

CHEMISCH-TECHNISCHE
UNTERSUCHUNGSMETHODEN
DER GROSS-INDUSTRIE, DER
VERSUCHSSTATIONEN UND
HANDELSLABORATORIEN

Herausgegeben
von

DR. FRIEDRICH BÖCKMANN

 Springer

Chemisch-technische
Untersuchungsmethoden

der

Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien.

Unter Mitwirkung

von

C. Balling, M. Barth, Th. Beckert, R. Benedikt, C. Bischof, E. Büchner, C. Councier,
C. v. Eckenbrecher, A. Ehrenberg, A. Frank, O. Guttman, W. Herzberg, P. Jeserich, C. Kretzschmar,
O. Mertens, A. Morgen, R. Nietzki, A. Pfeiffer, B. Philips, E. Ritsert, E. Scheele, H. Seger,
F. Simand, K. Stammer, A. Stutzer, R. Weber, A. Ziegler

herausgegeben

von

Dr. Friedrich Böckmann,

Chemiker der Deutschen Solvay-Werke in Saaralben.

Erster Band.

Mit 122 in den Text gedruckten Abbildungen.

Dritte vermehrte und umgearbeitete Auflage.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1893.

ISBN 978-3-662-37499-3 ISBN 978-3-662-38266-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-38266-0
Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1893

Vorwort zur dritten Auflage.

Da die „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ in den Laboratorien der Hochschulen nicht weniger beliebt geworden sind als in den analytischen Arbeitsstätten der Fabriken, Handelslaboratorien und Versuchs-Stationen, so lag dem Herausgeber die erhöhte Verpflichtung ob, diesem doppelten Gebrauchszwecke des Werkes thunlichst gerecht zu werden. Ohne seine praktische Brauchbarkeit irgendwie einzubüssen, musste das Buch noch mehr als in den früheren Auflagen auch auf die Bedürfnisse des Unterrichtes Rücksicht nehmen.

Das Princip, welches den Herausgeber hierbei geleitet hat, lässt sich in den Worten zusammenfassen: „Die einseitige Beschreibung der analytischen Methoden ohne gleichzeitige erläuternde technische und theoretische Bemerkungen gleicht einem todtten Körper, der eben erst durch solche orientirende Hinweise Leben und Sprache erhält“. Und zwar gilt dies in gleicher Weise für den pädagogischen wie für den praktisch-technischen Gebrauchszweck eines derartigen Werkes.

Solche zur Orientirung über Fabrikation und Eigenschaften des betreffenden Productes dienenden allgemeinen Bemerkungen findet der Leser hauptsächlich in den der anorganischen chemischen Grossindustrie gewidmeten Abschnitten, aus denen wir hier als Beispiele anführen: Lunge's neue Theorie des Bleikammerprocesses (I, 245), die Constitution des Chlorkalkes (I, 464), Guttman's neue Condensations-Batterie für Salpetersäure-Fabrikation (I, 331), der Chance-Claus-Process (I, 368), der Weldon-Process (I, 449), Deacon-Hurter's Verfahren (I, 453), das Verfahren von de Wilde-Reychler (I, 434), die Eigenschaften des Cementes (I, 689), die Grundzüge der Paraffin-fabrikation aus Braunkohle (I, 1011), die Definition von Generatorgas, Gichtgas, Wassergas, Mischgas (I, 797) etc.

„Zeit ist Geld!“ zumal auch für den praktisch thätigen Analytiker. Es bedeutet aber für letzteren einen beträchtlichen Zeitgewinn, wenn

er nicht bei jeder neuen Untersuchung eines seiner täglichen Berufsthätigkeit vielleicht etwas ferner liegenden Productes lange theoretische und technische Quellenstudien über dasselbe zu machen hat. Die erwähnten orientirenden Ueberblicke, die sorgfältig das Wesentliche vom Unwesentlichen sondern, ersparen ihm diese zeitraubenden Vorstudien.

Auch in anderer Hinsicht waren wir des Mottos „Zeit ist Geld!“ eingedenk. Zunächst bei Auswahl der analytischen Methoden, die stets auf ihre Zuverlässigkeit, Einfachheit und rasche Ausführung zugleich vor ihrer Aufnahme in das Werk geprüft wurden; sodann bei Eintheilung des ganzen Stoffes, die namentlich auf ein rasches Orientiren des Lesers bedacht war. Der erste Band enthält nunmehr im Wesentlichen ausser der allgemeinen Einleitung die anorganischen Producte mit den Hauptabtheilungen Säure- und Alkaliindustrie, Dünger, Keramik, Mörtelindustrie, chemische Technologie der Brennstoffe, Metallurgie, Beleuchtungsindustrie, Schmier- und Dichtungsmittel, sowie die hygienischen Untersuchungen. Im zweiten Bande finden sich im Wesentlichen die organischen Producte, und zwar: Farbenchemie, Kohlenhydrate und Gährungschemie, Fettindustrie, Cellulose- und Gerbstoffverwerthung, Nahrungsstoffe, medicinische und gerichtliche Chemie.

Endlich wurde jeder Zeitverlust beim Nachschlagen der zu analysirenden Producte in dem Werke durch ein möglichst zuverlässiges und rationelles Sachregister zu vermeiden gesucht. Dasselbe giebt beispielsweise für „Steinkohlengas“ (auf welches Wort übrigens auch entsprechende Citate unter „Leuchtgas“ und „Gas“ verweisen) die ihrerseits wieder alphabetisch geordneten Haupttheile seiner Fabrikation (Destillation, Gaswasser, Reinigungsmasse, Rohgas, Strassengas) an. Diese fünf Unterabtheilungen finden sich aber wieder ihrerseits unter den jeweiligen Buchstaben angegeben, und zwar ebenfalls mit alphabetisch geordneten Unterabtheilungs-Citaten.

Die Zahl der Mitarbeiter hat sich von 19 auf 27 erhöht. Eine grössere Zahl neuer Abschnitte wurde aufgenommen: Arzneimittel (einschliesslich Rohdroguen, Verbandstoffe, medicinischer Seifen und Desinfectionsmittel), Cellulose, diätetische Präparate, Eisenlegirungen, Harze und Lacke, Leder, Porzellan (Thonwaren), Rohmaterialien des Bieres, Thonerdeverbindungen, Tinte, Türkischrothöl, Wasserglas, Weinstein und Weinhefe.

Eine ganze Reihe analytischer Methoden erscheinen hier wiederum zum ersten Male als Originalartikel. Verschiedene neu aufgenommene Abschnitte dürften den betr. Industrien directen technischen Nutzen gewähren. Wir erinnern beispielsweise den Fachmann nur an die Capitel „Gerbstoff-Extracte“ und „Dégras“ im Abschnitte „Leder“.

Der zweite Band wurde vor dem ersten gedruckt, so dass eine selbständige Paginirung beider nothwendig war. Unserm alten und jedenfalls von den Lesern gebilligten Principe, die neue Auflage trotz bedeutend vermehrten Umfanges nicht in Form einzelner Lieferungen, sondern als fertiges Buch erscheinen zu lassen, sind wir auch dieses Mal treu geblieben.

Es sei dem Herausgeber gestattet, auch an dieser Stelle allen Denjenigen seinen aufrichtigen Dank zu sagen, welche ihm oder Mitarbeitern Auskunft und Beiträge geliefert haben. Insbesondere gilt sein Dank den Herren Dieterich, Hartmann, Merck, Schimmel, Trommsdorff, sowie Herrn Dr. Ehrenberg, welcher seine Erfahrungen in Prüfung der Reagentien mit grösster Liebenswürdigkeit den „Untersuchungs-Methoden“ zur Verfügung stellte.

Ein in Vorbereitung begriffener, für sich selbständiger und einzeln käuflicher dritter Band enthält als „Analytisches Hilfsbuch der chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden“ eine sorgfältige Auswahl von analytischen Hilfszahlen und Hülftabellen, von in den zwei ersten Bänden nicht beschriebenen wichtigeren analytischen Apparaten und von aus der Fachliteratur entnommenen, resp. mit Genehmigung der betr. Industriellen mitgetheilten Zusammenstellungen der chemischen Zusammensetzung von Industrieproducten.

Möge auch die neue Auflage in ihrer bedeutend umgeänderten und vergrösserten Gestalt sich die Gunst des chemischen Publikums erringen und bewahren!

Saaralben, im September 1892.

Fr. Böckmann.

Inhaltsverzeichniss des ersten Bandes.

Erster Theil:

	Seite
Die analytischen Operationen der chemischen Grossindustrie	1
Einleitung 1 — Die vereinfachenden Modificationen der chemisch-technischen Analyse 8 — Die Ausführung der Fabrikanalysen 22 — Die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren analytischen Apparate (speciell für Gasanalyse) 49 — Die Maassanalyse 107 — Die Prüfung der Messutensilien 176 — Die Prüfung der Reagentien 191.	

Zweiter Theil:

Die Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien sowie des gerichtlichen Chemikers . . .	219
Chemische Fabriken, Säureindustrie	221
I. Die Schwefelsäure	222
Schwefel 222 — Pyrite 226 — Kiesabbrände 239 — Röstgase 240 — Bleikammerbetrieb 245 — Nitrose 249 — Gay-Lussac-Gase 252 — Schwefelsäure 255.	
Rauchende Schwefelsäure und Anhydrid	277
II. Sulfat- und Salzsäurefabrikation.	284
Salzsoolen und Salinenbetrieb 284 — Kochsalz und Steinsalz 287 — Sulfat 298 — Salzsäure 300.	
III. Salpetersäure und Bisulfat	315
Chilisalpeter 315 — Salpetersäure 330 — Bisulfat 343.	
Alkaliindustrie	344
I. Die Darstellung der Soda.	344
Rohstoffe 344 — Sodaschmelzprocess 347 — Rohsodaschmelze 349 — Rohsodalauge 353 — Sodamutterlaugen 361 — Carbonisirte Laugen 362.	
II. Der Sodarückstand	363
III. Die Soda	379
Titer 381 — Analyse 385 — Krystallsoda 399 — Bicarbonat 400.	

	Seite
IV. Kaustische Soda	405
Kaustische Lauge 406 — Ausgesoggte Salze 408 — Bodensatz (bottoms) 409 — Kalkschlamm 409 — Aetznatron 410.	
V. Thonerde-Verbindungen	415
VI. Chlorkalk	427
Allgemeines 427 — Braunstein 440 — Weldon-Process 449 — Deacon-Hurter-Process 453 — Kalk 460 — Chlorkalk 462 — Anhang: Chlorsaures Kali 489.	
VII. Potasche	497
Chlorkalium 497 — Kalisulfat 502 — Potaschschmelzen 504 — Potaschlauge 505 — Potasche 506 — Schmelzrückstand 508 — Schlempekohle 509.	
VIII. Blutlaugensalz	510
IX. Kalisalpeter	525
Explosivstoffe	533
Anhang: Das Celluloid 542.	
Zündwaaren	545
Handelsdünger	565
Allgemeine Untersuchungsmethoden 566 — Spezielle Vorschriften 583.	
Thonanalyse	594
Thonwaaren	611
Anhang: Dachschiefer 630	
Glas	632
Die Mörtelindustrie	655
I. Kalkstein und Kalk	656
Kalkstein 656 — Kalk 667 — Kalkmörtel 670 — Kalkmilch 674 — Kalchrückstand 676.	
II. Wassermörtel	679
Die hydraulischen Zuschläge (Puzzolanen) 680 — Hydraulischer Kalk 682 — Portlandcement 683.	
III. Gyps	736
IV. Wasserglas	739
Anhang: Künstliche Steine 742.	
Brennmaterialien	746
Anhang: Hüttenrauch 776.	
Technische Gasanalyse	781
Allgemeines 781 — Einige wichtigere Apparate und Verfahren 804.	
Eisen	823
Erze (Zuschläge, Schlacken) 823 — Eisen 851.	
Eisenlegirungen	866
Die übrigen Metalle	888
Steinkohlengas	925
Destillation 926 — Rohgas 930 — Reinigungsmasse 941 — Gaswasser 956 — Strassengas 960.	

	Seite
Petroleum	980
Anhang: Asphalt 986.	
Kerzenfabrikation	988
Stearinkerzen 988 — Wachskerzen 997 — Ceresinkerzen 999 — Paraffinkerzen 1001.	
Glycerin	1003
Paraffin- und Mineralölindustrie	1011
Schmier- und Dichtungsmittel	1024
A. Schmiermittel	1024
B. Dichtungsmittel	1033
Kautschuk 1033 — Kautschuk-Ersatzmittel 1049 — Asbest 1053 — Harze 1056.	
Bodenanalyse	1063
Luft	1084
Wasser	1104
Bacteriologische Prüfung des Wassers	1116
Einiges über technische Wasser- und Abwasser-Prüfung	1139
Nachträge	1142



Druckfehler.

Bd. II, S. 698 Zeile 24 von unten lies „Bacillus pyocyaneus“ statt „Bacillus pyoryanus“.



Mitarbeiter-Verzeichniss.

- C. Balling**, Professor an der Bergakademie zu Pribram. (Die übrigen Metalle ausser Eisen.)
- Dr. M. Barth**, Vorsteher der Kaiserl. landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Rufach. (Wein.)
- Th. Beckert**, Hütteningenieur und Direktor der rhein.-westf. Hüttenschule zu Duisburg a. Rh. (Eisen.)
- Dr. R. Benedikt**, Professor an der technischen Hochschule in Wien. (Seife, Fette, Türkischrothöl, Kerzen, Glycerin, Schmiermittel.)
- Dr. C. Bischof** in Wiesbaden. (Thon.)
- Dr. E. Büchner**, Ultramarinfabrikant in Pfungstadt. (Ultramarin.)
- Dr. C. Counciler**, Professor der Chemie an der Forstakademie in Münden. (Gerbstoffe.)
- Dr. C. v. Eckenbrecher**, Vorsteher der deutschen Kartoffel-Cultur-Station in Berlin. (Stärke.)
- Dr. A. Ehrenberg**, Chemiker in Erfurt. (Beiträge zur Prüfung der Reagentien.)
- Dr. A. Frank**, consultirender Chemiker und Civil-Ingenieur, Charlottenburg. (Cellulose.)
- O. Guttman**, technischer Aufsichtsrath der National Explosives Company lim., London. (Explosivstoffe.)
- W. Herzberg**, Vorsteher der Abtheilung für Papierprüfung an der Königl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin. (Papier.)
- Dr. P. Jeserich**, Gerichts-Chemiker in Berlin. (Harn- und gerichtlich-chemische Untersuchungen.)
- C. Kretschmar**, ehemaliger Chemiker der Potasche- und Salpeterfabrik von Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln, jetzt Chemiker der Farbwerke in Höchst a. M. (Potasche und Salpeter.)
- Dr. O. Mertens**, technischer Chemiker in Kassel. (Wasser, Bier, Branntwein, Liköre, Essig und Nahrungsmittel.)
- Dr. A. Morgen**, I. Assistent am Märcker'schen Laboratorium in Halle a. S. (Spiritus und Bodenanalyse.)
- Dr. R. Nietzki**, Professor an der Universität Basel. (Theerfarben.)
- Dr. A. Pfeiffer**, Regierungs- und Medicinal-Rath in Wiesbaden. (Bacteriologische Untersuchung des Wassers.)
- Dr. B. Philips**, Fabrikant in Durlach. (Weinstein und Weinhefe.)
- Dr. E. Ritsert**, Chemiker in Frankfurt a. M. (Arzneimittel.)

- Dr. E. Scheele**, technischer Direktor der Anglo-Continentalen Guano-Werke in Emmerich. (Handelsdünger.)
- Dr. H. Seger**, Professor, Vorsteher der chem.-techn. Versuchsanstalt bei der Kgl. Porzellan-Manufaktur Berlin. (Thonwaaren.)
- F. Simand**, Adjunct der K. K. Versuchsstation für Lederindustrie in Wien. (Leder.)
- Dr. K. Stammer** in Braunschweig. (Zucker.)
- Dr. A. Stutzer**, Professor, Vorsteher der agricultur-chemischen Versuchsstation in Bonn. (Futterstoffe.)
- Dr. R. Weber**, Professor, Berlin. (Glas.)
- A. Ziegler**, Chemiker des eisentechnischen Etablissements von Skoda in Pilsen. (Eisenlegirungen.)
-

Verzeichniss

der in diesem Werke häufiger erwähnten Zeitschriften
und deren Abkürzungen.

<i>Ann.</i>	Liebig's Annalen der Chemie.
<i>Apoth. Z.</i>	Apotheker-Zeitung.
<i>Arch. Pharm.</i>	Archiv der Pharmacie.
<i>Ber.</i>	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
<i>Ber. chem. Ind. Oesterr.</i>	Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.
<i>Bg. u. H. Z.</i>	Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
<i>C. r.</i>	Comptes-rendus de l'académie des sciences.
<i>Chem. CBl.</i>	Chemisches Centralblatt.
<i>Chem. Ind.</i>	Die Chemische Industrie.
<i>J. Soc. Chem. Ind.</i>	Journal of the Society of Chemical Industry.
<i>Chem. N.</i>	Chemical News.
<i>Chem. Soc. Journ.</i>	Journal of the Chemical Society.
<i>Chem. Z.</i>	Chemiker-Zeitung.
<i>Dingl.</i>	Dingler's Polytechnisches Journal.
<i>D. Zuckerind.</i>	Die Deutsche Zuckerindustrie.
<i>Ind. Bl.</i>	Industrie-Blätter.
<i>J. Gasbel.</i>	Schilling's Journal für Gasbeleuchtung.
<i>J. pr. Ch.</i>	Journal für praktische Chemie.
<i>Landw. Vers. Stat.</i>	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
<i>N. Z. Rübenz.</i>	Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.
<i>Pharm. Centr.</i>	Pharmaceutische Centralhalle.
<i>St. u. E.</i>	Stahl und Eisen.
<i>Thonind. Z.</i>	Thonindustrie-Zeitung.
<i>Z. angew. Ch.</i>	Zeitschrift für angewandte Chemie.
<i>Z. phys. Chem.</i>	Zeitschrift für physiologische Chemie.
<i>Z. Spiritusind.</i>	Zeitschrift für Spiritusindustrie.
<i>Z. V. d. Ing.</i>	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
<i>Z. Zuckerind.</i>	Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches (Stammer).
<i>Z. anal. Ch.</i>	Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie.

Chemisch-technische
Untersuchungsmethoden

der

Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien.

Unter Mitwirkung

von

C. Balling, M. Barth, Th. Beckert, R. Benedikt, C. Bischof, E. Büchner, C. Councier,
C. v. Eckenbrecher, A. Ehrenberg, A. Frank, O. Guttman, W. Herzberg, P. Jeserich, C. Kretschmar,
O. Mertens, A. Morgen, R. Nietzki, A. Pfeiffer, B. Philips, E. Ritsert, E. Scheele, H. Seger,
F. Simand, K. Stammer, A. Stutzer, R. Weber, A. Ziegler

herausgegeben

von

Dr. Friedrich Böckmann,

Chemiker der Deutschen Solvay-Werke in Saaralben.

Zweiter Band.

Mit 72 in den Text gedruckten Abbildungen.

Dritte vermehrte und umgearbeitete Auflage.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1893.

Inhaltsverzeichnis des zweiten Bandes.

	Seite
Die Destillation des Steinkohlentheers	1
Allgemeine Grundzüge der Destillation 1 — Analytische Controle 9.	
Theerfarben	28
Erste Abtheilung. Rohproducte und Halbfabrikate. A. Rohproducte aus dem Steinkohlentheer 28 — B. Sonstige Roh- producte 63.	
Zweite Abtheilung. Die Farbstoffe. Allgemeines 82. A. Farbstoffe, welche sich von organischen Basen ableiten 87 — B. Azofarbstoffe 104 — C. Phtaleine 115 — D. Nitrokörper 118 — E. Rosolsäure 120 — F. Anthracenfarbstoffe 121 — G. Ver- einzelt dastehende Farbstoffe 127 — Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen 129 — Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe 139.	
Ultramarin	142
Prüfung der Rohmaterialien 143 — Controle des Betriebes 147 — Prüfung des fertigen Ultramarins 150 — Ultramarin-Analyse 152.	
Die wichtigeren Mineral- und organischen Nicht-Theer-Farbstoffe . . .	155
Blaue Farben 155 — Gelbe Farben 187 — Grüne Farben 194 — Rothe Farben 197 — Braune Farben 207 — Schwarze Farben 207 — Weisse Farben 208 — Bronzefarben 213.	
Prüfung der Gespinnstfasern	215
I. Die bei der Prüfung derselben angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen 215 — II. Chemische Prüfung der Gespinnstfasern 218 — III. Mikroskopische Prüfung 224.	
Zucker und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation	226
Allgemeine Bestimmungsmethoden 226 — Untersuchung der Rohstoffe und Fabrikproducte 257.	
Bier	301
Rohmaterialien 301 — Bier 314.	
Wein	327
Analytische Methoden 328 — Beurtheilung der Weine 359.	
Weinstein und Weinhefe	366
Stärke	373
Rohmaterial 373 — Stärke 382.	

	Seite
Spiritus	390
Bestimmung der Zuckerarten und des Stärkemehls 391 — Rohmaterialien 398 — Malzbereitung 404 — Maische und Hefe 407 — Spiritus 420 — Schlämpe 432 — Alkoholometrische Tabellen 432.	
Branntweine, Liköre, Essig	439
Fette	447
Rohmaterialien 447 — Vorbereitende Bestimmungen 448 — Allgemeine Bestimmungsmethoden 449 — Flüssige Fette 459 — Feste Fette und Wachsarten 471.	
Türkischrothöl	478
Seife	481
Cellulosefabrikation	488
Papier	496
Tinte	506
Gerbsäurehaltige Pflanzenstoffe	517
Leder	534
Hülsstoffe der Gerberei 534 — Leder 554.	
Futterstoffe	561
Samen, Früchte, gewerbl. Producte und Abfälle 561 — Grün- futter, Heu, Stroh und Spreu 580 — Wurzeln und Knollen 581 — Sauerfutter, Schlempe, Träber 585.	
Nahrungsmittel	588
Milch 588 — Condensirte Milch 604 — Butter 606 — Schweine- schmalz 609 — Käse 612 — Mehl 613 — Brot und Conditorei- waaren 618 — Zucker, Fruchtsäfte und Honig 621 — Fleisch und Fleischwaaren 626 — Kaffee 628 — Thee 632 — Cacao und Chokolade 635 — Gewürze 638.	
Diätetische Präparate	644
Pepton, Fleischextract etc. 644 — Kindermehle, Leguminosen- mehle etc. 648.	
Arznei-Mittel	653
Anorganische Arzneimittel 654 — organische Arzneimittel 658 — Werthbestimmung von Rohdrogen 692 — Medicinische Seifen 695 — Verbandstoffe 698 — Desinfectionsmittel 702.	
Harnanalyse	707
Gerichtlich-chemische Untersuchung	719
Allgemeines 719 — Säuren 731 — Alkalien 734 — Phosphor 736 — Blausäure und Cyankalium 739 — Mineralische Gifte 740 — Alkaloide 755 — Blutnachweis 767 — Haare 770 — Samen- flecken 774.	

Erster Theil,

enthaltend

die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen analytischen
Operationen, Apparate und Lösungen.

Von

Dr. Fr. Böckmann.

Die analytischen Operationen der chemischen Grossindustrie.

I. Einleitung.

Vom analytischen Arbeiten des Praktikers überhaupt.

In der heutigen Zeit, wo für die meisten wichtigeren analytischen Bestimmungen eine Unzahl Methoden existiren, hat man sich um so mehr der goldenen Worte von Berzelius zu erinnern, dass da, wo mehrere gute Methoden für ein und dieselbe Bestimmung vorhanden sind, unter allen Umständen der einfachsten der Vorzug zu geben sei. Dieses Princip ist in dem vorliegenden Werke durchgängig festgehalten worden.

Worin liegt die Stärke eines guten Analytikers? Etwa darin, dass er jede einmal publicirte analytische Methode auswendig weiss oder dass er die Fähigkeit besitzt, eine solche Methode, auch wenn sie ihm vorher total unbekannt war, nach einmaliger Lectüre ihrer Beschreibung gewandt anzuwenden? Ganz unzweifelhaft in letzterer, nicht in ersterer Fähigkeit! Es ist — dies kann nicht genug betont werden — durchaus nicht nöthig, ja heutzutage einfach unmöglich, dass ein Analytiker jede analytische Methode in allen ihren Details, zumal was specielle Volumen- und Gewichtsverhältnisse betrifft, auswendig kennt. Hierfür gerade haben wir Bücher, wie das vorliegende, welche die aus praktischer, oft langjähriger Erfahrung sich ergebenden besten Modificationen der Untersuchung eines bestimmten Productes uns lehren.

Die heutige Vervollkommnung der analytischen Methoden im Verein mit dem in letzter Zeit in der ganzen Industrie unendlich verschärften Concurrenz-Kampf ist auf die Entwicklung und den inneren Ausbau der sogen. „technischen Analyse“ von grösstem Einfluss gewesen. Die Anforderungen, welche man gegenwärtig an die Intensität und die Exactheit der analytischen Controle in Fabriken stellt, sind bei weitem höhere als vor wenigen Jahren. In gleichem Maasse ist die Bedeutung des Fabrikanalytikers gewachsen. Immer mehr wird Studium und praktische Ausübung der technischen Analyse zu einem Lebensberuf, nicht nur zu einer vorübergehenden Anfangsbeschäftigung des späteren Betriebsführers.

Von dem Wesen der technischen Analyse.

Die technische Analyse unterscheidet sich sowohl in ihren Zwecken als auch in ihren Mitteln von der rein wissenschaftlichen Analyse.

Bei letzterer wird das zu erreichende Ziel in allen Fällen die möglichst genaue Bestimmung der einzelnen oder einzelner Bestandtheile einer Substanz sein. Zur Erreichung dieses Zieles darf nöthigenfalls ein mühsamer Weg nicht gescheut werden. Der rein wissenschaftliche Analytiker darf deshalb eine rasch ausführbare analytische Methode nur dann wählen, wenn sie absolut genaue Resultate giebt.

Im Gegensatze hierzu hat sich der technische Chemiker bei Ausführung seiner Fabrikanalysen stets zuerst die Frage vorzulegen, welcher Grad der Genauigkeit erreicht werden soll, und hat hiernach seine analytische Methode zu wählen. Sehr oft — wie beim Bezuge werthvoller Rohmaterialien oder beim Versande der fertigen Fabrikationsproducte — verlangt es das pecuniäre Interesse gebieterisch, dass man möglichst genau die maassgebenden Bestandtheile der betreffenden Materialien bestimme. In vielen anderen Fällen — und dies gilt namentlich von der täglichen maassanalytischen Controle des Betriebes — kommt es weniger auf haarscharfe analytische Methoden als auf die Möglichkeit an, in äusserst kurzer Zeit und mit einfachsten Mitteln die periodisch wiederkehrenden analytischen Prüfungen vornehmen zu können. 100 solcher einfacher Prüfungen während eines Tages nützen dem Betriebe selbstverständlich unendlich mehr, als ein halbes Dutzend in der gleichen Zeit ausgeführter haarscharfer Analysen desselben Productes.

Trotzdem sind diese täglichen maassanalytischen Betriebsanalysen — die eigentliche Grundlage der analytischen Controle chemischer Fabriken — von einer höchst respectablen Genauigkeit, wenn auch natürlich von einer absoluten Genauigkeit keine Rede sein kann. Die ausserordentliche Uebung, welche die mit der Ausführung der Betriebsanalysen beauftragten jungen Arbeiter¹⁾ durch die stündliche Wiederholung ein und derselben Operation erlangen, gleicht zu einem sehr grossen Theile die geringen Fehlerquellen der Methode aus. Jedenfalls erhält der Fabrikant mit diesen Dutzenden täglicher analytischer Prüfungen ein durchaus vergleichbares Zahlenmaterial, da alle Prüfungen genau auf dieselbe Weise angestellt werden.

Nicht selten kann indessen der technische Chemiker bei Ausführung seiner analytischen Prüfungen noch einige Schritte weiter gehen und sich

¹⁾ Die maassanalytische Controle des Betriebes ruht zum grössten Theil in den Händen angelernter intelligenter Arbeiter. — Der Billigkeit halber verwendet man meist jugendliche Arbeiter von 16—20 Jahren.

mit ganz annähernden Proben begnügen, vorausgesetzt, dass auch hier ein für allemal genau auf dieselbe Weise verfahren wird, wodurch allein vergleichbare (d. h. also zu verwerthende) Resultate gewonnen werden können.

Wesen und Zweck solcher in Fabriken gebräuchlichen analytischen Prüfungen von nur ganz annähernder Genauigkeit wird aus beiden folgenden Beispielen hervorgehen.

Chemische Fabriken, welche Salzsäure fabriciren und an andere Fabriken liefern, haben mit letzteren oft die Uebereinkunft getroffen, dass der Gehalt der Salzsäure an Schwefelsäure eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf. Zu diesem Zwecke stets eine quantitative Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure zu machen, wäre für Verkäufer und Käufer gleich umständlich. Man trifft deshalb die Vereinbarung, dass ein gewisses Volumen der Salzsäure mit Wasser und einem gewissen Volumen Chlorbariumlösung von gewisser Concentration versetzt wird und dass das Filtrat hiervon durch Zusatz von Schwefelsäure noch getrübt werden muss — eine zwar an und für sich rohe, aber ihren Zweck bei exacter Ausführung erfüllende Methode.

In wohlgeleiteten Schwefelsäurefabriken ermittelt man etwa zweimal täglich den Gehalt der Kammersäure (und zwar sowohl der Bodensäure, als der Tropfsäure) an Salpetergasen. Bei einem System von vier Kammern giebt dies 16 Prüfungen pro Tag. Man führt dieselben einfach in der Weise aus, dass man etwas von der Säure in ein Probirrohr giesst, etwas conc. Eisenvitriollösung hinzufügt und die Farbe des entstehenden Ringes beobachtet. Ein gelblicher Ring deutet auf geringe Spuren, ein dunklerer Ring auf grössere Mengen, eine tief schwarzbraune Färbung auf sehr grosse Mengen Salpetergase. Ein geübter Blick erkennt an diesen drei Färbungsarten und ihren in einander übergehenden Abstufungen sehr leicht den annähernden Gehalt der Kammersäure an Salpetergasen.

Stets aber, mag es sich nun auch um eine Analyse von nur relativer Genauigkeit handeln, muss dieselbe mit der vollen Gewissenhaftigkeit des rein wissenschaftlichen Chemikers ausgeführt werden. Schmierer und Sudeln hat in Fabriklaboratorien ebenso wenig ein Heimathsrecht als in den wissenschaftlichen Laboratorien.

Den Prüfungen von mittlerer oder ganz annähernder Genauigkeit stehen nun zahlreiche Fälle gegenüber, wo genaueste Ausführung der Analyse unbedingt geboten ist. Es ist dies namentlich dann der Fall, wenn werthvollere Rohmaterialien oder Endproducte auf ihren maassgebenden Gehalt oder wenn gekaufte oder verkaufte Producte auf einen garantirten Maximal- oder Minimalgehalt untersucht werden. So wird der Chlornatriumgehalt des Salzes in den Sodafabriken auf's Genaueste bestimmt und muss zu diesem Zwecke sowohl die Entnahme der Durchschnittsprobe als die titrimetrische (resp. gewichtsanalytische) Bestimmung

so gewissenhaft als möglich vorgenommen werden. So wird in den Zuckerfabriken der Procentgehalt des Rübensaftes an Rohrzucker, in den Hüttenwerken der Gehalt des Eisenerzes an Eisen und des Eisens an Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel etc., in den Düngerfabriken der Gehalt des Guanos oder des Phosphates an Phosphorsäure, des künstlichen Düngers an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali, in den Sodafabriken der Titer der calcinirten Soda mit einer Schärfe bestimmt, welche von den Handels- und wissenschaftlichen Laboratorien nicht übertroffen wird. Im Gegentheil, bei (dritten) Schiedsanalysen zeigt es sich oft, dass die Analyse des Fabrikchemikers die genauere war.

Letzterer hat ja auch den grossen Vortheil, dass er in seinen Analysen durch tägliche Uebung vollkommene Gewandtheit erlangt. Hierzu kömmt, dass seine Laboratoriumseinrichtung ganz speciell auf die Vornahme dieser Analysen Rücksicht nimmt, so dass mit der Zeit erlangte grosse Gewandtheit und tadellose Beschaffenheit der zur Analyse nöthigen Apparate und Utensilien sich vereinigen, um die Bestimmung zu einer höchst genauen werden zu lassen.

Nicht minder scharf muss sehr häufig von Verkäufer und Käufer der Procentgehalt an solchen Nebenbestandtheilen, welche einen schädlichen Einfluss bei der Verwendung der betreffenden Substanz ausüben, ermittelt werden. Man hat hier nicht selten garantirte Maximalgehalte. So werden gewisse Producte mit einem garantirten Maximalgehalt von 0,5 Proc. in Wasser Unlöslichem, oder von 2 Proc. freier Säure oder 0,5 Proc. Kochsalz verkauft. Umgekehrt garantirt man beispielsweise bei 98er Soda mindestens einen Titer von 98 Proc., bei 96er Soda einen solchen von mindestens 96 Proc. Es ist klar, dass die Ermittlung solcher garantirten Procente völlig genau erfolgen muss, denn hat eine 98er Soda beispielsweise nur 97,8 Proc., so wird der Empfänger nicht verfehlen, auf den ungenügenden Titer aufmerksam zu machen und einen entsprechenden Preisabzug zu verlangen. Dasselbe ist natürlich der Fall, wenn ein garantirter Maximalgehalt von beispielsweise 0,5 Proc. um 0,1 Proc. überschritten wird.

Es sei uns gestattet, an dieser Stelle über Control-Analysen einige Worte zu sagen. Bei den Uebungs-Analysen der Hochschulen wie bei den rein wissenschaftlichen oder in sonstiger Beziehung besonders wichtigen (z. B. gerichtlich-chemischen) Analysen ist es feststehender Grundsatz, sich von der absoluten Richtigkeit der erhaltenen Resultate möglichst durch eine Wiederholung der Analyse zu überzeugen. Dieses Princip erkennt auch der technische Chemiker an, sofern es sich um analytische Bestimmungen besonders delikater Art oder um die Gehaltsermittlung solcher Materialien handelt, welche an und für sich einen höheren pecuniären Werth repräsentiren oder von welchen gemäss Vereinbarung mit Versuchstationen, Handelslaboratorien etc. gleichzeitig Control-Analysen durch

letztere Untersuchungsanstalten ausgeführt werden. In allen anderen Fällen dagegen ist es im technischen Grossbetriebe unnöthig, ja einfach unmöglich, am Princip der Control-Analysen durchweg festzuhalten.

Ein bekannter chemischer Technologe pflegte mir und meinen Studien-genossen über diesen Punkt sehr treffend zu sagen: „Weshalb in chemischen Fabriken eine zweite Control-Analyse machen, wenn ich die betreffende Bestimmung gewissenhaft, mit allen nöthigen Cautelen ausgeführt habe, wenn mir die hierbei angewandten analytischen Methoden durch jahrelange tägliche Uebung vollkommen geläufig sind und wenn ich an dem Stimmen der addirten gefundenen Einzelbestandtheile auf 100 Proc. (resp. bei Wasser- und sonstigen Flüssigkeitsanalysen an der Uebereinstimmung des Gesamt-Trockenrückstandes mit der addirten Summe der nicht flüchtigen Einzelbestandtheile) eine derartige Controle ja an und für sich schon habe?“ Dieser Standpunkt wird durchaus von der Technik getheilt. Ja wir behaupten geradezu, dass ein Techniker seine Dutzende täglicher analytischer Bestimmungen für den Betrieb und eigenen Gebrauch der Fabrik ohne Control-Analysen in den meisten Fällen genauer machen wird als mit solchen, weil einmal die Last der Arbeit hierdurch auf die Hälfte reducirt, also die Genauigkeit störende, allzu grosse Eile in der Arbeit vermieden wird, und zum anderen, weil er sich im Falle des Misslingens einer Analyse nicht durch die Parallelbestimmung gesichert weiss, was ihn zu erhöhter Aufmerksamkeit und Sorgfalt zwingt.

Wir sagten zu Beginn der Einleitung, dass die technische Analyse in ihren Zwecken und Mitteln sich von der rein wissenschaftlichen Analyse nicht unwesentlich unterscheide. Die bei Ausführung einer technischen Analyse in Betracht kommenden Zwecke sind im Vorhergehenden bereits besprochen. Es erübrigt uns nun noch, im folgenden Abschnitte die Mittel kennen zu lernen, deren sich die technische Analyse bedient, um — unbeschadet der Genauigkeit — möglichst rasch zum Ziele zu kommen.

Natürlich liegt uns Nichts ferner, als dieses „abgekürzte“ analytische Arbeiten den Unterrichtslaboratorien der Hochschulen einverleibt zu wünschen. Der Lehrer, welcher dies versucht, ist gewiss kein Pädagog. Es soll vielmehr der Schüler sich streng an den rein wissenschaftlichen, wenn auch oft etwas mühsamen und langsamen Gang der quantitativen Analyse mit allen ihren traditionellen Cautelen halten. Denn nur hierdurch wird er exact zu analysiren lernen. Erst derjenige, welcher die quantitative Analyse vollkommen beherrscht, wird sich ohne Gefahr für seine analytische Tüchtigkeit dieser Abkürzungen bedienen können und sich hierbei, wenn er ehrlich ist, gestehen, dass die quantitative Analyse viele Cautelen entbehren kann, ohne an Genauigkeit eine für den bestimmten praktischen Zweck nennenswerthe Einbusse zu erleiden.

Jedenfalls steht soviel absolut fest, dass jeder stark beschäftigte Analytiker, sei er nun in der chemischen Grossindustrie, in Handelslaboratorien oder chemischen Versuchsstationen beschäftigt, durch die Macht der Verhältnisse darauf angewiesen ist, gewisse vereinfachende Modificationen bei Ausführung seiner Analysen eintreten zu lassen.

II. Die vereinfachenden Modificationen der chemischen Analyse.

A. Qualitative Analyse.

Die richtige und gewandte Ausführung einer qualitativen Analyse ist der Prüfstein eines tüchtigen Analytikers.

Bei den in chemischen Fabriken, Handelslaboratorien u. s. w. vorkommenden qualitativen Analysen handelt es sich in erster Linie darum, möglichst Zeit zu sparen, denn fast stets wird der qualitativen Analyse eine quantitative folgen. Da aber das Resultat letzterer möglichst rasch dem Dirigenten der Fabrik, resp. dem Auftraggeber¹⁾ mitgetheilt werden muss, so sieht man ein, dass nicht viel Zeit mit der qualitativen Prüfung verloren gehen darf.

Desshalb muss vor allen Dingen der die qualitative Analyse Ausführende in derselben so weit geübt sein, dass er ohne Schaden für die Exactheit der Resultate in den meisten Fällen den bekannten systematischen Gang verlassen und einen kürzeren Weg einschlagen kann.

Der von der Hochschule in die Fabriklaboratorien Eintretende hat meistens viel zu wenig Uebung in der qualitativen Analyse, wie in der Analyse überhaupt. Dies ist die oft gehörte Klage der Fabrikanten und der Dirigenten der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. Der Hauptfehler des jungen Chemikers ist, dass er bei Ausführung der qualitativen Analyse zu sehr an seinem systematischen Gang hängt, d. h. zu sehr nach irgend einer Schablone arbeitet und zu wenig selbstthätig denkt. Ihm schwebt stets die bunt gemischte Flasche des Unterrichtslaboratoriums vor, in der 20 Elemente friedlich nebeneinander gelagert sind, und er beginnt deshalb womöglich mit eingehenden Löthrohrprüfungen, während ein geübter Analytiker die ganze Analyse in wenigen Minuten beendet hat.

In der Technik hat man solche eingehenden qualitativen Prüfungen nur selten nöthig. Man weiss in der Regel, um welche Stoffe es sich etwa

¹⁾ Für den Handelschemiker und Agriculturchemiker ist eine pünktliche und rasche Ausführung der anvertrauten Analysen ebenso nutzbringend und empfehlenswerth, als für den Fabrikchemiker. Hier wie überall ist derjenige, der pünktlich und rasch liefert, am liebsten gesehen.

handeln kann. Natürlich sind hierzu Kenntnisse der chemischen Technologie und der chemisch-technischen Analyse erforderlich.

Die in Fabriken der Theerfarben- und pharmaceutischen Präparatenbranche, sowie bei Lebensmitteluntersuchungen vorkommenden qualitativen Analysen haben das Eigenartige, dass hier im Gegensatze zu den meisten übrigen qualitativen Prüfungen des praktischen Analytikers die organische Analyse eine Hauptbedeutung hat. Es sind dies theilweise Prüfungen, welche die ganze Geschicklichkeit eines erfahrenen Analytikers in Anspruch nehmen.

Man mache es sich zum unabänderlichen Grundsätze, nicht eher zur quantitativen Analyse zu schreiten, als die qualitative Zusammensetzung der Substanz zweifellos feststeht. Eigentlich versteht sich dies von selbst, allein nicht selten wird aus Abneigung gegen qualitative Prüfungen oder aus Mangel an Gewissenhaftigkeit und aus Ungeduld gegen diesen Grundsatz gefehlt. Man verlässt sich darauf, dass aller Voraussicht nach diese und jene Bestandtheile nur vorhanden sind, bis man bei Zusammenstellung der Analysenresultate zu seiner Bestürzung sieht, dass vielleicht 10 bis 20 Proc. noch an 100 fehlen.

B. Quantitative Analyse¹⁾.

1. Das Pulvern der Substanz.

Die zu untersuchende Substanz wird in Form eines genügend feinen Pulvers abgewogen. Der Grad der Feinheit richtet sich ganz nach der Natur der Substanz und nach den in ihr zu bestimmenden Bestandtheilen. Soll z. B. Wasser bestimmt werden, so ist ein äusserst feines Pulvern zu verwerfen, weil dies nicht möglich ist, ohne dass die Substanz sich in ihrem Wassergehalte nach der positiven oder negativen Seite ändert. Man muss sich desshalb bei Wasserbestimmungen sehr oft darauf beschränken, die Substanz in Form eines groben Pulvers, aber in ziemlich grosser Menge anzuwenden.

Ein äusserst feines Pulvern (und oft auch Beuteln) ist namentlich bei einer grossen Anzahl von Silicaten und schwefelhaltigen Erzen (Pyriten und dgl.) nothwendig.

In allen übrigen Fällen wird es meist genügen, die Substanz im Porzellanmörser, resp. wenn sie hierfür zu hart ist, in einem grossen Mörser aus Gusseisen oder Gussstahl mit Hülfe eines oder mehrerer Siebe (wobei selbstverständlich die ganze Menge der nach dem ersten Pulvern auf dem Siebe zurückbleibenden Substanz nach und nach durch das Sieb getrieben

¹⁾ Die Probenahme der Substanz ist in einem späteren besonderen Abschnitte besprochen.

werden muss) so fein zu pulvern, als es angeht. Es ist dies ein Geschäft, welches Sache der Laboratoriumsjungen ist und womit man bei der grossen Zahl zu bewältigender Analysen nicht unnöthig viel Zeit verlieren darf. Natürlich muss strengstens darauf gesehen werden, dass die gepulverte Masse recht tüchtig durcheinander gemischt wird, ehe man die Probe nimmt.

2. Das Abwägen der zu analysirenden Substanz.

Sehr oft dienen zum Abwägen in den Fabriklaboratorien kleine Handwagen von untenstehender Form. Dieselben haben messingene (zuweilen auch vernickelte) Balken und an Seidenschnüren befestigte Hornschalen. Am häufigsten benutzt man solche Handwagen, welche bei einer Balkenlänge von ca. $18\frac{1}{2}$ cm 20—30 g Belastung gut ertragen¹⁾. Für Abwägen grösserer Mengen hat man die weiter unten beschriebenen Tarir-

Fig. 1.



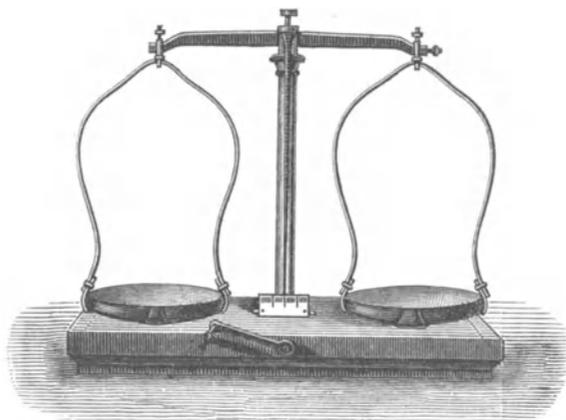
wagen, für kleinere Mengen (10 oder 5 g) dienen die einfacheren chemischen Wagen (siehe unten), für Mengen unter 5 g die feinen chemischen Wagen.

Beim Gebrauche dieser Handwagen fasst man sie oben an der Handhabe und hält sie so, dass die Seidenschnüre straff angezogen sind und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob dieselbe im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man letzteres durch kleine Papierstücke, Schrote, Tarirgranaten u. dgl. m. her. Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muss man sie auf einer einfachen chemischen Tarirwage abwägen. Denn zum Abwägen in Bechergläsern, Uhrgläsern u. s. w. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vortheil liegt gerade in der ausserordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen.

¹⁾ Man hat übrigens auch Handwagen bis zu 200 g Tragkraft.

Die zum Abwägen grösserer Substanzmengen dienenden Tarirwagen haben gewöhnlich entweder die in Fig. 2 oder die in Fig. 3 veranschaulichte Form, wobei natürlich grosse Mannigfaltigkeit hinsichtlich der äusseren Ausstattung herrschen kann. Erstere Wagen eignen sich am besten zum Abwägen von etwa 50—250 resp. 500 g, wiewohl man auch

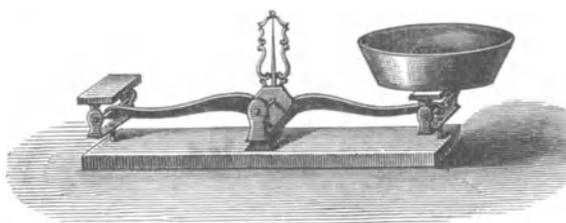
Fig. 2.



solche von 1 Kilo Tragkraft auf jeder Schale hat. Die Wagen von der in Fig. 3 dargestellten Form besitzen in der Regel eine Tragkraft von 3,5 oder 10 Kilo. Bei beiderlei Wagen genügt eine Empfindlichkeit von 0,1 g bei voller Belastung.

Die einfachere chemische Wage (Fig. 4) wird zum Abwägen von Substanzmengen, welche etwa zwischen 5 und 10 g liegen, benutzt. Ihre

Fig. 3.

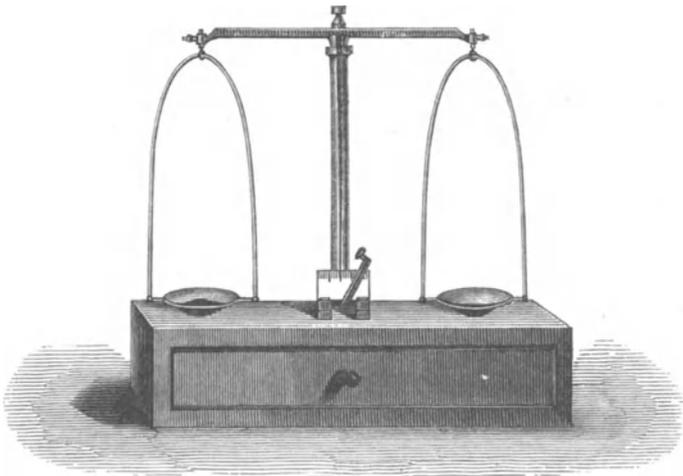


Tragkraft beträgt in der Regel höchstens 50 g und ihre Empfindlichkeit etwa 1 mg. Diese Wagen sind in den mit Schublade versehenen Mahagonikasten eingelassen und sind sehr oft mit verschliessbarem Glaskasten (analog den feinen chemischen Wagen) umgeben.

Einrichtung und Gebrauch der feinen chemischen Wagen sind jedem Chemiker bekannt.

Was nun die Anwendungsweise dieser in Fabriklaboratorien gebräuchlichen fünf Arten von Wagen betrifft, so dienen die Handwagen sowohl zu ganz rohen Abwägungen, als auch zu genauen analytischen Betriebsbestimmungen. In Düngerfabriken beispielsweise wägt man auf ihnen ganz allgemein die Superphosphate, Guano u. dgl. zur Bestimmung der wasserlöslichen oder Gesamthosphorsäure ab. Angenommen, man habe 20 g Superphosphat mit 17 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure auf einer solchen Handwage mit 0,1 g Empfindlichkeit abgewogen und hierbei den Maximalfehler von $\pm 0,1$ g gemacht, so entspricht dies, wenn man die Lösung der 20 g zu 1 l verdünnt und hiervon 20 ccm (= 0,4 g) der Analyse unterwirft, einem Fehler von 0,002 g bei der zur eigentlichen

Fig. 4.



Analyse verwendeten Substanz. In Procenten macht dies $\pm 0,5$ und auf Phosphorsäure umgerechnet $\pm 0,08$ Proc. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Maximalfehler von $\pm 0,1$ g bei sorgfältigem Abwägen niemals auch nur annähernd erreicht werden kann.

Die Tarirwagen, wie sie Fig. 2 zeigt, benutzt man zu quantitativen Analysen nur dann, wenn es sich um Bestimmungen von Bestandtheilen handelt, welche nicht viel mehr als 1 Proc. der betreffenden Substanz ausmachen, wobei man mindestens 20, höchstens 100 g abwägt. Ebenso oft bedient man sich dieser Art Wagen natürlich auch bei präparativen Operationen, welche ein genaues Abwägen der einzelnen Bestandtheile erfordern.

Die Fig. 3 veranschaulichte Tarirwage wird vorzugsweise zur Abwägung grosser Gewichtsmengen benutzt, bei denen es auf 1 g mehr oder weniger nicht ankommt. Indessen kann man diese Wagen, welche oft

recht empfindlich hergestellt werden, auch zu quantitativen Bestimmungen von der bei der vorhergehenden Wage beschriebenen Art verwenden.

Die einfacheren chemischen Wagen (Fig. 4) werden hauptsächlich von den Laboratoriumsjungen zur Abwägung der zu titirenden Substanzen benutzt.

Der Chemiker gebraucht für die genaueren Analysen die feine chemische Wage oder auch die Handwage, für Bestimmungen von 1—2 Proc. nicht überschreitenden Verunreinigungen unter Umständen eine gute Tarirwage. Letztere verwendet er auch zur Feuchtigkeitsermittlung von Kohlen, Koks, Salz u. s. w., sowie zu manchen ähnlichen Bestimmungen, wo durch Anwendung grosser Mengen (100—200 g) die Ungenauigkeit des Abwägens unschädlich gemacht wird.

Einerlei, welche Wage man benutzt, so ist ein möglichst rasches Abwiegen stets anzustreben. Denn wie sollten die nöthigen zahlreichen täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte?

Man hat deshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich möglichst nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser u. s. w., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im Voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für alle Mal mit dem Diamanten auf das betr. Glasgefäss resp. man bezeichnet die Gefässe mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch resp. auf einer neben der Wage liegenden Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefässen (z. B. von Platintiegeln oder den am meisten benutzten Uhr- oder Bechergläsern) auswendig. In den meisten Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Correction des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln.

Wägt man auf der einfacheren chemischen Wage (Fig. 4), (was also fast ausschliesslich Sache der Laboratoriumsjungen), so lässt man der Einfachheit halber alle Gewichte von weniger als 1 g weg¹⁾.

Man wägt 5 oder 10 g ab. Das Gefäss, in welchem die Substanz abgewogen wird, ist meist ein Uhrglas (für Substanzen, deren Glühverlust bestimmt werden soll, nimmt man das eiserne Schälchen, in welchem dieselbe später erhitzt wird). Das Uhrglas ist durch ein etwas leichteres Uhrglas, welches man mittelst Schrotkörner, Tarirgranaten u. dgl. genau in's Gleichgewicht bringt, auf der anderen Schale tarirt. Beide Uhrgläser

¹⁾ Nur in gewissen Fällen, wenn z. B. der Glühverlust einer Substanz bestimmt werden soll, haben sich auch die Laboratoriumsjungen der Decigramme (und der Centigramme) zu bedienen, um das Gewicht der geglühten Substanz festzustellen.

liegen ein für alle Mal auf den arretirten Schalen, das Gewichtsstück liegt daneben, so dass die Abwägung der Substanz unmittelbar beginnen kann.

Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten kleinen Hornlöffel. Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel u. s. w. nöthig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Uebung thut hierbei ausserordentlich viel und lässt das richtige Gewicht oft auf das erste Mal bis auf wenige Milligramme treffen.

Das Abwägen von genau 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g u. s. w. hat den Vortheil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Procente, so dass diese Methode nicht genug empfohlen werden kann und desshalb auch allgemein in den Fabriklaboratorien eingeführt ist.

Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas u. s. w. in das Zersetzungsgefäss vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Grösse eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäss.

3. Das Auflösen und Verdampfen.

Neben einem raschen Wägen, Filtriren und Trocknen kommt es hauptsächlich auf ein rasches Verdampfen der überschüssigen Lösungsflüssigkeit an.

Von der richtigen Wahl des Auflösungs- und Verdampfungsgefässes und der Auflösungsflüssigkeit hängt es in vielen Fällen ab, ob eine und dieselbe Analyse beispielsweise in 10 Stunden oder in der vielleicht doppelten oder dreifachen Zeit fertig wird. Bei den chemisch-technischen Analysen, deren grösster Theil einem augenblicklichen Bedürfniss entspricht, eine gerade schwebende Tagesfrage der Fabrikation lösen soll, ist es aber von grosser Wichtigkeit, dass man durch zweckmässiges Operiren die Analyse an demselben Tage womöglich ganz oder der Hauptsache nach beenden kann. Der Dirigent der Fabrik liebt es, die Morgens etwa nöthig gewordenen Extra-Analysen, wenn irgend möglich, schon Abends in Form eines detaillirten Bulletins (siehe später bei „Buchen der Analysenresultate“) zugestellt zu bekommen. Auch die regelmässigen täglichen und periodischen Bestimmungen wünscht der Dirigent möglichst prompt ausgeführt und eingetragen zu sehen.

Hieraus geht schon hervor, dass der Analytiker ernstlich darauf bedacht sein muss, die einzelnen Operationen der Analyse unbeschadet der Genauigkeit möglichst rasch auszuführen.

Man denke beispielsweise an eine Analyse einer durch Salzsäure zersetzbaren Verbindung (wie Kalkstein u. s. w.), wo man die überschüssige Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure verdampfen muss.

Der Chemiker der Hochschulen verfährt bei einer solchen Analyse in der Regel derart, dass er die Substanz mit Wasser in einer Porzellanschale anrührt, letztere mit einem Uhrglase bedeckt und nun allmählich mässig conc. Salzsäure hinzugiesst. Schliesslich wird das Uhrglas mit Wasser noch abgespritzt. Oder man löst im Becherglase auf, wobei man ebenfalls mit dem Uhrglas bedeckt hält, giesst die Lösung in eine Porzellanschale, wobei man Uhrglas und Becherglas mit Wasser nachwäscht. Hierauf wird in der Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft.

Dass diese Methode, welche für Unterrichtsanalysen und für wissenschaftliche Untersuchungen ihre volle Berechtigung hat, für ein Fabriklaboratorium viel zu zeitraubend ist, liegt auf der Hand. Man verfährt deshalb zweckmässig wie folgt:

1. Als Zersetzungsgefäss wendet man eine geräumige Porzellanschale, ein hohes Becherglas oder auch einen Erlenmeyer'schen Kolben an. Das Bedecken mit einem Uhrglas und das Abspritzen desselben ist alsdann nicht nöthig und in Folge dessen hat man auch das Wasser, mit welchem man das Uhrglas abspritzt, nicht zu verdampfen.

2. Die Zersetzungsflüssigkeiten (Salzsäure, Salpetersäure etc.) wendet man, wo es ohne Schaden für die Genauigkeit der Resultate angeht, stets in concentrirter Form und in möglichst geringem Ueberschuss an. Beide Cautelen beschleunigen ebenfalls das Verdampfen.

3. Das Verdampfen wird in dem Zersetzungsgefässe selbst und thunlichst auf stark kochendem Wasserbade (event. unter Anbringung eines grossen Trichters über der Schale zur Beschleunigung des Verdampfens), dem Sandbade oder auf der Asbestplatte vorgenommen, wobei man im letzteren Falle die Wärme natürlich nur so zu reguliren hat, dass das Glasgefäss nicht springt. Im Uebrigen kann man ziemlich stark erhitzen, wenn nur die Flüssigkeit ruhig, nicht allzurasch verdampft. Man kann die abdampfende Flüssigkeit sich vollkommen selbst überlassen und hat also dergestalt den grossen Vortheil, dass man beispielsweise vor 12 Uhr Mittags ein Dutzend Proben zum Verdampfen auf das Sandbad stellt und dieselben um 2 Uhr eingedampft und zur weiteren Bearbeitung fertig vorfindet.

4. Das Ausfällen und Stehenlassen des Niederschlages.

In diesem Punkte haben sich die in der Praxis arbeitenden Analytiker schon lange Zeit kleine Freiheiten erlaubt, welche jetzt von den ersten Autoritäten nach und nach als unbedenklich für den praktischen Gebrauch anerkannt werden.

So hat man in Fabriken die Flüssigkeit mit dem gelben Molybdän-niederschlag schon zu einer Zeit zum Sieden erhitzt, als es noch allgemeines Dogma war, die Temperatur nicht wesentlich die Blutwärme über-

steigen zu lassen. Während man hier gleichzeitig es für nöthig hielt, den Niederschlag 12 Stunden stehen zu lassen, filtrirte man dort nach kurzem Aufkochen direct ab. P. Wagner's Untersuchungen haben nunmehr die Furcht vor dem Aufkochen und raschen Abfiltriren des Molybdänniederschlagcs beseitigt.

Eine ähnliche Sache war es mit dem Magnesia-Niederschlage, dessen 12 stündiges Stehenlassen ebenfalls ein Dogma war, während es jetzt nach den Untersuchungen Märcker's festgestellt ist, dass man ganz unbedenklich abfiltriren kann, sowie der Niederschlag sich vollkommen klar abgesetzt hat. Es wird dies in 2—3 Stunden der Fall sein.

Anders schon verhält es sich mit Niederschlägen wie oxalsaurem Kalk. Hier ist ein längeres Stehenlassen (am zweckmässigsten über Nacht) an einem warmen Orte geboten, wenn nicht etwa die Menge des Niederschlagcs nur eine höchst geringe ist. Im letzteren Falle (wie z. B. bei der Bestimmung von kohlensaurem resp. schwefelsaurem Kalk in der Soda resp. dem Sulfat) fällt man den oxalsauren Kalk aus heisser Flüssigkeit mit heissem Reagens und kann alsdann nach etwa 2 bis 4 Stunden unbedenklich abfiltriren.

Ueberhaupt mache man es sich zur Regel, wo immer es angeht, aus beinahe siedender Flüssigkeit und mit heissem Reagens zu fällen und das Erwärmen des Niederschlagcs bis zum Klären desselben fortzusetzen. Man erreicht hiermit eine rasche und gründliche Ausfällung und ist aller Calamitäten, wie Trübedurchlaufen der Flüssigkeit, überhoben.

Neuerdings hat man beim Ausfällen der Niederschläge besonders auch den Werth des allmählichen Ausfällens unter gleichzeitiger mechanischer Bewegung der Flüssigkeit (mechanischer Rührapparat mit Tröpfelvorrichtung von Stutzer¹⁾, beschrieben im Abschnitte „Dünger“) und den Vortheil des Ausrührens mit einem rauhen Gegenstand²⁾ (Federfahne mit kurz geschorenem Bart oder auch nur ein Federschaft oder ein geschnitztes Holzstäbchen statt des gewöhnlichen glatten Glasstabes) erkannt.

5. Das Filtriren.

Zum raschen Filtriren gehört vor Allem die Auswahl geeigneter Trichter und die Fähigkeit, ein Filter richtig in den Trichter zu legen. So einfach und selbstverständlich dies klingt, so sehr wird namentlich gegen die zweite Voraussetzung oft gefehlt. Manche Chemiker scheinen keine Ahnung davon zu haben, dass bei richtiger Filtration die Flüssigkeit günstigenfalls

¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 259.

²⁾ Vergl. Seyfert (Chem. Z. 1888, 1390): „Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln unter Anwendung von Citronensäure.“

in völlig ununterbrochenem Strahl durch das Filter geht, während sie auch in weniger günstigen Fällen mit rascher Aufeinanderfolge der einzelnen Tropfen filtriren soll.

Dass die Wahl eines guten Filtrirpapiers hierbei sehr zu Statten kommt, versteht sich von selbst¹⁾. Wo es zulässig ist, filtrire man mit Faltenfiltern. Einige Beispiele des zweckmässigen Gebrauches derselben mögen hier folgen.

Die Faltenfilter kann man beispielsweise anwenden, wenn man einen in Wasser löslichen Bestandtheil (wie die lösliche Phosphorsäure der Superphosphate) bestimmt, oder wenn man eine Flüssigkeit mit Niederschlag auf ein gewisses Volumen bringt und hiervon einen aliquoten Theil des Filtrates benutzt oder wenn man Niederschläge sehr rasch von an der Luft leicht veränderlichen Flüssigkeiten trennen will. Dies ist beispielsweise der Fall bei der Polarisation des mit Bleiessig gereinigten Zuckersaftes, welcher bei langsamem Filtriren sehr leicht gallertartig und hiermit zur Beobachtung im Polarisationsapparat ungeeignet wird.

Man kann jetzt von den verschiedensten Fabriken und Handlungen chemische Utensilien, fertige Faltenfilter²⁾ in jeder gewünschten Grösse beziehen. Der Gebrauch solcher fertig bezogenen Faltenfilter ist in der chemischen Grossindustrie und den verschiedenen analytischen Untersuchungslaboratorien ein ganz allgemeiner geworden.

Wer die Kunst richtig zu filtriren versteht, wird in den allermeisten Fällen eine Wasserluftpumpe entbehren können. In der That findet man auch bei aller sonstigen guten Ausstattung in den Fabriklaboratorien verhältnissmässig selten einen solchen Filtrirapparat eingerichtet und noch seltener in Thätigkeit.

Dagegen hat man verschiedene andere einfache Kunstgriffe und Vorrichtungen, um ein rascheres Filtriren herbeizuführen. Die einfachste und dabei allerbeste Vorrichtung besteht darin, dass man an die Trichterröhre mittelst Gummischlauches eine etwa 2 Decimeter lange Glasröhre anhängt. Dieser Röhre giebt man zuweilen auch eine Schleife, wie es Fig. 5 zeigt.

Eine recht praktische und dabei einfache und billige Filtrirvorrichtung ist die sogen. amerikanische Wasserluftpumpe (Fig. 6). Dieselbe lässt sich in jedem Laboratorium, welches Wasserleitung hat, bequem anbringen. Durch *e* nach *a* fliesst das Wasser, während *f* mit der Filtrirflasche und *m* mit einem Manometer verbunden ist, falls man ein solches anzubringen wünscht.

¹⁾ Gute Bezugsquellen schnell filtrirenden Papiers sind im 3. Bande der „Untersuchungs-Methoden“ angegeben.

²⁾ Bezugsquellen finden sich im 3. Bande.

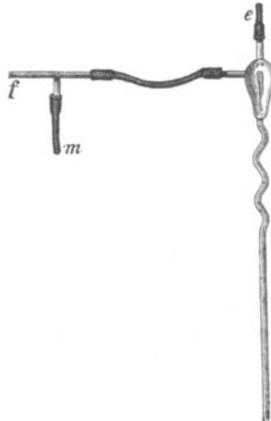
Sehr zweckmässig zum Filtriren im Vacuum ist auch die Körting'sche Wasserstrahl-Luftpumpe.

Verfasser empfiehlt, es sich ein für alle Mal zur Regel zu machen, die zum Filtriren bestimmten Trichter mit der ersterwähnten Vorrichtung (einer 2 dcm langen Glasröhre) versehen auf einer Reihe von Filtrirgestellen vorrätzig zu halten. Beobachtet man hierzu noch die sonstigen zum Gelingen des schnellen Filtrirens nöthigen Vorsichtsmassregeln, so wird man im Stande sein, genügend rasch zu filtriren. Die Anwendung einer wirklichen Wasserluftpumpe verliert für den Fabrikanalytiker auch deshalb an Bedeutung, weil er sehr oft ein Dutzend oder halbes Dutzend Filtrationen gleichzeitig zu machen hat. Der Gebrauch der Wasserluftpumpe würde hier in Wirklichkeit Zeitverlust sein. In wissenschaftlichen

Fig. 5.



Fig. 6.



Laboratorien verhält sich die Sache gerade umgekehrt. Hier macht man nicht Analysen en gros und geschäftsmässig, wie der Fabrik-, Handels- oder Agriculturchemiker, sondern man macht sie der Reihe nach, wie gerade es der Gang der wissenschaftlichen Arbeit mitbringt. Dass es in diesem Falle von ausserordentlichem Werthe ist, eine solche einzige Analyse mit Hülfe der Wasserluftpumpe möglichst zu beschleunigen, liegt auf der Hand.

Hat man schwer filtrirende Flüssigkeiten, so bedient sich der Fabrikchemiker am besten der oben beschriebenen kleinen amerikanischen Pumpe.

Erwähnt sei hier noch ein neuerer Vorschlag von Gawalowski¹⁾,

¹⁾ Oel- und Fett-Ind. (Beiblatt zur Oest. Chem. u. Techn. Z.) 1890, 429.

behufs beschleunigter Filtration das Filtrat längs eines in das Becherglas eingelegten Glasstabes und bei beginnendem Auswaschen durch Freifall auf den eingelegten Glasstab fließen zu lassen.

6. Das Auswaschen.

Die chemisch-technische Analyse sucht das langwierige Auswaschen möglichst zu umgehen. Deshalb werden Flüssigkeiten, welche schwer auszuwaschende Niederschläge enthalten, auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Hat sich die Flüssigkeit einigermaßen geklärt, so filtrirt man einen aliquoten Theil ab. Beispielsweise bringt man auf $\frac{1}{4}$ l und filtrirt 100 oder 200 ccm ab, oder man bringt auf 1 l und nimmt 20 ccm vom Filtrate u. s. w. Oft wiederholt sich auch dieses Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und Abfiltriren eines aliquoten Theiles zwei bis drei und noch mehrere Male bei ein und derselben Analyse.

Muss man aber das Auswaschen eines Niederschlages vornehmen, so kann ich nur die Mahnung von Fresenius wiederholen, sich nicht auf Schätzen und Meinen zu verlassen, sondern stets auf bekannte Weise sich vom vollendeten Auswaschen zu überzeugen.

In gewissen Ausnahmefällen kann man sich allerdings von dieser Regel dispensiren. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn man Tag für Tag ein und dieselbe Substanz in derselben Menge analysirt und hierbei etwa einen geringen Kieselsäure- oder Eisenoxyd-Niederschlag abzufiltriren hat. Hier wird natürlich die hundert- und tausendfältige Uebung hinreichen, um sich sagen zu können, dass nach drei- oder viermaligem Auswaschen der geringe Niederschlag vollkommen rein ist.

7. Das Trocknen und Glühen.

Noch weit mehr als das Auswaschen sucht man das Trocknen der Niederschläge zu vermeiden.

Es wird deshalb — und nicht nur in Fabriklaboratorien, sondern auch in den Handelslaboratorien, agriculturchemischen Versuchsstationen und überhaupt überall da, wo sich viele Analysen täglich häufen — der Niederschlag feucht im Tiegel verbrannt, sofern kein chemisches Bedenken (wie z. B. beim Chlorsilber-Niederschlag) dem gegenübersteht.

Man hebt zu diesem Zwecke das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrirpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und ganz gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr grossen Theile wegzunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direct in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt.

Auf diese Weise kann man ohne alles Bedenken Niederschläge wie

schwefelsauren Baryt, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, Kieselsäure u. s. w. behandeln.

Diese Methode der directen Filterveraschung ist mindestens ebenso genau als die indirecte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlages mit der Federfahne oder dem Platinspatel und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen und die Verkohlung des feuchten Filters ist, wie neuere Versuche beweisen, eine vollständigere als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare theerartige Verkohlungsproducte liefert.

Ist der geglühte Niederschlag in seinem äusseren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu corrigiren. So behandelt man geglühten schwefelsauren Baryt, welcher grau statt weiss ist¹⁾, mit etwas Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man pyrophosphorsaure Magnesia, welche eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nöthigenfalls wiederholt) und glüht, bis die Masse rein weiss oder graulich-weiss ist. Es ist jedoch zu betonen, dass auch bei der directen Verkohlung des feuchten Filters sammt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird.

Erlaubt es die Natur des Niederschlages nicht, denselben entweder für sich allein oder mit dem feuchten Filter im Tiegel zu glühen, so wendet man zweckmässig folgendes Verfahren an, welches das langweilige Abwägen eines bei 100 oder 110^o getrockneten Filters und das abermalige Wägen des Filters sammt Niederschlag bis zum constanten Gewicht umgehen lässt.

Man schneidet sich zwei Filter von derselben Stelle des Papieres und möglichst gleichem Durchmesser, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Scheere kleine Stückchen von dem jeweils schwereren ab, bis beide Filter vollkommen sich im Gleichgewichte halten. Alsdann filtrirt man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale²⁾ der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrirpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen

¹⁾ Marsh (Journ. of anal. Chem. **3**, 164; Z. anal. Chem. **1890**, 687) findet in seinen Versuchen eine geringe Reduction des schwefelsauren Baryts durch die Filterkohle. Er wendet aber stets zuvor getrocknete Niederschläge an, während direct verbrannte feuchte Niederschläge und Gewährung vollen Luftzutrittes von Anfang an zu denselben ihm jedenfalls andere Resultate gegeben haben würden.

²⁾ Da die beiden Balken der Wage nie vollkommen gleich lang sind, so muss man bei beiden Wägungen jedes Filter auf ein und dieselbe Schale legen.

der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während 1—2½ Stunden (je nach der Natur und Grösse des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank.

Die chemische Analyse auf zuvor gewogenem Filter erfreut sich meistens nicht des Zutrauens der Chemiker. Rüdorff¹⁾ empfiehlt neuerdings folgendes Verfahren, mit welchem er sehr zufriedenstellende Resultate erhält. Ein mit Salz- und Flusssäure ausgewaschenes Filter von Schleicher & Schüll wird in ein cylindrisches Trockengläschen mit eingeschliffener Kappe gebracht. Die von ihm angewandten Gläser haben bis 75 mm Höhe und 34 mm Durchmesser. Das Glas mit dem Filter setzt man in einen vorher auf die gewünschte Temperatur erwärmten Trockenschrank. Zweckmässig benutzt man hierzu die von Dr. R. Muencke zu beziehenden Rüdorff'schen Trockenschränke, bei welchen die Erhitzung mittelst 24 aus einem Schlangenrohr hervorbrechender Gasflämmchen geschieht. Diese Apparate halten die Temperatur bis auf 1° constant, wenigstens während der hellen Tagesstunden. Das Glas mit dem Filter stellt man in, den Deckel auf den Schrank. Nach 30 Minuten nimmt man das Glas aus dem Schrank und setzt sofort den Deckel auf. Das geschlossene Glas bleibt dann 30 Minuten der Abkühlung ohne Anwendung eines Exsiccators überlassen, die letzten 10 Minuten in dem Wagenkasten und dann wird gewogen.

Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen ist, wird derselbe auf dem Trichter in einem Trockenschrank bei 100° getrocknet. Sodann wird das Filter mit dem Niederschlag in das Wiegegglas gebracht und etwa 30 Minuten derselben Temperatur, wie vorher das Filter, ausgesetzt. Das Glas wird aus dem Trockenschrank genommen, sofort mit dem Deckel verschlossen und nach genau 30 Minuten Stehens an der Luft gewogen. Bei Wiederholung der Operation zeigt sich das Gewicht völlig constant.

Die Hauptsache ist, dass man einmal wie allemal genau 30 Minuten, die letzten 10 Minuten im Wagenkasten erkalten lässt und dann das Gewicht bestimmt.

Bei der oft grossen Anzahl gleichzeitig zu trocknender Niederschläge können den grösseren chemischen Fabriken und Untersuchungslaboratorien die gewöhnlich im Handel zu habenden Trockenschränke mit ihrem „Einzellensystem“ (für ein oder einige wenige zu trocknende Filter je ein für sich abgeschlossenes Schränkchen, von welchen der ganze Schrank eine oft mehrere Dutzend betragende Menge enthält) und ihren (namentlich auch in der Höhe) sehr beschränkten Dimensionen nicht genügen. Auf meine Veranlassung und nach meinen Angaben liefert Dr. R. Muencke,

¹⁾ Z. angew. Chem. 1890, 633.

Berlin, NW., einen technischen Trockenschrank, der allen billigen Ansprüchen hinsichtlich Menge und Grösse der in ihm Platz findenden zu trocknenden Gegenstände genügen dürfte. Die nähere Beschreibung nebst Abbildung desselben findet sich im dritten Bande dieses Werkes.

Erwähnt sei hier noch, dass der Praktiker den Tiegel, falls nicht eine hygroskopische Substanz vorliegt, nach dem Glühen in der Regel nicht im Exsiccator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock u. dgl. erkalten lässt und dass ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgen kann.

Zum Reinigen der Platintiegel empfehle ich feinen Sand („Seesand“) mit gewöhnlicher conc. roher Salzsäure anzurühren und, nach wiederholtem Abgiessen der überschüssigen Säure, von der mit Säure durchfeuchteten Sandmasse mittelst eines Glaslöffelchens etwas in den zu reinigenden Tiegel zu bringen und denselben damit abzureiben. Die Reinigung vollzieht sich auf diese Weise rasch und die Platinsachen halten sich stets vollkommen blank.

III. Die Ausführung der Fabrikanalysen.

1. Allgemeines.

Keine irgendwie nennenswerthe Fabrik der chemischen Grossindustrie kann heutzutage ohne die eingehendste und unablässigste chemische Controle der Rohmaterialien, des Betriebes und der fertigen Producte bestehen.

Am schärfsten ausgeprägt finden wir diese Controle bei den chemischen Fabriken im engeren Sinne, d. h. solchen Fabriken, welche die wichtigsten anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) und die wichtigsten Salze der Alkalien (Soda, Potasche, Salpeter u. dgl.) fabriciren. Wir gehen desshalb auch bei der folgenden Schilderung im Allgemeinen von den Verhältnissen, wie sie in einer grossen „chemischen“ Fabrik herrschen, aus. Die analytische Controle der übrigen Fabriken theilt mit derjenigen der chemischen Fabriken dieselben Principien, nur ist sie mehr oder weniger modificirt oder mit Rücksicht auf die Intensität abgeschwächt.

Die analytische Controle der Fabriken würde niemals ihre heutige Ausdehnung erreicht haben, wenn sie sich nicht in vollem Umfange die grossen Vortheile der Maassanalyse zu Nutzen gemacht hätte. Diese Vortheile beruhen nicht nur in der weit schnelleren Ausführung der Analysen, sondern ebenso sehr auch in der Möglichkeit, der Chemie völlig Unkundige für diese maassanalytischen Bestimmungen abzurichten. Neben den wissenschaftlich gebildeten Chemikern existirt in den chemischen Fabriken

ein Heer sog. Titirjungen, welche theils in der Fabrik selbst, theils in an das Laboratorium angrenzenden Räumen Titiranalysen auszuführen haben.

2. Die Probenahme.

Eine sehr charakteristische Eigenheit der Fabrikanalysen ist die ihnen fast stets vorausgehende Entnahme einer grösseren Durchschnittsprobe. Man sieht leicht ein, dass, wo man es mit Tausenden von Kilogrammen zu thun hat, die Analyse einer willkürlich herausgegriffenen Handvoll Probe ohne Werth sein muss.

Desshalb werden auch ganz allgemein von den ankommenden festen und flüssigen Rohmaterialien, sowie von den festen und flüssigen Zwischen- und Endproducten geeignete, mehr oder weniger grosse Durchschnittsproben zur Analyse entnommen.

Es sei hier gleich betont, dass die in den Fabriken übliche Probenahme (namentlich fester Materialien) oft noch sehr zu wünschen übrig lässt. So kann man häufig genug sehen, dass ein grosses Werk, welches vielleicht über ein Dutzend Doppelwaggons Steinkohlen pro Tag erhält und verfeuert, sich an einem bestimmten Tage der Woche oder des Monats von jeder angekommenen Kohlensorte im Schubkarren einige Schaufeln voll von den im Fabrikhofe lagernden, heute vollkommen trockenen, morgen gründlich nass geregneten Haufen in das Laboratorium zur Analyse schaffen lässt. Wie eine rationelle wirklich annähernde Durchschnittsprobe dieser täglichen Kohlensendungen erhalten wird, haben wir im Abschnitte „Brennmaterialien“ besprochen.

Ebenso kann, wenn es sich darum handelt, aus 100 Sack calcinirter Soda eine wirklich annähernde Durchschnittsprobe (absolut genaue erhält man ja niemals!) zu ziehen, die Entnahme einer Probe aus jedem fünften oder gar zehnten Sacke nicht genügen, es muss vielmehr unbedingt eine im Volumen stets annähernd gleiche Probe (am besten mittelst eines Löffels) Sack für Sack entnommen und sämmtliche 100 Einzelproben in dem sie enthaltenden kleinen Probekasten vollkommen durcheinander gemischt werden, worauf man von dieser Mischung eine Probeflasche füllt.

Da aber diese ideale Art der Probenahme, wenschon sie in der Grossindustrie hin und wieder eingeführt ist (Verf. lässt sie beständig für verschiedene Materialien anwenden), im Allgemeinen den Fabriken zu unständig erscheint, so begnügt man sich meistens damit, aus einem gewissen, nicht zu niedrigen Procentsatz der Säcke, Fässer etc. die Proben zu entnehmen. In unserem Beispiele (100 Sack) halten wir es für eine wirklich halbwegs zuverlässig sein sollende Probenahme angemessen, aus mindestens jedem fünften Sack eine Probe zu ziehen, obwohl wir wissen, dass man es auch in sehr gut geleiteten Werken mit der Probenahme aus

10 Proc. der vorliegenden Säcke, Fässer etc. bewenden lässt. Dass letztere natürlich gänzlich ungenügend werden müsste, wenn die Gesamtzahl der in Betracht kommenden Säcke etc. von 100 beispielsweise auf 40 und 20 heruntergeht, ist klar. Je weniger die absolute Zahl derselben, desto grösser muss selbstverständlich der Procentsatz der der Probenahme unterworfenen sein und ein gewissenhafter Chemiker wird von einer Sendung Rohwaaren in fünf Säcken sicherlich nicht nur einen Sack, sondern wenn möglich alle fünf der Probenahme unterwerfen.

Wir hielten uns bei diesen allgemeinen Bemerkungen über die Probenahme etwas länger auf, da die Nothwendigkeit einer wirklich exacten Probenahme leider noch lange nicht genügend in alle Kreise der chemischen Grossindustrie (von anderen Fabriken ganz zu schweigen!) gedrungen ist. Ein Fabrikant, der wirklich genaue Durchschnittsproben seiner gekauften und verkauften Waare nehmen lässt, weiss nur zu gut, wie oft er mit voller Berechtigung in die Lage kommt, gegen lediglich auf ungenaue oder auch geradezu fahrlässige Probenahme seiner Lieferanten oder Abnehmer sich stützende unrichtige Gehaltsangaben reclamiren zu müssen.

A. Probenahme fester Materialien.

Das Probegolen und Probezerkleinern ist stets Sache der Laboratoriumsjungen. Sind von letzteren mehrere vorhanden, so überträgt man beide Geschäfte am zweckmässigsten ein für alle Mal ein und derselben Person, von deren Gewissenhaftigkeit man vollkommen überzeugt ist. Trotz aller Zuverlässigkeit der ausführenden Person ist es aber ganz entschieden das Beste und Richtigste, wenn der Chemiker selbst bei der Probenahme zugegen oder zuverlässig vertreten ist, besonders wenn dieselbe nur eine einmalige ist, und auch die Zerkleinerung der Probe controlirt.

Dass er bei allen und jeden Probenahmen persönlich mitgehen soll, kann natürlich nicht verlangt werden. Namentlich wird es ihm seine Zeit nicht gestatten, bei sich täglich 8—14 Tage hintereinander wiederholenden Probenahmen einer und derselben Sendung (von Kohlen, Koks, Pyriten Salz etc.) jedesmal zugegen zu sein oder die Einsammlung der oft sehr zahlreichen Durchschnittsproben des Betriebes stets und ganz zu überwachen. Hierfür sind zuverlässige besondere Leute in der Fabrik angestellt. Sie haben — neben anderen Obliegenheiten — die Betriebsproben (siehe weiter unten 4. Die Laboratoriumsanalysen. A. Das Sammeln etc. der Proben) zu sammeln und in das Laboratorium zu tragen.

Auch bei der Probenahme der Endproducte kann der Chemiker unmöglich immer zugegen sein. Dieselbe erfolgt im Verpackungsraume und zwar meist derart, dass von jedem gefüllten Fass, Sack u. dgl. (oder bei einer grösseren Zahl von jedem fünften, zehnten, zwanzigsten u. s. w.)

eine Probe in eine daneben stehende Kiste von dem Verwieger, Verpacker und dgl. geworfen wird. Der Inhalt dieser Kiste wird alsdann tüchtig durcheinander gemischt und hiervon die endgültige Durchschnittsprobe genommen. Besser ist es jedenfalls, dieses Geschäft der Probenahme von dem Amte des Verwiegens oder der Verpacker zu trennen und einem dem Laboratorium direct unterstellten Arbeiter, der sich hiermit ausschliesslich zu beschäftigen hat, zu übertragen.

Die Proben werden häufig in kleinen hölzernen Probekisten von etwa 20 l Inhalt geholt und von diesen in eine grosse Probekiste (Inhalt etwa 100 l) jeweils geschüttet. Im Corridor des Laboratoriumsgebäudes stehen dann diese kleinen und grossen Probekisten mit passenden Aufschriften versehen in oft langen Reihen neben- und übereinander.

Um ein anschauliches Bild der in grossen chemischen Fabriken üblichen Probenahme zu geben, wollen wir den Analytiker mit seinem „Probejungen“ auf seinem täglichen „Probegehen“ begleiten.

Die Rohmaterialien werden durch einen bis in's Innere der Fabrikräume führenden Schienenweg tagtäglich zugeführt. Keine grössere chemische Fabrik — es sei denn gerade, dass sie an einem bedeutenderen Flusse oder Kanal¹⁾ liege — kann heutzutage ohne unmittelbaren Anschluss an die Eisenbahn existiren. Desshalb findet man oft eine eine Stunde lange von der Fabrik hergestellte Zweigbahn bis zur nächsten Eisenbahnstation. Ist der Güterverkehr ein sehr bedeutender, so besitzt die Fabrik zuweilen selbst ihr eigenes Material an Locomotiven und Waggons, sowie ihr eigenes Zugpersonal.

Die Ankunft der Eisenbahnzüge in der Fabrik wird von dem Hofaufseher dem Vorstand des chemischen Laboratoriums gemeldet und zugleich die Richtung bezeichnet, in welcher die einzelnen Waggons mit Rohmaterialien stehen. Letzteres ist bei grossen Fabriken zur Vermeidung unnöthigen Suchens durchaus nicht überflüssig.

Der Chemiker resp. sein analytischer Gehülfe geht nach erfolgter Meldung des Hofaufsehers möglichst sofort mit dem „Probejungen“ zum

¹⁾ In Frankreich, Belgien und Holland, welche Länder bekanntlich ausgedehnte Canalnetze besitzen, spielt der Transport auf dem Wasserwege eine viel grössere Rolle als bei uns. Dass auch die deutschen Fabriken dieses billigste aller Beförderungsmittel vorziehen, wenn Gelegenheit hierzu gegeben ist und kein triftiger Grund (wie allzugrosse Zeitversäumniss, schwierigere Verladung, grosse Empfindlichkeit der Waare gegen Havarie etc.) dagegen spricht, versteht sich von selbst. So beziehen beispielsweise die chemischen Fabriken der Rheingegend, welche dicht am Rhein oder an dessen schiffbaren Nebenflüssen liegen, die spanischen Kiese auf dem See- und Wasserwege. In ähnlicher Weise beziehen am Rhein oder dessen Nebenflüssen liegende Fabriken auf dem Wasserwege das von der Umgebung Heilbronn's kommende Steinsalz etc.

Nehmen der Probe. Der Probejunge führt eine resp. einige der erwähnten kleineren Kisten oder statt dessen einen Schubkarren u. dgl. nebst einer Schaufel mit sich. An Stelle letzterer tritt zuweilen der Probestecher (siehe unten) oder ein Hammer.

Ist das betreffende Material direct in die Waggonen geladen, so steigt der Probejunge behufs Probenahme entweder auf den Waggon oder er nimmt die Probe von der ausgeladenen (im Hof- oder Lagerraum liegenden) Masse. Ist das Material dagegen in Fässern oder Säcken verpackt, so öffnet man dieselben und nimmt von jedem, resp. jedem fünften oder zehnten, zwanzigsten u. s. w. Fass oder Sack eine kleine Probe.

Fig. 7.



Der Probestecher (Fig. 7) ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, dass man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Fass. Hat man dagegen von einem im Magazine u. s. w. lagernden grossen Haufen eine Probe zu nehmen, so muss man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Grösse des Haufens etwa 6—12 Mal) einsenken.

In den Rohrzuckerfabriken ist der Probestecher vielfach gebräuchlich.

In dieser gewöhnlichen Form hat der Probestecher verschiedene Mängel. Will man beispielsweise mit ihm Zuckerproben entnehmen, so mag diese Stecherconstruction zwar für gewöhnliches erstes Product und selbst auch für gut abgeschleuderte Nachproducte vollauf genügen, dagegen dürften feuchte, syrupöse Rohrzucker, mit diesem Stecher bemustert, oft kein verlässliches Durchschnittsmuster geben, da gerade am untersten Theile des Stechers die Zuckersäule beim Herausziehen desselben reissen wird. Nun aber kann dies gerade, je nachdem der Sack aufgestellt wird oder liegt, der feuchteste, syrupreichste oder aber auch der best abgezogene Theil des Sackinhaltes sein. Bei der Probenahme von Sand- und Krystallzucker aber wird oft gar kein Zucker im Stecher bleiben.

Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat Gawalowski¹⁾ einen Probestecher construirt, den wir aus längerem eigenen Gebrauche bestens empfehlen können.

¹⁾ Oest. Z. Zuckerind. 1888, Heft V.

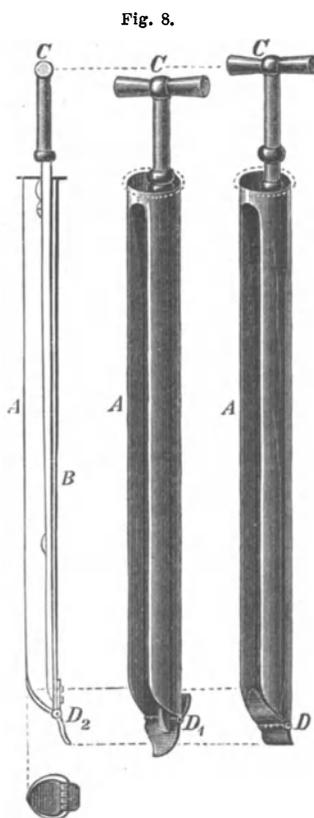
Dieser Probestecher besteht aus einer Metallrinne *A*, welche bei *B* eine Metallführung passend eingelöthet hat, in welcher ein stählerner, vierkantiger oder dreikantiger Stab gleitet, der oben in eine Handhabe (*C*) endigt. Die Klappe am unteren Theile der Stechrinne ist mittelst eines Gelenkbandes (Charniers) derart beweglich, dass selbe bei Stellung II dem Zucker etc. den Eintritt von unten nach oben in *A* gestattet, dagegen bei Stellung III das Herausfallen des gestochenen Zuckermusters aus *A* verhindert. Schiebt man den Stecher in die Zuckermasse etc., so gleitet der Stab *C* derart nach abwärts, dass durch diesen die Klappe in der Lage II fixirt wird. Zieht man sodann den Stecher heraus, so desarretirt der Stab *C* die Klappe und diese schliesst sich in Folge des daran aussen befindlichen Ansatzes, auf welchen die Zuckermasse etc. des Sackes drückt.

Der Gawalowski'sche Stecher functionirt automatisch und kann man demnach schnell und sicher, nur mit einem Handgriff, Proben aus den Collis entnehmen. Derartige, aus Kupfer oder auch aus beliebigem anderem passenden Metall elegant hergestellte Stecher sind sammt zugehörigem schwarzen Futteral von Franz Indra, Brunn zu beziehen.

Angenommen nun, man habe die weiter zu bearbeitende endgültige Durchschnittsprobe vor sich, so kann man je nach der Natur des Materials vier Fälle unterscheiden.

1. Die Probe ist ein feines Pulver, welches weiterer Zerkleinerung behufs Vor- nahme der Analyse nicht mehr bedarf (calc. Soda, Potasche, der gemahlene Kalkstein der Leblanc'schen Sodafabriken, viele Farben u. s. w.)

2. Die Probe ist pulverförmig, wobei jedoch feineres Pulver mit größerem und mit Knollen abwechselt (Guano, Superphosphat, Chilisalpeter, Steinsalz u. s. w.). In diesem Falle schüttet man die Durchschnittsprobe auf einen grossen Bogen Packpapier, breitet dieselbe gleichmässig in dünner Schicht über das Papier aus und zerdrückt mit einem Porzellanpistill die Knollen und größeren Theile. Alsdann schichtet man die ganze Probe zu einem Haufen zusammen, arbeitet denselben tüchtig mit beiden



Händen durch und breitet ihn abermals zu einer gleichmässigen Schicht über das ganze Papier aus. Nachdem diese Operation wiederholt wurde, nimmt man die Durchschnittsprobe.

3. Die Probe besteht aus Stücken oder aus hartem Pulver, welche beide einer vorherigen eigentlichen Zerkleinerung bedürfen. Ein Beispiel für den ersten Fall sind die Steinkohlen und Koks, ein Beispiel für den letzteren ist das Sulfat (schwefelsaure Natron) der Leblanc'schen Sodafabriken. Die Kohlen und Koks werden im eisernen Mörser zerstoßen, das Sulfat in einer auf dem Princip der Kaffeemühlen beruhenden Zerkleinerungsmaschine gemahlen oder ebenfalls im grossen eisernen Mörser feinstoßen.

4. Die Probe ist steinförmig oder besteht aus Metallverbindungen. Beispiele: Kalkstein, Eisenerze, Roheisen, Stahl, Bronze. In diesem Falle muss meist eine ganz systematische Zerkleinerung vorgenommen werden.

Von grösseren Steinen schlägt man mit einem Hammer kleine Stücke ab, welche im eisernen Mörser zerstoßen werden. Das erhaltene Pulver wird durch ein Sieb oder grosses Drahtnetz getrieben und das auf dem Siebe Bleibende von Neuem gepulvert und gesiebt, bis Alles durch die Maschen gegangen ist. In ähnlicher Weise verfährt man bei Roheisen, Stahl u. s. w.

Erwähnt sei hier noch, dass man oft auch (namentlich bei Erzanalysen) die Probe des im eisernen Mörser zerstoßenen Pulvers dadurch nimmt, dass man letzteres kreisförmig ausbreitet und mit dem Stiele eines Hornlöffels dasselbe kreuzförmig durchschneidet, wodurch vier Quadranten entstehen. Einen Quadranten füllt man in die Probeflaschen. Zuweilen wiederholt man diese Probenahme eines Quadranten ein oder zweimal.

Manchmal nimmt man die Probe in der Weise, dass man in das ausgebreitete feine Pulver mit dem Stiele eines Löffels eine Reihe paralleler Linien zieht, welche von ebensoviel Parallelen senkrecht durchschnitten werden. An jedem Schnittpunkte wird eine kleine Probe entnommen. Diese Art der Probenahme wendet man nur dann an, wenn es sich darum handelt, aus mehreren Kilo Substanz eine grössere Durchschnittsprobe von einigen hundert Grammen zu nehmen.

B. Die Probenahme flüssiger Materialien.

Die flüssigen Rohmaterialien werden in grossen (25—50 l haltenden) Korbflaschen, in hölzernen oder eisernen Fässern oder in eigens eingerichteten Waggons (Cisterne-Waggons) versendet. Ausnahmsweise können natürlich auch andere Verpackungsarten vorkommen.

Man nimmt die Proben flüssiger Rohmaterialien und Endproducte einfach auf diese Weise, dass man aus etwa dem fünften, zehnten oder zwanz-

zigsten Gefässe eine genügende Menge herausnimmt und hieraus durch Vermischen eine Durchschnittsprobe herstellt. Werden flüssige Rohmaterialien aus Fässern in Reservoirs entleert, so benutzt man häufig ein kleines Probefläschchen (Fig. 9), welches man an einem eisernen Drahte unter die Fassöffnung hält. Die jeweils gewonnene Probe wird in eine daneben stehende grosse Flasche entleert und letztere schliesslich in's Laboratorium gebracht.

Hat man es mit Flüssigkeiten zu thun, welche in ihren verschiedenen Horizontalebene eine oft merklich von einander abweichende Zusammensetzung haben, so nimmt man die Probe mit einem langen Glasrohr von etwa 20 mm innerem Durchmesser, welches man in die Flüssigkeit senkrecht hineintaucht. Indem man die obere Oeffnung mit dem Daumen verschliesst und alsdann das Rohr wieder herauszieht, erhält man eine Durchschnittsprobe von jeder Höhe der Flüssigkeit. Das Glasrohr entspricht also dem für feste Materialien verwendeten Probestecher.

Fig. 9.



Hat man aus einer sehr grossen Menge Flüssigkeit die Probe zu nehmen (z. B. aus einem 10—15 000 Kilo fassenden Cisternewaggon oder aus einem 100—200 000 Kilo fassenden grossen Sammelreservoir), so muss man die Probenahme mit dem Glasrohre resp. mit einem langen eisernen, unten mit einer Klappe versehenen Rohr mehrere Mal wiederholen.

Gawalowski¹⁾ hat auch für flüssige und halbflüssige Substanzen einen zweckmässigen Probestecher construiert. Derselbe besteht aus zwei in einanderliegenden eisernen, unten geschlossenen Cylindern, die je mit einem ziemlich breiten Längsschlitz versehen sind und durch einen Bajonetteverschluss in einer solchen Verbindung mit einander stehen, dass man durch eine einfache Drehung die beiden Längsschlitze zur Coincidenz bringen, oder umgekehrt einen nach aussen hermetisch abgeschlossenen Hohlzylinder aus ihnen bilden kann. Das Instrument, welches lang genug ist, um sämtliche Schichten eines grossen Fasses durchdringen zu können, und oben mit einem Griff versehen ist, wird geschlossen eingeführt und dann in der Flüssigkeit geöffnet, wobei gleichmässig aus allen Höhen-

¹⁾ Oest. Chem. u. Techn. Z. 6, 197.

schichten Flüssigkeit eindringt. Nun schliesst man den Cylinder, zieht ihn heraus und entleert ihn zunächst in ein flaches Gefäss.

Was die Probenahme der flüssigen Zwischenproducte des Betriebes betrifft, so sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht. Durch Oeffnen derselben kann man sich jederzeit und pro Tag beliebig oft Proben holen.

Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer unendlichen Summe fortwährend ohne Unterlass genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sogen. Tropfflaschen an. Es sind dies grosse circa 50 Liter haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfliesst. Den Zufluss regulirt man mittelst eines Ventiles und das tropfenweise Zufließen wird dadurch bewerkstelligt, dass man mittelst Kautschukschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschukring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt.

Gute Durchschnittsproben von Abflusswässern u. dgl. erhält man durch Anwendung eines in der betreffenden Flüssigkeit sich drehenden Wasserrades, welches ununterbrochen kleine Proben der Flüssigkeit einem Reservoir, welchem die Durchschnittsprobe entnommen wird, zuführt.

Erwähnt sei hier noch, dass man stark concentrirte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr in's Gewicht fallen, nicht direct zu der Analyse verwendet, sondern dass man sie auf ein gewisses Volumen zuerst verdünnt (z. B. 1, 10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500 oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Theil nimmt.

Oder man bedient sich einer höchst genauen Pipette, z. B. einer 1 ccm-Pipette, welche in $\frac{1}{100}$ ccm eingetheilt ist.

C. Die Probenahme der Gase.

Es kann sich hier nur um Betriebsproducte handeln, da in Fabriken weder gasförmige Rohmaterialien empfangen, noch gasförmige Endproducte verschickt werden¹⁾.

Die Probenahme der von Dampfkesselfeuerungen herrührenden Rauchgase, der Generator-, Hochofen- und Cupolofengase, der Saturationsgase und sonstiger Betriebsofengase (z. B. von Rohsodaschmelzöfen, Ultramarinbrennöfen u. s. w.) wird im Abschnitte „technische Gasanalyse“ gemeinschaftlich besprochen.

¹⁾ Die Kohlengasfabriken liefern allerdings (auf dem Wege von Rohrleitungen) ihren Consumenten ein gasförmiges Product. Die Probenahme des Steinkohlengases siehe bei „Gasfabrikation“.

3. Die Fabriktitrirjungen und ihre Functionen.

Viele Fabrikationen erfordern eine beständige analytische Controle des Betriebes in den eigentlichen Fabrikräumen selbst. Es sind zu diesem Zwecke an geeigneten Plätzen in der Nähe der zu controlirenden Apparate Experimentirtische aufgestellt mit den nothwendigsten chemischen Utensilien, wie einer oder zwei Büretten, einer oder einigen Pipetten, einem Thermometer¹⁾, Glasstäben, Lackmustinctur und Lackmuspapier, MethylorangeLösung, einer Normallösung, destillirtem Wasser, Trichter, Scheere, einem oder zwei Bechergläsern, einer oder zwei Porzellantassen, Dreifüssen und Bunsen'schen Brennern ausgestattet. Oefters findet man auch zwei kleine Reservoirs, welche die Normallösung²⁾ und mit Lackmustinctur bereits gefärbtes Wasser³⁾ enthalten, neben dem Experimentirtisch aufgehängt. Dies ist das Reich der Fabriktitrirjungen!

Fabriken mit continuirlichem Betriebe müssen sich selbstverständlich je zwei Jungen für ein und dieselbe „Controlstation“ halten. Dieselben lösen sich gleich allen übrigen Fabrikarbeitern Morgens und Abends 6 Uhr und jede Woche in der Tag- und Nachtschicht ab. Neben den Experimentirtischen sind die Tafeln angebracht, auf welche der Titrirjunge seine Zahlenresultate notirt. Die Prüfungen werden je nach der Grösse der Fabrik und Art der Fabrikation etwa alle 10, 15, 30, 45 Minuten oder jede Stunde wiederholt. Dauerte die Pause zwischen zwei Prüfungen derselben Probe länger als 1—2 Stunden, so wäre es unnütz, in der Fabrik selbst Titrirjungen aufzustellen. Man könnte diese Arbeit dann weit richtiger den Laboratoriumstitrirjungen übertragen.

Welches sind nun die Obliegenheiten der Fabriktitrirjungen? Selbstverständlich können irgendwie eingehendere titrimetrische Versuche nicht in Betracht kommen. Es sind vielmehr höchst einfache und schnell ausführbare und titrimetrische Prüfungen, welche hier in der Fabrik mitten unter dem Getöse der Maschinen und unter dem Gedränge der ab- und zugehenden Arbeiter ausgeführt werden.

Nichts desto weniger sind diese analytischen Prüfungen von grosser

¹⁾ In Fabriken benutzt man zum Messen der Temperatur der im Betriebe erzeugten Flüssigkeiten Thermometer mit Holzzwinge oder auf einem Holzbrette befestigt und deren Kugeln durch ein Metallgitter geschützt sind. Die Scala ist auf dem Brett eingeschnitten. Ein solches Thermometer kostet 80 Pf. — 1 M.

²⁾ Schwefelsäure hebt man in mit Blei ausgefütterten Holz-Behältern auf.

³⁾ Man verwendet für die Fabrikversuche (und auch für viele Versuche der Laboratoriumsjungen) häufig gewöhnliches Wasser, falls dies ohne Schaden für die Genauigkeit der betreffenden analytischen Prüfung zulässig ist. Um den Kalk desselben zu neutralisiren, setzt man vor Beginn des Versuches so lange titrirte Schwefelsäure hinzu, bis empfindliches Lackmuspapier eben schwach geröthet wird.

Wichtigkeit, weil sie es ermöglichen, das werdende chemische Product auf allen seinen Wegen unausgesetzt zu verfolgen. Wo irgend eine Unregelmässigkeit in der Fabrikation entstanden ist oder zu entstehen droht, wird sie mit Hilfe dieser Prüfungen alsbald entdeckt. Die stumme, aber beredete Sprache der Zahlen, welche der Titirjunge auf die Tafel schreibt, sind dem vorübergehenden Vorarbeiter, Aufseher, Betriebsführer oder Analytiker ein Warnungssignal und augenblicklich kann in den Gang der Fabrikation durch passende Abänderungen helfend eingegriffen werden.

Wie man also sieht, ist die analytische Controle in den Fabrikräumen selbst von ganz ausserordentlicher Bedeutung. Die Jungen, welchen diese Controle obliegt, haben in grossen Fabriken wenig Zeit zu stiller Beschaulichkeit. Da ist ein ewiges geschäftiges Hin- und Hereilen, Treppauf- und Treppabspringen zu den verschiedenen Apparaten, Oefen und Plätzen, wo sie ihre Proben zu holen resp. in Empfang zu nehmen haben. In Eile werden die auf dem Tische angesammelten Proben geprüft und von Neuem beginnt die Jagd nach neuen Proben. Wenn wir noch hinzufügen, dass diesen 14—18 jährigen Jungen häufig auch noch die Ueberwachung und Handhabung dieser und jener Betriebs-Apparate oder das Sammeln von Durchschnittsproben der Zwischenproducte des Betriebes für das Laboratorium obliegt, so wird man gerne zugeben, dass ihre Arbeit nicht ohne Bedeutung, aber auch nicht ohne Strapazen ist. Muss doch dieser Dienst ebenso pünktlich am heissen Sommertage erfüllt werden, wann die Glut der Sonne sich mit der strahlenden Hitze der Apparate und Feuerungen vereinigt, als auch in kalten Winternächten, wann der eisige Wind durch die Fensterluken pfeift und die Flamme des Bunsen'schen Brenners auf dem Experimentirtisch in ihrer Existenz bedroht.

4. Laboratoriumsanalysen.

A. Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben.

In Fabriken mit continuirlichem Betriebe hat man sich für jedes im Laboratorium unter analytischer Controle stehende Betriebsproduct drei Flaschen zu halten, wovon eine für die Nachtschicht und zwei für die Tagsschicht bestimmt sind.

Das Sammeln der Proben in der Fabrik erfolgt in der Regel durch einen hierfür besonders angestellten Arbeiter, welcher in der Regel ausserdem noch andere Functionen zu verrichten hat. Dieser Arbeiter holt Morgens nach 6 Uhr in den Fabrikräumen die an den verschiedenen Plätzen zerstreuten Nachtprobeflaschen resp. er hat auch dieselben zu füllen, wenn dies nicht schon geschehen ist. Sämmtliche Flaschen werden in den hölzernen „Probekasten“ gestellt, welcher eine grosse Anzahl einzelner

Fächer enthält, und in das Laboratorium getragen. Nehmen wir an, es sei am 6. December Morgens 7 Uhr. Die Laboratoriumsjungen beginnen nun die soeben gebrachten Nachtproben vom 5. auf den 6. December, sowie die am 5. December Abends vor 6 Uhr gebrachten Tagproben des 5. December zu untersuchen. Abends holt der Probesammler wieder die Morgens gebrachten Nachtproben und die vor 24 Stunden gebrachten Tagproben, während er gleichzeitig die Tagproben vom 6. December bringt.

Diese Proben werden zweckmässig auf einem mehrere Fächer enthaltenden Flaschengestell aufbewahrt. Es werden also über Nacht nur die Abends gebrachten Tagproben, des folgenden Tages dagegen ausserdem noch die Morgens gebrachten Nachtproben auf dem Flaschengestelle stehen.

Die hier geschilderte Art der Probenahme hat den Uebelstand, dass man die Zahlen für die Tagesproben meistens erst volle 24 Stunden später erhält, wodurch in vielen Fällen ein rechtzeitiges corrigirendes Eingreifen in den Betrieb unmöglich gemacht wird. Man kann desshalb die Eintheilung auch so machen, dass man die Tagesproben nur von 6 Uhr Morgens bis etwa 2 Uhr Nachmittags und die Nachtproben von da ab bis den anderen Morgen 6 Uhr nehmen lässt. Man erhält dann Mittags die Resultate der letzten Nacht und Abends die Zahlen desselben Tages. Freilich hat auch diese Art der Probenahme ihre Schattenseite, indem beinahe die Hälfte des Tages zur Nacht gerechnet wird und man desshalb die Nachmittags im Betriebe vorfallenden Unregelmässigkeiten weniger leicht controliren und auf ihre Urheber zurückführen kann.

Diese Schichtproben sind demnach Eintagsfliegen. Ihre Existenz hört nach 12 resp. nach 24 Stunden auf. Anders dagegen verhält es sich mit den Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endproducte betreffen. Dieselben werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate (nicht selten versiegelt) aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Procentgehalt des oder der maassgebenden Bestandtheile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten, sowie in ein besonderes Büchelchen (siehe später bei „Eintragen der Analysenresultate“) aufgeschrieben.

B. Die Analysen der Laboriumstitirungen.

Diese analytischen Prüfungen dienen — ebenso wie diejenigen der Fabriktitirungen — fast durchweg der Controle des Betriebes. Sie unterscheiden sich jedoch dadurch von den im eigentlichen Fabrikraume aus-

geführten Prüfungen (S. 31), dass sie nicht zur Controle des augenblicklichen Standes der Fabrikation dienen, sondern dass sie einen 12 stündigen oder überhaupt mehrstündigen Durchschnitt repräsentiren.

Wie diese 12 stündigen Durchschnittsproben gesammelt und in's Laboratorium gebracht werden, ist in den vorhergehenden Abschnitten bereits erörtert worden. Hinzuzufügen ist hier nur noch, dass es sich sehr empfiehlt, ausser diesen Durchschnittsproben auch selbst noch welche von einem Laboratoriumsjungen in der Fabrik zuweilen holen und untersuchen zu lassen. Man macht sich auf diese Weise unabhängig von allen jenen Zufälligkeiten, welche die richtige Probenahme in der Fabrik vereiteln. Von diesen Zufälligkeiten erwähnen wir hier neben dem Verdorbengehen der in der Probekiste liegenden Probe¹⁾ durch hineingelangende Unreinigkeiten (wie z. B. durch Wasser beim Putzen von Apparaten), hauptsächlich das unpünktliche Probenehmen — sei es nun, dass Vergesslichkeit, mangelhafte Instruction oder Bequemlichkeit im Spiele ist.

Die Laboratoriumsjungen schreiben die von ihnen gefundenen Zahlen auf besondere Tafeln, welche nach Fertigstellung in das Bureau des Analytikers, resp. seines Gehülfen²⁾ gebracht werden. Dieser trägt sie in seine Bücher ein. (Siehe den Abschnitt „Eintragen der Analysenresultate“.)

Abnorme Zahlen werden sofort nach Empfang auf besonderen Bulletins, von welchen sich das Laboratorium ein Duplikat in einem besonderen Hefte aufbewahrt, dem betreffenden Betriebsführer zugestellt.

Was die Zahl der Laboratoriumstitirjungen betrifft, so schwankt dieselbe natürlich ganz nach der Grösse der Fabrik und nach der Art der Fabrikation. Viele Fabriken kommen schon mit einem oder zwei Laboratoriumsjungen aus, andere haben deren ein ganzes Dutzend und weit darüber.

Hat man mehrere Titirjungen im Laboratorium, so theilt man die von ihnen zu erfüllenden täglichen Obliegenheiten systematisch ein. Man giebt dem dienstältesten Jungen die Oberaufsicht über seine Kameraden und zugleich die Verantwortlichkeit für sein Laboratorium. Ausserdem überträgt man ihm die schwierigeren Prüfungen. Einen anderen Jungen (gewöhnlich den jüngsten) bestimmt man zum Holen und Zerkleinern der

¹⁾ Um gegen derartige Eventualitäten geschützt zu sein, empfiehlt es sich sehr, sämtliche in den Fabrikräumen stehende Probekisten mit einem verschliessbaren Deckel zu versehen und die sonstigen zur Ansammlung der Durchschnittsproben dienenden Flaschen u. s. w. in einem verschliessbaren in der Fabrik stehenden Schrank unterzubringen. Man sichert sich auf diese Weise am besten gegen von den Aufsehern, Vorarbeitern etc. sonst wohl unternommene „Correctionsversuche“ an den Durchschnittsproben.

²⁾ Grosse Fabriken halten sich zuweilen einen besonderen zum Laboratorium gehörigen Commis, dem lediglich die Eintragungen der erhaltenen zahlreichen analytischen Betriebsresultate obliegt.

Proben und zum Reinhalten der Laboratoriumsräume. In dieser Weise hat jeder Junge Tag für Tag seine bestimmte Beschäftigung.

Bemerkt sei hier noch, dass die in wohlgeleiteten chemischen Fabriken täglich oder fast täglich vorgenommenen Gasanalysen, soweit sie sich auf die Ermittlung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd mittelst der Apparate von Bunte oder Orsat beziehen, ebenfalls von den Titrirjungen des Laboratoriums oder der Fabrik ausgeführt werden.

C. Die Analysen und Obliegenheiten des Laboratoriums-Chemikers.

Trotz der massenhaften analytischen Prüfungen der Titrirjungen — dieselben belaufen sich in grossen chemischen Fabriken oft auf Hunderte täglich — bleibt für den Analytiker noch Arbeit genug. Seine Sache ist es vor allen Dingen, die ankommenden Rohmaterialien und die die Fabrik verlassenden fertigen Producte, soweit sie nicht einfache, stündlich oder täglich sich wiederholende Titrirungen (wie der calcin. Soda u. dgl.) betreffen, theils auf ihre maassgebenden Bestandtheile, theils auf schädliche Verunreinigungen zu prüfen.

Diese Analysen müssen mit grösster Sorgfalt gemacht werden. Es handelt sich stets um Tausende von Kilos, und eine relativ unbedeutende Analysendifferenz kann desshalb bei werthvolleren Materialien schon Hunderte von Mark ausmachen.

Nicht genug kann desshalb dem jungen Chemiker anempfohlen werden, sich auf der Hochschule die nöthige Sicherheit in quantitativen Analysen anzueignen. Er mache es sich dort zum obersten Grundsatz, niemals eine neue quantitative Uebungsanalyse zu beginnen, bevor er mit seiner letzten vollkommen befriedigende Resultate erzielt hat. Es ist ja richtig, dass bei gutem Willen auch ein in Analysen noch wenig Geübter in der Praxis ein gewandter Analytiker werden kann, allein es ist desshalb doch der heutige Zustand, welcher die Laboratorien der Fabriken, Versuchstationen und Handelslaboratorien die analytische Ausbildung der Chemiker zum grossen Theil erst übernehmen lässt, bedauerlich. Etwas weniger organische Arbeiten und dafür mehr Analysen, vor allem aber fleissiger Besuch des Laboratoriums wäre das einfache Heilmittel. Jedenfalls ist es für den jungen Chemiker nicht gerade angenehm, trotz detaillirter organischer Kenntnisse eine geringere Uebung in analytischen Prüfungen zu besitzen als seine Laboratoriumsjungen. Desshalb rathen wir nochmals dringend, sich schon auf der Hochschule in den gewöhnlicheren maass- und gewichtsanalytischen Bestimmungen völlig sattelfest zu machen.

Neben der Prüfung der Rohmaterialien und Endproducte liegt es dem Analytiker aber auch ob, den Betrieb unausgesetzt zu controliren.

Hierzu reichen die zahlreichsten Prüfungen der Titrirungen an und für sich nicht aus. Denn diese Prüfungen haben ja nur den Zweck, Abnormitäten in der Fabrikation sofort aufzudecken und die „analytischen Fabrikations-Curven“ zu geben, indem sie das tägliche Fallen und Steigen der betreffenden Analysenzahlen verfolgen lassen. Sache des Chemikers bleibt es aber stets, der Ursache solcher Abnormitäten durch sofort anzustellende Untersuchungen nachzuspüren.

Ebenso sind seine Prüfungen der Rohmaterialien und fertigen Producte sehr häufig der Anstoss zu Untersuchungen von Betriebsproducten. Wenn beispielsweise ein Endproduct von einem schädlichen Bestandtheil 1 Proc. statt der gewöhnlichen $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Proc. enthält, so wird dies dem gewissenhaften Analytiker eine unabweisbare Aufforderung zur Prüfung aller etwa in Betracht kommenden Zwischen- und Rohproducte sein. Er wird ferner auf's Sorgfältigste die einzelnen Manipulationen im Betriebe prüfen, bis er im Stande ist zu sagen, „die beobachtete Abnormität rührt von diesem oder jenem Material, resp. von dieser oder jener falschen Manipulation her“.

Ausserdem aber darf kein gewissenhafter Analytiker versäumen, die Arbeiten seiner Titrirungen und Probensammler regelrecht zu überwachen und zu controliren. Denn als Vorstand des Fabriklaboratoriums ist er für die analytischen Prüfungen seiner Titrirungen, für die richtige Probenahme der zu analysirenden Materialien und für die rechtzeitige Fertigstellung der Analysen verantwortlich. Er darf sich deshalb keineswegs auf den guten Willen der Arbeiter verlassen, sondern er muss es verstehen, eine derartige Controle auszuüben, dass Niemand es wagt, ihn zu täuschen.

Zu diesem Zwecke prüft er in gewissen Zwischenräumen die Richtigkeit der von den Jungen hergestellten titrirten Lösungen, wiederholt titrimetrische Prüfungen, deren Resultate von den Jungen bereits auf die Tafel geschrieben wurden, giebt ihnen von Zeit zu Zeit Analysen, welche er bereits selbst ausführte, vergewissert sich, dass die von den Fabriktitrirungen in genau bestimmten Zwischenräumen anzustellenden Prüfungen streng nach Vorschrift ausgeführt werden u. s. w. Namentlich muss sich der Chemiker daran gewöhnen, diese Prüfungen ohne irgend welche Scheu, fremdes Ehrgefühl zu verletzen, vorzunehmen. Er denke nicht etwa, dass eine solche Controle einem Arbeiter gegenüber, welcher vielleicht 10 Jahre Tag für Tag dieselben Titrirbestimmungen macht, unnöthig sei und von diesem als Beleidigung aufgefasst werde. Ebenso wenig, als ein Cassenbeamter sich durch die Cassenrevisionen verletzt fühlt, darf sich ein solcher Arbeiter in seiner Würde gekränkt fühlen.

Die Fabriktitrirungen, welche meist nicht direct unter dem Vorstand des Laboratoriums, sondern unter dem Betriebsführer und unter der speciellen Aufsicht der Aufseher stehen, betrachten den Analytiker weit

weniger als ihren Herrn und Gebieter und sind deshalb von diesem noch schärfer als die Laboratoriumsjungen zu controliren.

Eine der ersten Tugenden eines Fabrikanalytikers ist Pünktlichkeit. Viele seiner Untersuchungen verlieren für den Betriebsleiter bedeutend oder ganz an Werth und Interesse, wenn sie nicht sofort ausgeführt werden. Was kann die sorgfältigste Untersuchung eines Rohmaterials nützen, wenn dieselbe nachträglich, nachdem dasselbe schon bezahlt, vollendet ist und hiermit eine Reclamation über ungenügenden Gehalt an dem maassgebenden Bestandtheil oder über zu hohen Gehalt an schädlichen Bestandtheilen werthlos ist? Was nützt dem Betriebsführer die Mittheilung, dass dieses oder jenes Betriebsproduct eine ganz abnorme Zusammensetzung zeige, wenn ein oder zwei Tage darüber hingegangen und auf diese Weise mehr oder weniger hohe Geldopfer unvermeidlich geworden sind. Was nützt endlich die Mittheilung des Analytikers, dass dieses oder jenes Endproduct einen niedrigeren Gehalt, als garantirt wurde, zeige, wenn dieses Product schon längst seinem Bestimmungsort zueilt? Man sieht ein, dass der Analytiker, welcher in solchen Fällen heute mit seiner Analyse der Fabrik einen grossen Dienst leisten kann, morgen oder übermorgen sich hiermit nur überflüssig, wenn nicht lächerlich macht.

Die dem augenblicklichen praktischen Bedürfnisse der Fabrik entspringenden Analysen können und sollen dem Chemiker den Anlass geben zu eingehenderen, mehr wissenschaftlichen Untersuchungen. Aber auch hier zersplittere man sich nicht in Einzelheiten, sondern concentrire seine Aufmerksamkeit ganz und voll auf die vorliegende praktische Frage, deren wissenschaftliche Behandlung hiermit nicht ausgeschlossen ist.

5. Das Eintragen der Analysenresultate.

Man hat oft dafür gesprochen und geschrieben, dass der Fabrikchemiker auch kaufmännische Kenntnisse haben solle. Ist dies in der That nothwendig? Wir müssen diese Frage insofern bejahen, als der technische Chemiker nicht nur gewisse kaufmännische Tugenden, wie Gewandtheit im Rechnen und Berechnen, peinliche Ordnungsliebe, Exactheit und Sauberkeit in der Buchführung besitzen, sondern auch die nothwendigsten Kenntnisse des Wechselrechtes und der doppelten Buchführung sich in der Fabrik aneignen soll. Zum Erwerb letzterer Kenntnisse giebt sein täglicher geschäftlicher Verkehr mit dem kaufmännischen Bureau reichliche Gelegenheit. Es wird ihm auf diese Weise nicht schwer werden sich einen allgemeinen Einblick in das Getriebe eines kaufmännischen Büreaus zu verschaffen, so dass er, wenn er später einmal Dirigent wird und den Büreauarbeiten näher zu treten hat, sich unschwer zurechtfinden kann.

Völlig ungerechtfertigt aber ist es, wenn man, wie dies vielfach geschieht, den Chemiker gewissermaassen zu einem „Commis-Chemiker“ stempeln möchte und wenn man von ihm verlangt, dass er detaillirte kaufmännische Kenntnisse schon mitbringe oder sich erwerbe. Der „Commis-Chemiker“ ist ebenso sinnlos wie der „Ingenieur-Chemiker“, mit einem Worte wie jeder Versuch, zwei Berufsarten zugleich erlernen und ausüben zu wollen. Es widerspricht dies durchaus dem modernen Princip der Arbeitstheilung, welchem in jeder anständigen Fabrik in ausreichender Weise Genüge geleistet werden muss und wird.

Um auf unser Thema zurückzukommen, so hat der Analytiker eines Fabriklaboratoriums allerdings einen nicht ganz unbeträchtlichen Theil seiner Arbeitszeit — falls hierfür nicht besondere Hilfskräfte angestellt oder angeleert sind — einer kaufmännischen Beschäftigung, dem Buchen der Analysenresultate zu widmen. Unter allen Umständen wird es deshalb für den Chemiker vortheilhaft sein, wenn er eine gefällige oder doch wenigstens eine saubere Handschrift besitzt.

Sehen wir uns nun das wohlgeordnete System der Aufzeichnung der Analysenresultate, wie solches in jeder guten und grösseren Fabrik herrscht, etwas näher an!

Die in der Fabrik arbeitenden Titirjungen schreiben ihre gefundenen Zahlen auf die neben ihrem Experimentirtisch hängenden Tafeln. Hier dienen sie zur augenblicklichen Orientirung der verschiedenen Aufsichtsbeamten. Ein Eintragen dieser Zahlen in Bücher findet nicht statt. Anders verhält es sich mit den Analysenzahlen der Laboratoriumstitirjungen. Die Tafeln, auf welchen diese Zahlen alltäglich verzeichnet werden, werden nach Fertigstellung in das Bureau des Laboratoriumschemiker gebracht und von diesem in das Analysen-Hauptbuch (wenn wir diesen Ausdruck gebrauchen dürfen) eingetragen. Die Analysenresultate, welche die Laboratoriumsjungen mit ihren Schichtproben alltäglich erlangen, bilden den Grundstock für das Hauptbuch. Der Laboratoriumschemiker fügt nur noch eine gewisse Zahl alltäglich oder periodisch vorgenommener quantitativer Bestimmungen hinzu. (Alle übrigen von ihm ausgeführten Analysen trägt der Chemiker, soweit nicht wieder besondere Bücher für diese oder jene Substanz bestehen, in sein gewöhnliches Analysenbuch ein.)

Die innere Einrichtung eines Analysen-Hauptbuches ist natürlich je nach der Fabrikationsbranche verschieden. Als Beispiel wählen wir hier das Analysen-Hauptbuch einer chemischen Fabrik, welche Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Leblanc-Soda fabricirt. Man beginnt gewöhnlich links mit den Rohmaterialien, lässt in der Mitte die Betriebsproducte und rechts die fertigen Producte folgen.

Demgemäss kommt in unserem Falle links: Pyrit (Gehalt an Schwefel), Kiesöfen (Gehalt der Kiesabbrände an Schwefel), Salz (Gehalt an Chlor-

natrium und Wasser), Natronsalpeter (Gehalt an maassgebendem Bestandtheil), Sulfat (Gehalt an freier Säure und unzersetztem Kochsalz), Kalkstein (Gehalt an kohlen saurem Kalk), Magerkohle (Aschengehalt), Rohsodaschmelzöfen (Gehalt der Rohsoda an kohlen saurem Natron und Schwefelnatrium), Rohsodalauge (Gehalt an kohlen saurem Natron, Chlornatrium, Schwefelnatrium, schwefelsaurem Natron), Sodarückstand (Gehalt an löslichem Natron), Calcinierte Soda (Titer; Gehalt an Kochsalz, schwefelsaurem Natron, kohlen saurem Kalk, Eisenoxyd und Glühverlust), Caustische Soda (Gesammt-Alkalinität).

Dies wäre etwa in Kürze das Schema für das Analysen-Hauptbuch einer Leblanc-Sodafabrik. Wie man bemerkt haben wird, sind hierbei Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nicht berücksichtigt, da die Prüfungen derselben sich auf Ermittlung der Grade Beaumé und auf einige qualitative Reactionen beschränken. Ebenso ist bei Pyrit nur der Gehalt an Schwefel (nicht aber auch der Gehalt an Kupfer, Arsen und Wasser) berücksichtigt, da eben derartige Hauptbücher, wenn sie nicht die Uebersichtlichkeit verlieren sollen, nur die wichtigeren und sehr häufig vorkommenden analytischen Prüfungen berücksichtigen dürfen.

Nehmen wir nun für unseren Fall je vier Kiesöfen, Sulfatöfen und Rohsodaschmelzöfen an, so erhalten wir für unser Hauptbuch folgendes Schema (siehe S. 40 u. 41).

In vielen grossen Fabriken hat der Laboratoriumschemiker neben diesem Analysen-Hauptbuch noch ein Fabrikations-Hauptbuch¹⁾ zu führen. In letzterem sind die pro Tag (resp. pro Schicht) angewendeten Gewichtsmengen Rohmaterialien und erhaltenen Zwischen-, Neben- und Endproducte nach Gewicht, Maass und Stärke (resp. Gehalt) u. dgl. mehr verzeichnet.

Nächst diesen beiden Büchern ist das wichtigste das gewöhnliche Analysenbuch, in welches der Analytiker die Hauptmasse der von ihm ausgeführten Analysen einträgt und zwar ohne schematischen Zwang, lediglich nach dem Datum geordnet.

Ausserdem aber hat der Laboratoriumschemiker einer grossen chemischen Fabrik noch eine ganze Reihe anderer Bücher zu führen, wie z. B. für Rauchgasanalysen, für gewisse andere, in dem betreffenden Fabrikationszweige regelmässig anzustellende Analysen, für mehr wissenschaftliche, zur Lösung schwebender Probleme des Betriebes unternommene Versuche u. s. w. Natürlich aber lässt sich in dieser Richtung kein auch nur annähernd für

¹⁾ Es werden alsdann jeden Morgen die „Fabrikationstafeln“, auf welchen die pro Schicht verarbeiteten und fabricirten Mengen der verschiedenen Materialien vermerkt sind, aus der Fabrik ins Laboratorium gebracht und dort von dem Chemiker resp. dessen Gehülfen, in manchen Fabriken auch von dem jüngsten Betriebsführer in das Fabrikationsbuch eingetragen.

1887.

Rohsodalauge				Soda- rückstand	Calcinierte Soda					Caustische Soda (Titer)	Besondere Bemerkungen
Na ₂ CO ₃	NaCl	Na ₂ S	Na ₂ SO ₄		Titer	Cl Na	Na ₂ SO ₄	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃		

Bei dieser Gelegenheit wird er von dem Analytiker eine Art Rapport ebenfalls sich geben lassen können. Der Analytiker sei hierbei darauf bedacht, möglichst wenig Worte zu machen. Er trage mit klaren Worten seinen kurzen Rapport vor und bedenke stets, dass derjenige, dem er ihn vorträgt, nicht viel Zeit für ihn übrig haben kann.

Dass sich ausser dem Director auch die Betriebsführer, Ingenieure u. s. w. im Laboratorium nach Fertigstellung der täglichen Analysen einfinden, um die Resultate zu lesen und zu besprechen, versteht sich bei der grossen Rolle, welche die analytische Controle in chemischen Fabriken spielt, von selbst. Es versammelt sich auf diese Weise nach und nach sehr oft der ganze „Generalstab“ der Fabrik im Bureau des Analytikers, um in lebhafter Weise die Analysenresultate des vergangenen Tages zu besprechen.

7. Berechnung, Zusammenstellung und Begutachtung der Analysen.

Der Analytiker einer grossen Fabrik muss Gewandtheit im gewöhnlichen Rechnen besitzen, widrigenfalls er viele Zeit unnütz vergeuden wird. Man denke nur an die vielen Additionen, welche bei Ermittlung der Monatsmittel (siehe später) zu machen sind. Es sind da für zahlreiche Abtheilungen 60, resp. 62 einzelne Posten (bei der Annahme eines kontinuierlichen Betriebes von 30 resp. 31 Tagen) zu addiren und wehe demjenigen, welcher in solchen Additionen nicht sattelfest ist. Er wird mit seinen Monatsmitteln 4 und 6 Stunden zubringen, wenn ein Anderer schon in 2 Stunden fertig ist. Auch die Inventaraufnahmen erfordern einen gewandten Rechner.

Die Zusammenstellung der Analysenresultate auf Grund der gemachten

Einzelbestimmungen macht dem jüngeren Analytiker Anfangs zuweilen noch einige Schwierigkeiten. Er übe sich, um Gewandtheit auf diesem Gebiete zu erlangen, in der Zusammenstellung der Analysenresultate einer Wasseranalyse u. dgl. mehr.

Bei Abfassung der Analysenresultate vermeide man jeden gelehrten Anstrich. Man bedenke, dass die Analysen nicht nur von Chemikern, sondern auch von Ingenieuren, Kaufleuten u. s. w. gelesen und gut verstanden werden sollen. Diesen wohlmeinenden Rath darf übrigens der Handelschemiker ebenso gut beherzigen als der Fabrikschemiker. Wenn ersterem von einem Bauer oder Bürgersmann eine Wasseranalyse übertragen wird, so will der Auftraggeber nicht wissen, ob die Salpetersäure nach Tiemann und die salpetrige Säure nach Feldhausen bestimmt ist¹⁾. Derartige Angaben machen ihn nur confus und misstrauisch. Was der Auftraggeber wissen will, ist hauptsächlich die klare Antwort auf die Frage, ob das Wasser trinkbar resp. verwendbar für diesen oder jenen Zweck ist.

Auch der Fabrikant, welcher seinem Chemiker Substanzen zu untersuchen giebt, interessirt sich in vielen Fällen weniger um die Analysenresultate, als um die aus letzteren gezogenen Schlüsse, zu welchen häufig sein eigenes chemisches Wissen nicht ausreicht. Wenn er beispielsweise seinem Chemiker das Fabrikat eines Concurrenten zur Analyse giebt, so interessirt ihn oft am meisten die Frage, auf welche Weise, mit welchen Materialien dieses Product voraussichtlich gewonnen wird, welches die wahrscheinlichen Gewichtsmengen der angewendeten Rohmaterialien sind, oder in welcher Hinsicht sich die Darstellungsweise (z. B. in Bezug auf angewendete Glühtemperatur u. dgl.) von der eigenen unterscheidet.

Kurz es genügt oft nicht, lediglich die Analysenresultate anzugeben, sondern es muss sich hierzu noch ein auf diesen Resultaten fussendes Gutachten hinzugesellen. Auch bei Abfassung dieses Gutachtens vermeide man jeden Wortschwall und bemühe sich, in wenigen Worten und Zeilen seine Ansicht niederzulegen. Denn „wer Viel sagt, sagt Nichts“.

8. Die Wochen- und Monatsmittel.

Haben die im Analysen-Hauptbuch eingetragenen Zahlen schon an und für sich einen besonderen Werth, weil sie die Durchschnittszahlen von etwa je 12 Stunden, die Durchschnittsproben von etwa 6—30 (oft auch noch mehr) Einzelproben repräsentiren, so erhöht man ganz allgemein ihren Werth bedeutend noch dadurch, dass man sie selbst wieder nach

¹⁾ In besonderen Fällen (wenn beispielsweise eine Gegenanalyse eines anderen Chemikers zu gewärtigen ist) kann es allerdings nothwendig sein, derartige Notizen, die aber dann nur für den Chemiker der anderen Partei berechnet sind, hinzuzufügen.

einer bestimmten Frist zusammenaddirt und hierdurch noch weit bessere Durchschnittszahlen erhält. Gewöhnlich geschieht diese Addition nach Ablauf eines Monats und nennt man diese Operation „die Berechnung der Monatsmittel“.

Angenommen, es sei eine Fabrik mit continuirlichem Betriebe, der betreffende Monat habe 30 Arbeitstage gehabt und die täglich in das Hauptbuch eingetragenen Zahlen seien durchschnittlich das Mittel von 20 Einzelproben, so werden die Monatsmittel die Durchschnittszahlen von $30 \times 2 \times 20 = 1200$ Einzelproben sein. Man begreift, dass der Fabrikant an der Hand dieser Monatsmittel ein sehr gutes und zuverlässiges Bild des chemischen Ganges der Fabrikation erhält. Diese Zahlen sagen ihm auf's Deutlichste, ob der maassgebende Gehalt der verschiedenen Rohmaterialien, Zwischen- und Endproducte sich vortheilhaft oder unvortheilhaft verändert hat, ob die schädlichen Beimengungen sich vermehrt oder vermindert haben im Vergleich zu anderen Monaten.

In Belgien und Frankreich, Ländern, welche in exacter kaufmännischer Führung grosser Geschäfte Vorzügliches leisten, werden diese Mittel schon alle 14 Tage gemacht. („Moyennes des quinzaines“; „faire la quinzaine“).

Erwähnt sei hier noch, dass man zuweilen von einzelnen Substanzen neben den berechneten Monats- oder Wochenmitteln auch wirkliche Mittel sich herstellt, indem man 8, 14 Tage und länger täglich von der Probe, welche von den Laboratoriumsjungen untersucht wird, etwas in eine grössere Flasche oder Kiste schüttet und den so erhaltenen Wochen- oder Monatsdurchschnitt analysirt.

9. Die innere Einrichtung der Fabriklaboratorien.

Man begegnet auch heute wohl noch in den Kreisen solcher chemischer Fachgenossen, welche sich einseitig auf theoretische Forschungen geworfen, ohne Interesse und Verständniss für die chemische Industrie zu haben, der Auffassung, dass ein Fabriklaboratorium irgend ein finsterer, verwahrloster kleiner Raum sei, in welchem die nothdürftigsten Vorrichtungen und Apparate zur Ausführung der täglichen Prüfungen vorhanden seien. Boden und Tische denkt man sich mit dichtem Staub, die Wände mit einem weitverzweigten Netz von Spinnweben bedeckt.

Wenn wir auch diese Schilderung in humoristischer Weise übertrieben haben, so steht doch so viel fest, dass solche eingefleischten theoretischen Chemiker sich oft nicht genug wundern können über die reiche Ausstattung, den freundlichen Eindruck und die Sauberkeit der Fabriklaboratorien.

Früher, vor ca. 30 Jahren, als die eigentliche analytische Controle in den Fabriken eingeführt wurde, stand es allerdings um die innere Aus-

stattung der Fabriklaboratorien noch nicht so glänzend. Heute aber hat sich dies gänzlich geändert und kann man mit vollem Rechte sagen, dass ein schlecht eingerichtetes Fabriklaboratorium auf eine schlecht geleitete Fabrik schliessen lässt.

Die Fabriklaboratorien haben für sich einen Vorzug, der unter anderen Verhältnissen ein Fehler wäre, wir meinen die Einseitigkeit, mit welcher ihre ganze Einrichtung nur auf die specielle Branche zugespißt ist. Wir treffen alle Apparate und Utensilien, deren das Laboratorium einer Sodafabrik, eines Farb- oder Hüttenwerkes u. s. w. bedarf, stets in tadellosester Form und vollzählig an. Es ist den Fabriklaboratorien, weil sie nur an ihre Branche zu denken brauchen, auch viel leichter gemacht, sich mit relativ geringen Kosten einzurichten und zu unterhalten.

Die innere Einrichtung der Fabriklaboratorien, soweit sie die bekannten Glas- und Porzellansachen u. s. w. betrifft, unterscheidet sich nicht von den anderen Laboratorien. Dagegen müssen in ersteren, entsprechend der grossen Bedeutung, welche die Maassanalyse in Fabriken hat, naturgemäss alle hierzu nöthigen Utensilien in reichhaltigster Weise vorhanden sein. Nimmt man beispielsweise an, dass in der Fabrik 2, im Laboratorium 4 Titirjungen beschäftigt sind, so werden dieselben mindestens $6 \times 2 = 12$ Büretten im ständigen Gebrauch haben. Rechnet man für den Chemiker 6 Büretten, so gelangt man zu der Zahl von 18 Büretten, welche natürlich für grosse Fabriken berechnet ist, aber in solchen meist noch beträchtlich überschritten wird. Ebenso zahlreich sind im Verhältniss die nöthigen Pipetten von 10, 20, 25 ccm, die Messkolben von 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 ccm u. dgl. Die nöthigen titrirten Lösungen (in erster Linie Schwefelsäure und Salzsäure) werden, dem grossen Verbräuche im Laboratorium und in der Fabrik entsprechend, in grossen Mengen (von ca. 50—250 l auf einmal) dargestellt.

Zum Erhitzen und Glühen der täglichen Schichtproben kann man natürlich nicht das theure Platin verwenden. Man hat statt dessen einfache aber sauber gehaltene eiserne Schälchen und Schalen (wie sie ähnlich für die kleinen Sandbäder dienen), in welchen man diese Operationen vornimmt.

Dass die Wagen, vor Allem aber die feine chemische Wage von tadelloser Construction sein müssen, versteht sich von selbst. In grossen chemischen Fabriken wird dieser Bedingung auch stets genügt sein. In kleineren Fabriken dagegen wird der Chemiker nicht selten in die Lage kommen, sich über mangelhafte Qualität seiner unentbehrlichsten Hilfsmittel beklagen zu müssen. (Man beachte desshalb ja die im nächsten Abschnitte gegebenen Rathschläge hinsichtlich Wahl der Fabriken.)

In keiner grossen chemischen Fabrik wird man die zu Gasanalysen nöthigen Apparate und Utensilien, seien dies nun Bunte'sche Gasbüretten oder der Orsat'sche Apparat oder ähnliche Utensilien, vermissen. Am

besten hält man sich mindestens 3—4 Bunte'sche Büretten (da oft an drei Stellen der Fabrik zugleich Gasuntersuchungen gemacht werden können) und einen Orsat'schen Apparat, welcher letzterer namentlich bei Untersuchung der Rauchgase von Dampfkesseln und der Gase von Schmelzöfen (Rohsodaschmelzöfen, Cupolöfen u. dgl.) sehr gut zu gebrauchen ist. (Das Nähere über beide Apparate siehe im folgenden Abschnitte.)

Auch ein gut ziehender Abzug muss in jedem guten Fabriklaboratorium vorhanden sein. Eventuell lasse sich der Chemiker einen solchen sofort herrichten, da er sonst beständig in einer qualmenden, schädlichen Atmosphäre zu leben gezwungen ist. Aus gleichen Gründen halte er auf gute Ventilation, wie sie sich auch ohne künstliche Vorrichtungen einigermaßen wenigstens herstellen lässt.

Namentlich vor einer Klippe möchten wir den jungen, in die Technik eintretenden analytischen Chemiker warnen: er mache niemals seine Analysen mit halbrichtigem und halbvollzähligem Material und gebe niemals seinen Namen und seine Unterschrift für eine Analyse, welche er mit solchem mangelhaften Material auszuführen hatte. Er erkläre vielmehr von vornherein „suaviter in modo, fortiter in re“, dass zur Ausführung einer richtigen Untersuchung das unumgänglich nothwendige Material nicht vorhanden sei.

Dies führt uns zur Frage, welche Ausrüstung muss das Laboratorium eines Fabrikchemikers (wir schliessen hier also die Laboratorien der Titrirungen aus) unbedingt besitzen, wenn es seinen Zwecken genügen soll? In dieser Allgemeinheit lässt sich allerdings bei den so verschiedenen analytischen Anforderungen der einzelnen Zweige der Technik die Frage nicht beantworten. Um aber hier nur einige wichtigeren, in jedem Laboratorium gebrauchten Gegenstände herauszugreifen, so können wir wohl als zum eisernen Bestand eines Fabriklaboratoriums (wir sprechen stets von einem Laboratorium einer grösseren Fabrik und der chemischen Grossindustrie) gehörend rechnen: etwa 4 Platintiegel, 1 grosse Platinschale à ca. 70 g und 1 kleine Schale à ca. 35 g Gewicht, Platinspatel, Platinblech und Platindrähte verschiedener Dicke, einige grosse und kleine Porzellantiegel, je zwei Dutzend Bechergläser, Erlenmeyer'sche Kolben, runde Kochkolben und Messkolben (Literflaschen) verschiedener Grössen, 1 Dutzend Pipetten à 1, 5, 10, 20 und 50 ccm, 3 Dutzend Trichter in den üblichen verschiedenen Grössen für Filtrationen, 2 Dutzend kleinere, mittlere und grössere Porzellanschalen. Dieser eiserne Bestand, auf dessen stetige sofortige Ergänzung man bedacht sei, bildet die Grundlage zu einem gedeihlichen Arbeiten. Nichts ärgerlicher für einen Chemiker, als ein periodisch oder gar chronisch vorhandener Mangel an seinem täglichen Arbeitszeuge!

Was den Kostenpunkt betrifft, so glaube ich auf Grund vielfältiger Erfahrungen versichern zu können, dass ein Fabriklaboratorium comme il

faut immerhin 3000 Mark einmalige Anschaffungskosten für die notwendigen Apparate, Reagentien, Glassachen, Tische, Schränke u. dgl. verursacht und dass die Unterhaltungskosten (den chemischen Consum der Titrirjungenarbeitsstätten eingerechnet) nicht unter 1000 Mark pro Jahr betragen, aber leicht auf 2500—3000 Mark und darüber in grossen Laboratorien steigen können. Detaillirtere Angaben hier zu machen, ist natürlich ganz unmöglich, da dies ausserordentlich in den verschiedenen Fabriken variiren kann. Wohl zu beachten ist aber, dass die Unterhaltungskosten mit Zunahme der nöthigen Titrirjungen beträchtlich steigen. Ein Laboratorium, in welchem ein einzelner Chemiker wissenschaftliche Untersuchungen macht, wird oft ungleich weniger gebrauchen als ein Fabriklaboratorium, welches zahlreiche Titrirjungen mit Material zu versorgen hat.

Durch zweckentsprechende Auswahl der Bezugsquellen kann der Chemiker seiner Fabrik sehr viel sparen. Nicht immer allerdings ist das Billigere zugleich auch gut.

Hat der Chemiker das Vertrauen seines Chefs sich erworben, so wird ihm derselbe hinsichtlich der Anschaffungen keinerlei Vorschriften machen. Natürlich aber darf ersterer nicht von der Meinung ausgehen, dass ein grosses Geschäft ohne Schmerzen ein paar hundert Mark mehr verausgaben könne. Im Gegentheil, das ihm geschenkte Vertrauen muss für ihn ein Grund mehr sein, mit grösster Gewissenhaftigkeit nur Nothwendiges zu bestellen.

Uebrigens — Eines ziemt sich nicht für Alle! Oft hat man mit Herren zu thun, welche einem Angestellten ein derartiges Vertrauen nicht zu schenken vermögen, oft auch macht sich der Chemiker durch allzuschwenderische Bestellungen dieses Vertrauens verlustig.

10. Die äussere Stellung des Fabrik-Analytikers.

Die Zeiten, wo man direct vom Assistenten oder Studenten zum Fabrikdirector befördert wurde, sind vorbei. Der Chemiker ist nicht mehr wie noch vor 40 Jahren eine seltene Waare, um dessen Besitz unternehmende Geschäftsleute sich streiten konnten. Bei dem gewaltigen Zudrang zu dem chemischen Studium in den letzten 20 Jahren, bei der beschämenden Concurrenz, welche dem Chemiker von in technischen Schnellbleichen gedrillten Analysirmaschinen bereitet wird und bei dem fast nirgends mehr brillanten Verdienste der Geschäfte sind naturgemäss — wenn auch nur vorübergehend — die Chancen des Chemikers, wie auch anderer technischer Berufsarten, etwas weniger günstige als früher. Kleine Fabriken und weniger penible grössere Geschäfte werden sich eine derartige Sachlage stets zu Nutzen machen. Grössere anständige Fabriken, welche gut bezahlen können und wollen, werden auch zur Zeit grösseren Angebotes dieselbe Achtung vor wissenschaftlicher Arbeit und treuem Pflichteifer haben.

Desshalb „prüfe, wer sich lange bindet!“ Vor allen Dingen vermeide der Chemiker, welcher irgendwie Herr seiner Entschliessungen ist, in Fabriken zu treten, welche nicht innerhalb des Gebietes der chemischen Grossindustrie liegen. Theerfarben-, Ultramarin-, Soda-, Potasche-, Salpeter-, Schwefelsäure-, grosse k. Düngerfabriken gehören zu denjenigen, welche ein junger Chemiker bevorzugen soll — vorausgesetzt, dass er wählen zu können in der Lage ist. Zuckerfabriken sind schon weit weniger empfehlenswerth, weil leider in ihnen der junge Chemiker meist nur auf die Dauer der 3—5monatlichen Campagne engagirt ist und mit Beendigung der Fabrikation auch sofort den Laufpass erhält.

Auch Fabriken, wie Cement-, Gas-, Maschinenfabriken u. dgl. sind weniger empfehlenswerth. Denn sie stehen schon zu wenig in directer Berührung mit den tonangebenden erstgenannten Fabriken. Eine Soda- oder Farbenfabrik wird beispielsweise einem Chemiker, der 5 Jahre in einer der letztgenannten Fabriken thätig war, diese Praxis bei weitem nicht so hoch anrechnen, als wenn er dieselbe Zeit in einer Fabrik der eigentlichen chemischen Grossindustrie gewesen wäre. Es kommt hinzu, dass solche Branchen (man denke beispielsweise an die Gas- und Maschinenfabriken) nur selten Chemiker engagirt haben, so dass die Aussicht, in demselben Fache weiterzukommen, eine sehr geringe ist. Desshalb wähle man solche Fabriken nur dann, wenn die Bedingungen sehr günstige und die Aussichten auf eine dauernde einträgliche Stellung möglichst sichere und garantirte sind. Eine Anfangsstelle von 600 Thalern in der chemischen Grossindustrie ist entschieden mehr werth als eine mit 800 Thalern oder noch mehr bezahlte Stelle in einer nicht-chemischen Fabrik.

Auch die Stellungen in Hüttenlaboratorien sind für eigentliche Chemiker meist weniger aussichtsreich. Hier werden die „Hüttenmänner“, welche auf den technischen Hochschulen ihre fachmännische (und hierbei auch ihre chemisch-analytische) Ausbildung erlangen, bevorzugt sein, da sie auch im Betriebe vermöge ihrer Specialkenntnisse besser zu verwerthen sind.

Naturgemäss bleibt also die eigentliche chemische Grossindustrie (und neben ihr in zweiter Linie die kleineren chemischen Industrien) das eigentliche Feld für den jungen stellensuchenden Chemiker. Fast stets (in grossen chemischen Fabriken wenigstens) wird die erste Zeit seiner practischen Thätigkeit der Analyse gewidmet sein. Erst wenn er sich hier eingewöhnt und bewährt hat, steigt er bei eintretenden Vacanzen zum Betriebsführer empor. Nicht selten allerdings — und immer mehr in neuester Zeit — sind in grossen Fabriken die Analytiker-Stellen von solcher Bedeutung, dass sie zum eigentlichen Lebensberuf werden.

Sehen wir uns nun die Collegen eines Fabrikanalytikers näher an! Es sind dies zunächst ein oder einige Betriebsführer. Grosse Leblanc'sche Sodafabriken besitzen beispielsweise in der Regel drei Betriebsführer, einen

für die Schwefelsäure, den zweiten für die Salpetersäure und den dritten für die Soda. In ähnlicher Weise sind in Farbenfabriken die einzelnen Farben an eine mehr oder weniger grosse Zahl von Betriebsführern übertragen.

Die grossen chemischen Fabriken besitzen in der Regel mehrere Chemiker oder Ingenieur, zu welchen sich noch die verschiedenen, sehr oft nicht akademisch gebildeten Angestellten des Maschinen- und Bauhofes (Chefs der verschiedenen Ateliers, Leiter der Bauarbeiten etc.) anschliessen.

Das Verhältniss des Analytikers zu allen diesen Beamten (in erster Linie zu den Betriebsführern) muss ein durchweg coordinirtes sein und hat der Analytiker im eigensten Interesse und im Interesse einer gedeihlichen Entfaltung der Laboratoriums-Thätigkeit strenge darauf zu sehen, dass er dieses Recht der Coordination in geschäftlichen Dingen ebenso sehr den Betriebsführern gegenüber wahrt, als er es den Atelierchefs etc. nicht schroff verweigert. Eine chemische Fabrik darf kleinliche Rang- und Standesunterschiede nicht kennen! Unbeschadet der völligen Selbstständigkeit des chemischen Laboratoriums hat der Vorstand desselben natürlich die (im Tone von Wünschen, nicht von Befehlen gegebenen) Aufforderungen der Betriebsleiter zur Ausführung dieser oder jener Untersuchung möglichst sofort zu befolgen. Denn in vielen Fällen wird allein der Leiter des betr. Betriebes in der Lage sein, die momentane Nothwendigkeit oder Zweckmässigkeit dieser oder jener analytischen Prüfung zu beurtheilen und handelt es sich dann, wenn dem Betriebe wirklich genützt werden soll, in der Regel darum, dass sofort die verlangte Untersuchung ausgeführt werde. Ein Analytiker, welcher hiervon nicht überzeugt ist und in falsch verstandenem Selbstständigkeitsgefühl die Ausführung der vom Betriebsführer gewünschten Analysen absichtlich hinauszögert, macht deshalb für den rechten und echten Fabrikanten einen lächerlichen Eindruck.

Natürlich versteht es sich aber auf der anderen Seite von selbst, dass der Analytiker wirkliche (nicht selten und namentlich bei neu eintretenden Chemikern versuchte) Uebergriffe in seine Rechte, mögen dieselben von den Betriebsführern oder dem Bureaupersonal ausgehen, stets höflich, aber entschieden zurückzuweisen hat, falls er nicht absichtlich das Ansehen seiner Stellung schädigen will.

Was nun seinen Verkehr mit den Arbeitern betrifft, so lasse er zwar von vornherein allzu ideale Auffassungen bei Seite, vermeide es aber auch entschieden, in den hin und wieder beliebten entgegengesetzten Fehler einer durchaus pessimistischen Ansicht zu verfallen. Wer die Arbeiter mit strenger Gerechtigkeit behandelt, dabei sich stets consequent bleibt und namentlich in seinen Anordnungen und Befehlen nichts Unbedachtes und Unbilliges fordert, wird gar bald willigen Gehorsam finden, zumal wenn er es versteht, das Ehrgefühl der besseren Arbeiter wach zu halten.

Die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren analytischen Apparate (mit besonderer Berücksichtigung der Gasanalyse).

Entsprechend der hohen Bedeutung, welche gegenwärtig die technische Gasanalyse für die chemische Industrie besitzt, sollen im Folgenden alle wichtigeren gasanalytischen und einige sonstige technisch-analytische Apparate, soweit sie nicht nur specielles Eigenthum einer bestimmten Industriebranche, sondern Gemeingut der ganzen Industrie sind, beschrieben werden.

Alle anderen, nicht unter diesen Gesichtspunkt fallenden gasanalytischen Apparate finden — soweit sie überhaupt von Wichtigkeit sind — in den betreffenden einzelnen Abschnitten der Specialbranchen Berücksichtigung, während die bei Ausführung von Gasanalysen vorkommenden allgemeinen Manipulationen u. s. w. in dem späteren Abschnitte „technische Gasanalyse“ besprochen werden.

Die technische Gasanalyse hat sich in den letzten Jahren ganz ausserordentlich entwickelt, namentlich auch mit Hinsicht auf die möglichste Vereinfachung der hierzu nöthigen Apparate und Operationen. Soll die Gasanalyse der chemischen Industrie wirkliche Dienste leisten, so muss dieselbe ununterbrochen ausgeübt werden. Sie muss einen ein für alle Mal feststehenden Theil der analytischen Controle der Fabrikation bilden.

Hieraus folgt aber, dass in einer wohlgeleiteten Fabrik die regelrechte gasanalytische Controle gleich der übrigen Betriebscontrole vorzugsweise in Händen gewöhnlicher Titrirungen ruht und dass demgemäss nur solche gasanalytischen Apparate der Industrie wesentliche und nachhaltige Dienste zu leisten heutzutage berufen sind, welche ohne Bedenken einem intelligenten jugendlichen Arbeiter anvertraut werden können. Gegen Apparate, welche dieser Forderung nicht genügen, wird sich die Industrie — soweit es sich nicht etwa um nur seltener von Seiten des Chemikers vorzunehmende Untersuchungen handelt — stets und mit Recht ablehnend verhalten.

Bei der raschen Entwicklung der technischen Gasanalyse sind Apparate, welche vor wenigen Jahren noch allenthalben angewendet wurden, mehr und mehr von einfacheren und vollkommeneren, denen sie selbst nicht selten zum Vorbild dienten, ganz verdrängt oder doch sehr zurückgedrängt worden. Dieses Schicksal haben u. A. auch die bekannte Winkler'sche Bürette und der Liebig'sche Apparat zur raschen Bestimmung des Sauerstoffes erfahren, indem erstere in der Bunte'schen Bürette, letzterer im Lindemann-Winkler'schen Apparate und ähnlichen Constructionen einen überlegenen Rivalen erhielt.

Weitaus die meiste Anwendung in der chemischen Industrie findet gegenwärtig die Bunte'sche Bürette, welche, was Leichtigkeit der Handhabung, Schnelligkeit der Ausführung der Bestimmungen und Genauigkeit der Resultate betrifft, für den Fabrikanten kaum etwas zu wünschen übrig lässt. Sie ist gleich gut verwendbar für unter stärkerem oder schwächerem Drucke oder unter starker oder schwacher Aspiration stehende Betriebsgase. Die mit ihrem Gebrauche verbundenen Manipulationen sind so einfach, dass jeder halbwegs brauchbare jugendliche Arbeiter dieselben in wenigen Uebungsstunden sich zu eigen macht. Die Calamität des Undichtwerdens der Hähne, welche bei dem Orsat'schen Apparat sich öfters einzustellen pflegt, kommt bei den Bunte'schen Büretten, wie ich auf Grund mehrjähriger Erfahrungen versichern kann, absolut nicht mehr vor.

Der Orsat'sche Apparat, nach der Bunte'schen Bürette der am meisten in der Industrie angewendete gasanalytische Apparat, ist für eine mit einer genügenden Zahl Bunte'scher Büretten nebst den nöthigen Saugvorrichtungen zum Ansaugen der Gase versehene Fabrik vollkommen überflüssig. Indessen wird er noch ausserordentlich häufig und mit besonderer Vorliebe zur Untersuchung der Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen angewendet und muss auch zugegeben werden, dass er sich für diesen Zweck ausserordentlich gut eignet.

Fast noch mehr als diese beiden Apparate dürfte gegenwärtig das Lunge'sche Nitrometer in seinen verschiedenen Modificationen der augenblicklich in der Industrie verbreitetste gasanalytische Apparat sein. Lunge selbst und andere Chemiker haben die ausserordentlich vielseitige Verwendbarkeit dieses Apparates, welcher zu den beliebtesten der chemischen Technik zählt, dargethan.

Hieran schliessen sich nun einige, ebenfalls häufiger gebrauchte Apparate, wie das Knop-Wagner'sche Azotometer, der Scheibler'sche und Baur'sche Kohlensäureapparat, der Lindemann-Winkler'sche Apparat in seinen verschiedenen Modificationen. Auch die Hempel'schen Methoden und Apparate zur Analyse der Gase finden in der Industrie immer mehr Beachtung und Anwendung, was sie ihrer Vorzüglichkeit halber mit vollem Rechte verdienen. Die Hempel'sche Bürette

und Absorptionspipette leistet dem Fabriksanalytiker überall da werthvolle Dienste, wo die gasanalytischen Operationen zu complicirt werden, um sie gewöhnlichen Jungen anzuvertrauen und wo doch rasche Ausführung der Versuche erwünscht oder nothwendig ist.

1. Die Bunte'sche Bürette¹⁾.

Dieselbe dient zum Abmessen von je 100 ccm Gas, welche auf eine höchst einfache Weise unter stets gleichen Druck gebracht werden (wodurch also die Reduction auf den Normalbarometerstand vermieden wird). Nachdem die Bürette mit dem betreffenden Gase gefüllt ist (die Einzelheiten siehe weiter unten), lässt man aus dem hochstehenden Gefässe *c* Fig. 12 Wasser durch den geöffneten Hahn *a* einfließen. Wenn das Wasser nicht mehr von selbst steigt, dreht man den Dreiweghahn *b* vorsichtig so, dass der trichterförmige, mit Wasser gefüllte Aufsatz *c* in Verbindung mit der Bürette kommt, und lässt das überschüssige Gas ent-

Fig. 10.

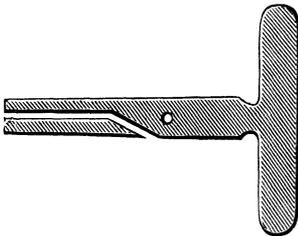
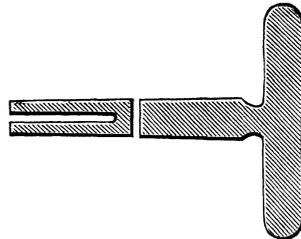


Fig. 11.



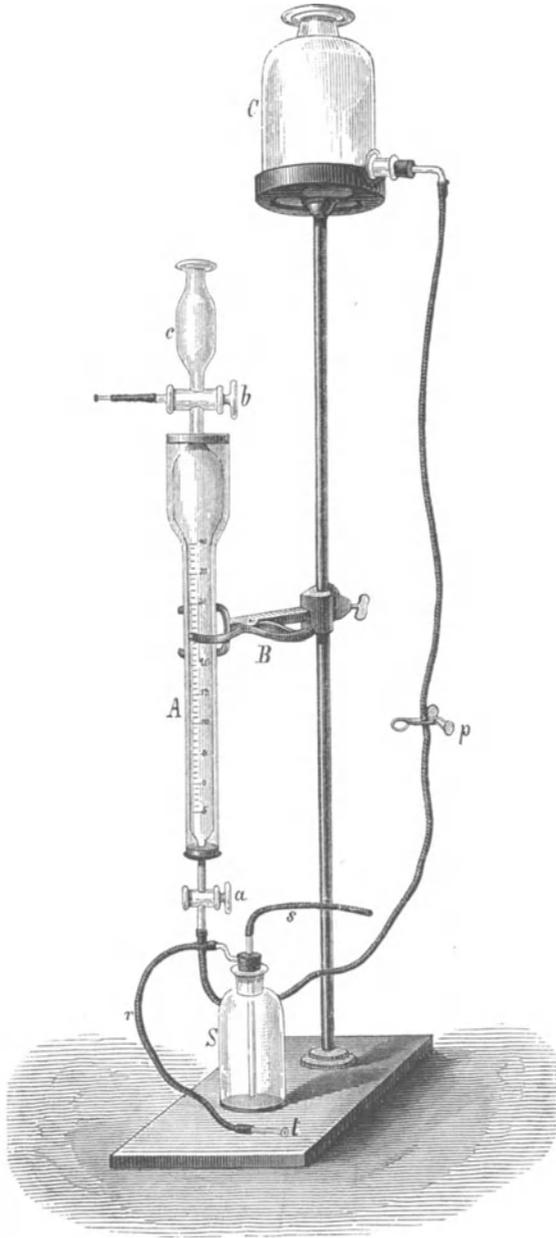
weichen, bis das Wasserniveau auf dem Nullpunkt steht. Der trichterförmige Aufsatz hat eine Marke. Es bezeichnet dies die Stelle, bis zu welcher man ihn mit Wasser zu füllen hat, um das in der Bürette befindliche Gas genau unter den Druck der Atmosphäre vermehrt um eine Wassersäule von einigen Centimetern Höhe zu bringen. Man dreht zu diesem Zweck den oberen Hahn kurze Zeit in die Stellung von Fig. 11 und schliesst ihn wieder, wenn kein Wasser mehr aus dem trichterförmigen Aufsatz in die Bürette herabfließt.

Wenn auch die Einrichtung eines Dreiweghahnes den Meisten bekannt sein wird, so geben wir hier doch der allgemeinen Verständlichkeit halber eine Beschreibung desselben. Derselbe besitzt eine Längs- (axiale) und eine Querbohrung, wie Fig. 10 zeigt.

In der Stellung Fig. 10 communicirt die Bürette mit der äusseren Luft, resp. mit dem Gasraum. In der Stellung, wie sie Fig. 11 zeigt,

¹⁾ Gasbel. 1877, 447; 1878, 263. Dingl. 227, 167; 228, 529. Thonind. Z. 1878, Nr. 25 u. 26.

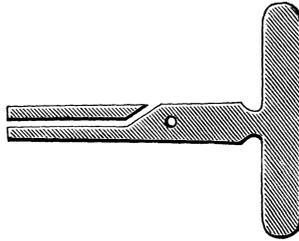
Fig. 12.



communicirt der Trichteraufsatz mit dem Innern der Bürette und bei der Stellung der Fig. 13 stehen äussere Luft (resp. Gasraum) und Trichteraufsatz in Verbindung.

Ist das zu entnehmende Gas unter Druck, so bringt man den Dreiweghahn in die Stellung von Fig. 10 und lässt das Gas mittelst einer Kautschukleitung durch die Bürette strömen. Stehen die zu untersuchenden Gase unter schwacher Aspiration (wie bei den Rauchgasen der Dampfkesselfeuerungen), so füllt man die Bürette, falls man die Gase nicht durch Aspiration mittelst ausfliessenden Wassers in die Bürette saugen will, mittelst einer Kautschukpumpe, welche man mit der unteren Spitze der Bürette verbindet. Ist dagegen das Gas unter starker Aspiration (wie es beispielsweise bei dem Saturationsgase der Zucker- und Ammoniaksoda-fabriken zwischen Kalkofen und Gaspumpe der Fall ist), so hat man dieselbe durch eine fliessende Wassersäule, welche länger ist als die Höhe

Fig. 13.



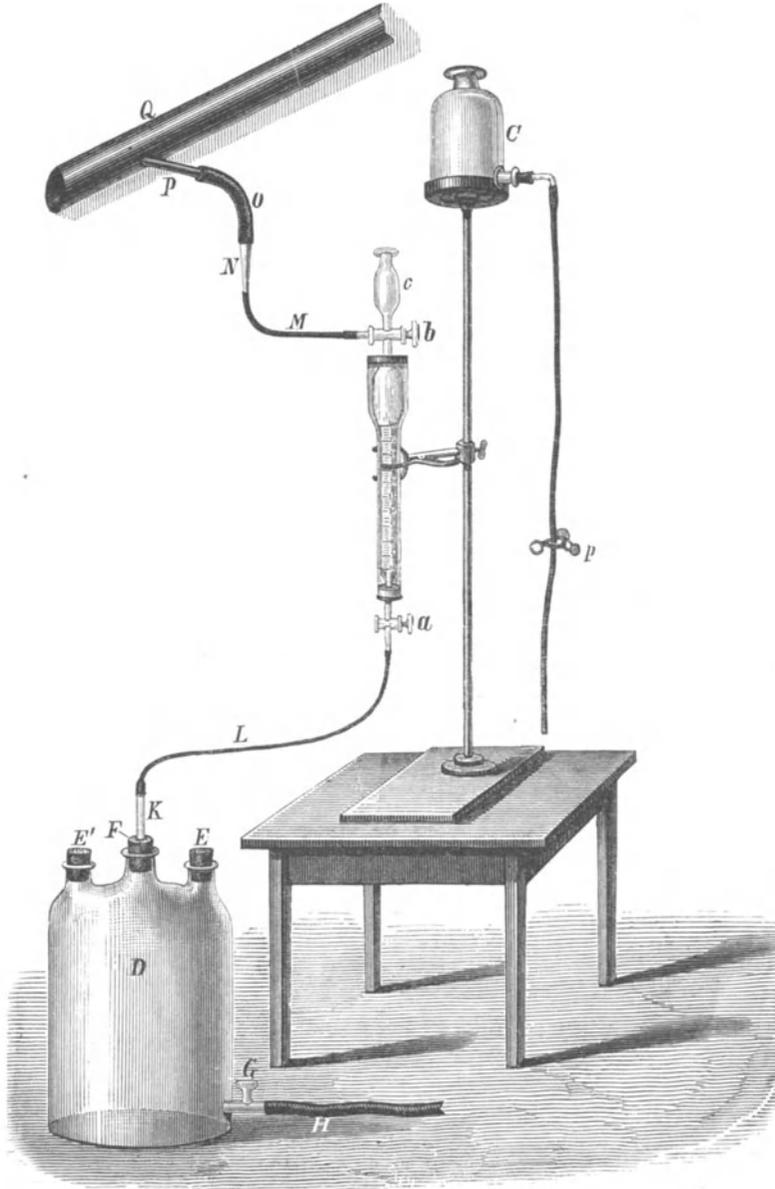
der Gasaspiration, durch die Aspiration einer Körtling'schen Wasserstrahlpumpe oder einer im Betriebe etwa vorhandenen Vacuumpumpe u. dgl. m. zu überwinden¹⁾.

Wir fassen im Folgenden letzteren Fall als den complicirteren in's Auge. Fig. 14 zeigt die Anordnung des Apparates. In der das aspirirte Gas enthaltende Rohrleitung *Q* befindet sich luftdicht das Rohrstück *P* und an letzterem der dicke Gummischlauch *O*. Hieran schliesst sich das gegen *M* ausgezogene Glasröhrenstück *N*, welches mittelst des Kautschuk-schlauches *M* mit der Spitze des Dreiweghahnes verbunden ist. An die untere Spitze der Bürette schliesst sich der Kautschukschlauch *L* an, welcher auf der Glasröhre *K* der mehrere Liter fassenden Saugflasche *D* befestigt ist.

Bei Anstellung eines Versuches füllt man die Saugflasche mit Wasser. Der rascheren Ausführung der Analysen halber, lässt man sich eine Wasserleitung bis an den betr. Standplatz machen, so dass man während der Analyse mittelst einfacher Hahndrehung das Wasser durch einen in die

¹⁾ Einzelheiten über die Entnahme der Gasproben u. s. w. siehe im späteren Abschnitte „technische Gasanalyse“.

Fig. 14.



Flasche führenden Gummischlauch einfließen lässt. Ist die Flasche gefüllt und der vorherige Versuch beendet, so verbindet man die Bürette oben und unten mit den Gummischläuchen, öffnet den Hahn *G* und den Gummistopfen des Tubulus *F* der Saugflasche und wartet, bis das Wasser stetig durch den Gummischlauch *H* abfließt. Alsdann setzt man den Gummistopfen wieder fest in *F* ein und dreht Hahn *a* und Hahn *b* auf, so dass letzterer die Stellung von Fig. 10 hat. Das Gas wird nun aus der Leitung angesaugt. Man erkennt die Wirksamkeit der Flaschenaspiration sofort an den weissen Nebeln, mit welchen sich die Bürette und der leere Raum der Saugflasche füllt. Man lässt etwa 2 Liter Wasser ausfließen, dreht alsdann den Hahn *a* zu und gleich hierauf den Hahn *b* so, dass er in die Stellung von Fig. 13 kommt.

Nunmehr schliesst man die Spitze des Dreiweghahns durch ein Kautschukstück mit Glasstäbchen und füllt im Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke. Alsdann öffnet man den Quetschhahn *p* und verbindet, nachdem das aus dem Schlauche herausfließende Wasser etwaige Luftbläschen entfernt hat, das Ende des Schlauches mit der unteren Spitze der Bürette, öffnet den Hahn *a* und lässt das Wasser in der schon oben erwähnten Weise bis auf Null steigen.

Nachdem man wieder beide Hähne der Bürette geschlossen hat (Hahn *b* giebt man hierbei die Stellung von Fig. 13), gilt es, das in der Bürette befindliche Wasser bis auf einen kleinen Rest abzusaugen.

Zu diesem Zwecke verbindet man den Kautschukschlauch einer kleinen Woulff'schen Saugflasche mit der unteren Spitze der Bürette, saugt etwas (um einen luftverdünnten Raum herzustellen) und öffnet alsdann den Hahn *a*.

Ist der grösste Theil des Wassers abgesaugt, so schliesst man *a*, nimmt die Bürette aus der Klammer und taucht ihre untere Spitze in concentrirte Kalilauge ein¹⁾. Man schliesst den Hahn wieder und bringt die geringe Menge Kalilauge, welche sich nunmehr in der Bürette befindet, durch einmaliges Hin- und Herbewegen in allseitige Berührung mit dem Gase. Alsdann öffnet man den Hahn unter der Absorptionsflüssigkeit, worauf letztere rasch in die Höhe steigt. Man schüttelt nun 2—3 mal und beobachtet, ob beim abermaligen Oeffnen des Hahnes die Flüssigkeit in der Bürette noch steigt. Ist dies nicht mehr der Fall, so giesst man in den Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke und öffnet vorsichtig den Drei-

¹⁾ Die bequemsten Aufbewahrungsgefässe für die drei Absorptionsflüssigkeiten sind mit eingeriebenem Stöpsel und weiter Oeffnung versehene Glasflaschen. Von da giesst man die Absorptionsmittel beim Gebrauche am besten in ein gewöhnliches, mehr breites als hohes Wassertrinkglas oder Becherglas, welches man zweckmässig mit einem runden Stück Pappendeckel (zur Abhaltung des Fabrikstaubes) bedeckt.

weghahn *b*. Es wird nun eine geringe Menge Wasser zur Ausgleichung des Druckes in die Bürette fließen. Man dreht den Dreiweghahn zu und liest die Volumprocente absorbirter Kohlensäure direct ab.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes saugt man den grössten Theil der Kalilauge ab und lässt in die Bürette eine concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kali aufsteigen. Man schliesst hierauf den unteren Hahn, schüttelt ziemlich stark und lässt von Neuem die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen, bis sich das Niveau hierbei nicht mehr geändert hat. Alsdann füllt man wieder den Trichteraufsatz mit Wasser bis zur Marke, lässt zur Ausgleichung des Druckes die hierzu erforderliche geringe Menge Wasser in die Bürette fließen und liest nach einiger Zeit, wann die an den Wandungen hängende Flüssigkeit möglichst vollkommen herabgeflossen ist, ab. Besser ist es aber wegen der ziemlich starken Adhäsion der Pyrogallussäurelösung an den Glaswandungen, zuerst die Absorptionsflüssigkeit vollkommen durch reines Wasser zu verdrängen und dann erst abzulesen. Einen Zeitverlust bedeutet dies nicht, da man ja ohnehin diese Operation vornehmen muss, bevor man zur Bestimmung des Kohlenoxydes schreiten kann.

Man saugt den grössten Theil der Absorptionsflüssigkeit ab, lässt aus *C* Wasser in den Trichteraufsatz fließen, öffnet etwas den Dreiweghahn *b* und lässt das Wasser so lange in die Bürette, bis das Gleichgewicht in den Drucken wieder hergestellt ist (d. h. bis kein Wasser mehr eintreten kann). Indem man nun mehrere Male (2—3 mal) diese Waschflüssigkeit wieder absaugt und durch neues Wasser ersetzt, hat man schliesslich nur noch reines Wasser in der Bürette, dessen Stand man abliest.

Zur Bestimmung des Kohlenoxydes saugt man das Wasser ab und lässt eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür in die Bürette aufsteigen. Hier ist ein directes Ablesen über der Absorptionsflüssigkeit natürlich unmöglich, weil Ammoniak sich stets verflüchtigen und so das Niveau der Flüssigkeit herabdrücken wird. Man saugt deshalb nach tüchtigem Schütteln, resp. Hin- und Herbewegen der Bürette die blaue Flüssigkeit bis auf einen kleinen Theil ab und verdrängt zwei Mal mit Wasser, bevor man abliest.

Zählt man die gefundenen Volumprocente Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd zusammen, so ergibt die Differenz von 100 die Volumprocente Stickstoff.

Man reinigt nun die Bürette vollkommen mit Wasser, lässt die Saugflasche von Neuem mit Wasser sich füllen und beginnt eine neue Analyse.

Was die Herstellung der Absorptionsflüssigkeiten betrifft, so hält man sich in der Technik meist an keine bestimmten Gewichtsverhältnisse, man bereitet sich vielmehr eine concentrirtere Lösung von Kalihydrat (in Er-

mangelung dessen auch von Natronhydrat) und füllt je die Hälfte der Lösung in die Flasche für Kalilauge und für pyrogallussaures Kali. In letztere giebt man einige kleine Löffel voll Pyrogallussäure, bis die umgeschüttelte Flüssigkeit eine tief braunschwarze Färbung zeigt. Die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür bereitet man sich dadurch, dass man etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser so lange mit gepulvertem Salmiak versetzt, als derselbe sich noch löst, alsdann das gleiche Volumen Ammoniakflüssigkeit hinzufügt und die Mischung in der Stöpselflasche mit metallischem Kupfer — in Form von Drehspänen oder Blech — längere Zeit wiederholt schüttelt. Hierauf verdünnt man noch mit so viel Wasser, dass kein starker, belästigender Geruch nach Ammoniak mehr vorhanden ist.

Wer jedoch sich an bestimmte Zahlen halten will, der löse zur Bereitung der Absorptionsflüssigkeit für Kohlensäure je 100 g Aetzkali in 200 g Wasser und zur Bereitung der Pyrogallussäurelösung 180 g Aetzkali in 300 ccm Wasser und vermische diese Flüssigkeit mit einer Lösung von gut 12 g Pyrogallussäure in 50 ccm Wasser.

Hauptsache ist, dass man stets nach Gebrauch der betreffenden Absorptionsflüssigkeit dieselbe sofort wieder in die Stöpselflasche zurückgiesst, um ein rasches Unwirksamwerden der Lösungen (namentlich für Absorption des Sauerstoffes und des Kohlenoxydes) zu verhindern.

Bei der Bestimmung des Kohlenoxydes mittelst Kupferchlorürlösung erhält man zuweilen nach erfolgter Absorption beim Ablesen eine Zunahme statt einer Abnahme des Volumens. Nach Hempel¹⁾ ist die Ursache für diese auffallende Erscheinung darin zu suchen, dass die Kupferchlorürlösung auch Aethylen absorbirt und dass dieses bei nachheriger Absorption von Kohlenoxydgas wieder in Freiheit gesetzt wird. Bei durchaus genauen Bestimmungen sollte man demnach, auch wenn man auf die Ermittlung derselben keinen Werth legt, doch jedesmal erst die schweren Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure entfernen, ehe man die Absorption des Kohlenoxyds vornimmt. Nach Drehschmidt²⁾ kann auch bei völliger Abwesenheit von Aethylen Volumenzunahme stattfinden, welche in diesem (und zwar häufigerem) Falle durch die schwache Bindung des Kohlenoxyds von der Kupferchlorürlösung erklärt werden muss. In Folge dieser schwächeren Bindung wird aus einem an diesem Bestandtheile reicheren Gasgemisch durch Kupferchlorürlösung nur ein Theil des Kohlenoxyds absorbirt, und die Lösung giebt später, wenn sie mit einem an Kohlenoxyd ärmeren oder davon ganz freien Gase (Wasserstoff etc.) zusammenkommt, einen Theil desselben wieder ab. Der Uebelstand tritt bei saurer Kupferchlorürlösung mehr hervor als bei am-

¹⁾ Ber. **20**, 2344.

²⁾ Ber. **20**, 2752; **21**, 2158.

moniakalischer. Namentlich verschwindet er bei letzterer, wenn zwischen der ersten Aufnahme des Kohlenoxyds und der neuen Benutzung des Kupferchlorürs eine gewisse Zeit verstrichen ist, weil sich dann das absorbirte Kohlenoxyd unter Bildung von metallischem Kupfer und Ammoniumcarbonat zu Kohlensäure oxydirt hat.

Zur Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen benutzt man desshalb zweckmässig eine noch nicht gebrauchte Kupferchlorürlösung und bei an Kohlenoxyd reicheren Gasen muss der stets verbleibende unabsorbirte Kohlenoxydrest für sich auf eine andere Art, z. B. durch Mischen mit Luft und Verbrennen über erhitztem Palladiumasbest bestimmt werden. Drehschmidt gebraucht in diesem Falle zwei Kupferchlorürpipetten zur Absorption.

Besondere Vorsichtsmaassregeln beim Gebrauche der Bunte'schen Bürette.

Man überzeugt sich bei einer neuen Bürette zunächst davon, ob sie richtige Resultate giebt. Zu diesem Zwecke saugt man mittelst des Aspirators Luft hindurch und bestimmt deren Sauerstoffgehalt mit frischer Pyrogallussäurelösung. Ist derselbe nicht 21 Proc., so ist die Bürette unbrauchbar. Man muss jedoch bei der Absorption des Sauerstoffes der Luft wiederholt (5—6 mal) nach jeweiligem heftigen Schütteln die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen lassen. — Man kann sich von dem dichten Schluss der Hähne auch schon dadurch überzeugen, dass man nach der Absorption eines der drei Bestandtheile und nach der völligen Verdrängung des Absorptionsmittels durch Wasser abliest, hierauf das Wasser absaugt, durch frisches Wasser ersetzt und abermals abliest.

Hat man sich auf diese Weise von der Tadellosigkeit der Bürette überzeugt, so prüft man den ganzen Apparat auf dichten Schluss. Zu diesem Zwecke verbindet man die mit Wasser gefüllte Bürette, wie schon angegeben, mit der Gasleitung einerseits und mit der Saugflasche andererseits, während die Hähne der Bürette geschlossen sind. Alsdann lässt man das Wasser aus *D* stetig abfliessen, öffnet die beiden Hähne der Bürette, so dass das Wasser aus derselben auszufließen beginnt und dreht alsdann rasch den Dreiweghahn zu. Es darf nun das Wasser in der Bürette nur noch ein wenig sinken, um alsdann auf demselben Niveau stehen zu bleiben. — Nunmehr sperrt man Kautschukschlauch *O* oder *M* (Fig. 14) durch einen Schraubenquetschhahn luftdicht ab und wiederholt das vorige Experiment, d. h. man öffnet Hahn *a*, giebt Hahn *b* die Stellung, bei welcher er mit dem Trichteraufsätze communicirt und dreht ihn, sowie das Wasser in der Bürette in's Fliessen kommt, in der Weise, dass die Bürette mit der abgesperrten Schlauchleitung *M—O* in Verbindung

kommt. Wenn jetzt das Wasser noch weiter fliesst, so schliesst die Schlauchleitung nicht dicht.

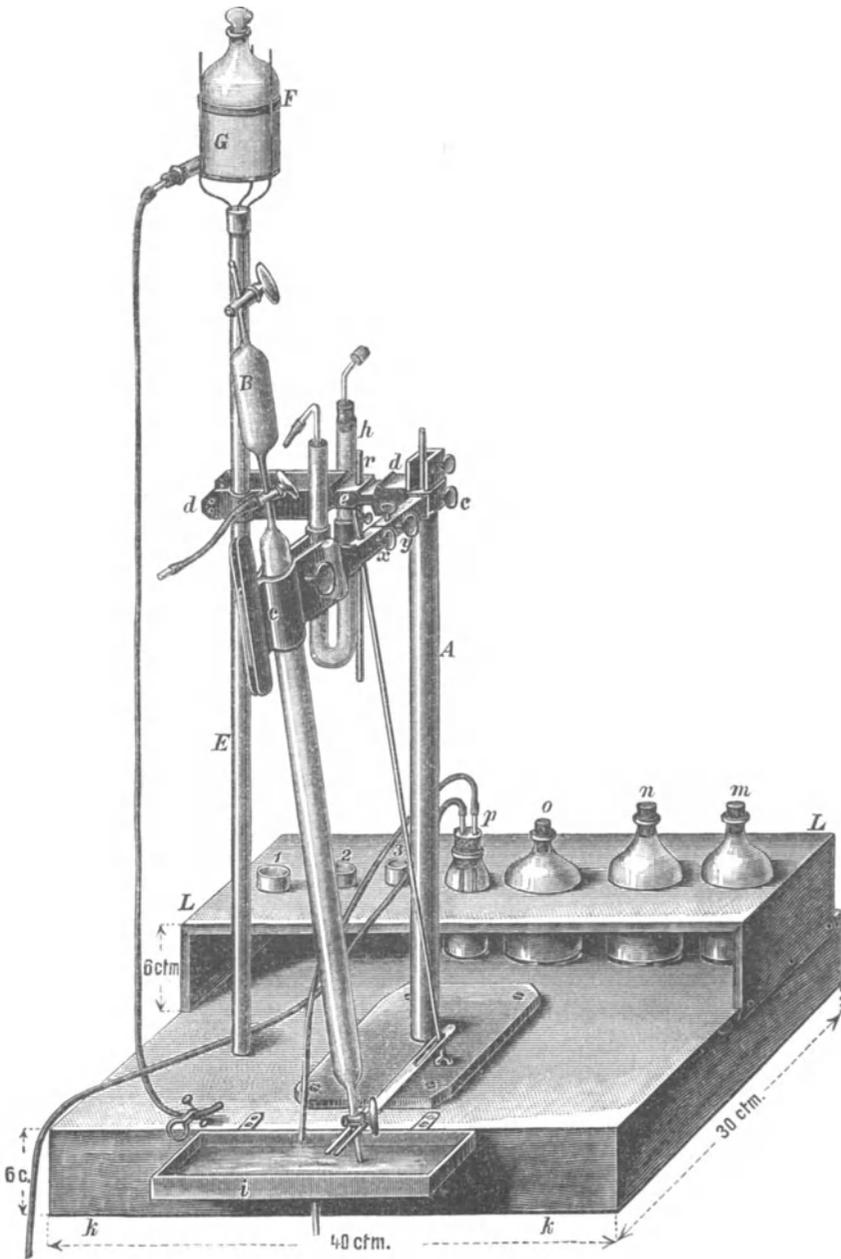
Was das Absaugen der jeweiligen Absorptionsflüssigkeiten betrifft, so erfordert dasselbe ziemlich gute Lungen, wenn man sich der vom Verfertiger der Bürette gelieferten ziemlich grossen Flasche *S* (Fig. 12) bedient. Namentlich das Absaugen der Kupferlösung wird schwer, weil nunmehr das Gas im Innern bedeutend unterhalb des Atmosphärendruckes sich befindet. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes ersetzt man die kleine Woulff'sche Saugflasche durch einen gewöhnlichen schmalen Standcylinder von etwa 75 ccm Inhalt. Bei dem geringen Inhalte dieses Cylinders gelingt es mit grösster Leichtigkeit, durch kurzes Ansaugen in ihm die Luft etwas zu verdünnen, so dass beim nunmehrigen Oeffnen des unteren Hahnes der Bürette die Absorptionsflüssigkeit ohne Schwierigkeit und sehr rasch abgesaugt werden kann. Von Wichtigkeit ist natürlich, dass die Temperatur des in der Bürette eingeschlossenen und abgelesenen Gases nicht wesentlich die normale Temperatur überschreite. Zu diesem Zwecke ist der Bürette ein äusserer Glasmantel beigegeben, welcher eine Luftkühlung bewirken und das directe Anfassen der Bürette vermeiden soll. Indessen kann ich diesen Mantel nicht praktisch finden. Er erschwert die leichte Handhabung der Bürette, wie sie zu möglichst rascher Ausführung der Analyse erforderlich ist. Ich — und mit mir wohl die meisten Fabrikchemiker — wende deshalb stets die Bürette ohne äusseren Glasmantel an, prüfe dagegen die Temperatur des aus *C* fliessenden Wassers von Zeit zu Zeit mit dem Thermometer und erneuere, wenn nöthig, häufig das Wasser in *C*¹⁾. Sollte die Bürette durch strahlende Ofenwärme sich merkbar erwärmen, so kühlt man dieselbe vor Beginn jeder Analyse und jeder Ablesung mit dem Wasser von *C* ab. Auf diese Weise gelingt es vollkommen, für die Praxis verwerthbare Resultate zu erhalten, ohne dass man allzu ängstlich wegen der Normaltemperatur zu sein brauchte.

Hat man mit der Bunte'schen Bürette Gase zu untersuchen, welche nur eine relativ schwache Aspiration ausüben (z. B. die Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen), so ist natürlich die Anwendung der Saugflasche nicht absolut nothwendig. Man kann in diesem Falle zweckmässig sich der Kautschukpumpe bedienen, welche der Verfertiger der Bürette mit den übrigen Utensilien liefert²⁾. Am einfachsten ist die Manipulation mit der Bürette dann, wenn das Gas unter genügendem Druck steht, so dass

¹⁾ Die Flasche *C* ist wegen ihres erhöhten Standpunktes weit eher den warmen, von Oefen etc. kommenden und in die Höhe steigenden Luftströmen ausgesetzt als die Bürette selbst.

²⁾ Der Preis für den vollständigen Apparat nebst Absorptionsflüssigkeiten, Kautschukpumpe, Stativ etc. etc. beträgt ca. 45—50 M. Eine Bürette allein kostet, je nach dem jährlichen Bedarf, 15—12 M.

Fig. 15.



es genügt, oben durch den Dreiweghahn das Gas ein- und unten durch den Hahn ausströmen zu lassen, bis alle Luft sicher aus der Bürette verdrängt ist.

Die Bunte'sche Bürette mit ihrer ganzen Ausrüstung hat in eine bequeme, transportable Form E. Büchner¹⁾ gebracht. Wir können dessen Apparat, der nachstehende Einrichtung zeigt, aus eigenem Gebrauche bestens empfehlen.

Auf der aus Eichenholz gefertigten Bodenplatte *k* befindet sich an der hinteren Seite der Blechaufsatz *L*, welcher die Reagentienflaschen *m*, *n*, *o*, die Absaugflasche *p* und die Porzellantiegelchen 1, 2, 3 enthält. Auf die Platte fest aufgeschraubt ist das Gestell *A*, an dieses anschraubbar sind die Klammern *c—c* und *d—d*. Klammer *c* trägt die Bürette, ist bei *x* drehbar und festzustellen mit Schraube *y*. An dem vorderen Ende der Klemme sind Handhaben angebracht zum bequemen Drehen der Bürette. Klammer *d* trägt bei *r* an einer stellbaren Stange die *U*-Röhre *h*, die mit etwas Wasser und Watte gefüllt ist, ferner durch die stellbare Stange *E* und den Korb *F* die Wasserflasche *G*. *I* ist ein kleines Ablaufgefäß aus Zinkblech, für die verbrauchten Reagentien. Das Ganze ist leicht transportabel und alles Nöthige für eine Gasanalyse hat man compact zusammen.

2. Der Orsat'sche Apparat.

Derselbe existirt in verschiedenen Formen, von welchen die von Fischer modificirte hier beschrieben ist²⁾. Der Apparat (Fig. 16) ist des bequemeren Transportes halber in einem tragbaren Holzkasten befestigt. Die Bürette *A* ist in ihrem unteren Theile, welcher von 0—40 ccm geht, der genaueren Ablesung halber verengt und in $\frac{1}{5}$ ccm eingetheilt, während der obere weitere Theil in ganze Cubikcentimeter getheilt ist. Die Bürette befindet sich in einem weiteren Glascylinder und steht unten mittelst eines Kautschukschlauches mit der Flasche *E* in Verbindung.

B, *C* und *D* sind die Gefässe, worin die Absorptionsmittel sich befinden. Sie enthalten, um die Absorptionsfläche zu vermehren, eine grosse Zahl enger Glasröhren und werden mit den Flüssigkeiten aus den hinter ihnen liegenden Gefässen gefüllt (s. unten). Die Hähne *a*, *b* und *c* sind gewöhnliche, der Hahn *d* ist ein Dreiweghahn, wie ihn auch die Bunte'sche Bürette hat.

¹⁾ Gef. Privatmittheilung desselben an den Herausgeber.

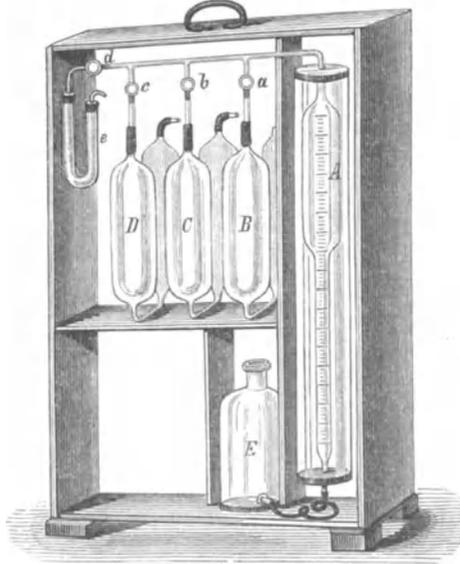
²⁾ Andere ebenfalls sehr gebräuchliche Constructionen des Orsat'schen Apparates rühren von Rob. Muencke in Berlin und von Aron-Seeger her. Die Muencke'sche Modification ähnelt der Fischer'schen, während bei dem Aron-Seeger'schen Apparat die Absorptionsgefässe *B*, *C*, *D* nicht von hinter ihnen liegenden Gefässen, sondern von unter ihnen befindlichen Woulff'schen Flaschen die Absorptionsflüssigkeiten erhalten.

Das *U*-Röhrchen *e* ist locker mit Watte gefüllt, um den Staub aus dem Glase, welcher auch den dichten Schluss der Hähne leicht alteriren kann, abzuhalten. Das Röhrchen enthält unten etwas Wasser, um das durchstreichende Gas mit Wasserdampf zu sättigen.

Durch entsprechende Drehung des Dreiweghahnes *d* kann *e* mit *A* oder die äussere Atmosphäre mit *e* oder *A* communiciren.

Beim Gebrauche des Apparates hat man zunächst die Absorptionsflüssigkeiten aus den hinten liegenden Gefässen in die vorderen *B*, *C* und *D* zu bringen. Zu diesem Zwecke schliesst man die Hähne *a*, *b* und *c* und giebt dem Dreiweghahn die Stellung, bei welcher Bürette *A* durch

Fig. 16.



seine Längsbohrung mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Durch Heben von *E* füllt man die Bürette mit Wasser. Nun schliesst man *d* gegen *A* ab, senkt wieder die Flasche *E* und öffnet den Hahn *a*. Das Wasser wird jetzt aus der Bürette wieder nach *E* fließen und in Folge des hierdurch entstehenden luftverdünnten Raumes die Absorptionsflüssigkeit (Kalilauge) aus dem hinten liegenden in das vordere Gefäss *B* steigen. Man schliesst den Hahn *a*, sowie die aufsteigende Flüssigkeit eine dicht unter dem Hahne befindliche Marke erreicht hat. In gleicher Weise wird *C* mit Pyrogallussäure und *D* mit Kupferchlorürlösung gefüllt.

Man giebt nun dem Dreiweghahn *d* die Stellung, bei welcher *e* (also auch mittelbar der Raum, welchem das Gas entnommen wird) durch die Längsbohrung von *d* mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Die

äussere Spitze des Dreiweghahnes steht mittelst Kautschukschlauches mit einer Kautschukpumpe (oder einem gewöhnlichen Aspirator) in Verbindung. Man entfernt nun zunächst die Luft aus den Leitungen, indem man durch rasch aufeinanderfolgendes Pressen der Kautschukpumpe das Gas ansaugt.

Nun stellt man den Dreiweghahn d so, dass e und A in Verbindung stehen und senkt die Flasche E . Das aus der Bürette in die Flasche strömende Wasser saugt das Gas an. Sowie das Gas den Nullpunkt erreicht hat, schliesst man Hahn d .

Nunmehr wird Hahn a geöffnet und die Flasche E wieder gehoben. Das in die Bürette von Neuem fliessende Wasser drängt das Gas nach B hinüber. Man lässt das Wasser in der Bürette so lange steigen, bis es beinahe das obere Ende der Theilung erreicht hat. Alsdann senkt man wieder die Flasche E und wiederholt das Heben und Senken rasch hintereinander ein paar Male, so dass das Gas mit der absorbirenden Flüssigkeit genügend in Berührung kommt. Schliesslich senkt man Flasche E wieder und hält sie derart, dass das Niveau des in ihr befindlichen Wassers auf gleicher Höhe mit dem Niveau des Wassers in A der Bürette steht, schliesst Hahn a und liest ab. Sind jetzt noch 91,2 Proc. Gas vorhanden, so waren 8,8 Proc. Kohlensäure im Gase enthalten. Auf dieselbe Weise werden Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt.

Man hat beim Gebrauche des Orsat'schen Apparates sich davor zu hüten, dass man die Absorptionsflüssigkeit nicht über die Marke hinaus in das capillare horizontale Zuleitungsrohr steigen lässt. Ist dieses Malheur jedoch passirt, so lässt man mittelst des Dreiweghahnes d die Bürette mit der äusseren Luft communiciren und stellt die Flasche E möglichst hoch. Indem man letztere mit Wasser wiederholt nachfüllt, reinigt man das horizontale Capillarrohr von der hineingerathenen Absorptionsflüssigkeit.

Die Hauptcalamität beim Arbeiten mit dem Orsat'schen Apparat ist das häufige Undichtwerden der Hähne. Man hat deshalb die Glashähne a , b und c durch einfache Quetschhähne ersetzt, hiermit indessen das Uebel nur vermehrt. Dr. Seyberth, Chemiker in den Farbwerken zu Höchst, wendet Hähne von Rothguss an.

Eine Combination des Orsat'schen Apparates mit der Bunte'schen Bürette hat neuerdings Binder (Chem. Z. 1891, 617) angegeben. (Nähere Beschreibung siehe 3. Band der „Untersuchungsmethoden“.)

3. Lunge's Nitrometer¹⁾.

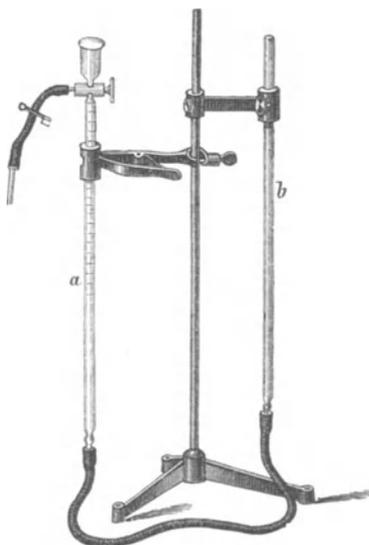
Ein ausserordentlich werthvoller und deshalb in der Technik ganz allgemein verbreiteter Apparat ist Lunge's Nitrometer in seinen verschie-

¹⁾ Lunge's Handbuch der Sodafabrikation I, S. 59 u. II, S. 932. Taschenbuch S. 116.

denen Modificationen. Es dürfte kaum einen zweiten technisch-analytischen Apparat geben, der bei gleich angenehmer Handhabung so vielfacher praktischer Anwendungen fähig ist. Zahlreich sind seine in der Literatur bekannt gewordenen Anwendungen, noch zahlreicher jedenfalls die nicht veröffentlichten, welche fast jedes einzelne technische Laboratorium von demselben zu machen weiss.

Das Nitrometer wird in zwei verschiedenen Modificationen, als „Säure-Nitrometer“ und als „Salpeter-Nitrometer“ angewendet. Letzteres findet bei dem Abschnitte „Salpetersäure“ (Prüfung des Chilisalpeters) Besprechung. Ersteres, welches ursprünglich hauptsächlich zur Analyse der Nitrose (siehe Schwefelsäurefabrikation) bestimmt war, hat folgende Einrichtung.

Fig. 17.



Ein in $\frac{1}{5}$ ccm getheiltes Rohr endigt oben in einen Trichter. Der Trichter besitzt einen Dreiweghahn, wie wir solchen bereits bei Beschreibung der Bunte'schen Bürette und des Orsat'schen Apparates zur Genüge kennen lernten. An den Hahnschlüssel des Dreiweghahnes ist noch ein Kautschukrohr mit Schrauben-Quetschhahn und ein kurzes Glasrohr angesetzt. Die Theilung des Messrohrs beginnt von dem Hahne selbst an (oder bei den neueren Nitrometern etwas unterhalb des Hahnes) und geht von oben nach unten.

Das Messrohr *a* sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr wieder ausheben kann. Eine andere, an demselben Stativ gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches und verjüngtes Glasrohr *b* („Niveauröhr“) von gleichem Inhalte

und nahezu gleichem Durchmesser wie das Messrohr. Die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben.

Um nun den Apparat — zunächst für die Untersuchung der Nitrose — zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht und giesst bei offenem Hahn Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfließt, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen, stellt *b* tiefer und den Dreiweghahn schief, so dass keine seiner Bohrungen in Thätigkeit tritt.

Nun lässt man aus einer in Hundertstel getheilten 1 ccm-Pipette die Nitrose in den Glasbecher einfließen (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2—5 ccm), senkt das Niveauröhr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, so dass die Nitrose eingesaugt wird, aber keine Luft mitkommt, giesst 2—3 ccm reine von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1—2 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Gasentwicklung in Gang, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält und plötzlich aufrichtet, so dass sich Säure und Quecksilber gut mischen. Dann schüttelt man 1—2 Minuten, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Man stellt nun beide Schenkel so, dass das Quecksilber im Niveauröhr *b* um so viel höher als im Messrohr *a* steht, als nöthig ist, um die Säureschicht in *a* zu compensiren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf 7 mm Säure in *a* rechnen. Die genaue Einstellung kann man erst vornehmen, wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und der Schaum sich gesetzt hat. Man liest dann das gebildete Volumen Stickoxyd ab, ebenso die Temperatur eines dicht daneben hängenden Thermometers und den Barometerstand.

Um sich zu überzeugen, dass man keinen merkbaren Fehler in der Einstellung gemacht habe, öffnet man den Hahn, wobei das Niveau in *a* sich nicht verändern soll. Steigt es, so war zu viel Druck gewesen und man müsste die frühere Ablesung etwas vergrössern; fällt es, so müsste man etwas abziehen, also stets im umgekehrten Sinne der Niveau-Änderung. Man kann auch vor Oeffnung des Hahnes ein wenig Säure in den Becher geben, welche bei zu geringem Drucke schnell in das Rohr *a* eingesaugt, bei zu grossem Drucke gehoben werden würde; bei geschickter Manipulation (rechtzeitigem Schliessen des Hahnes) kann man den Versuch dann noch corrigiren.

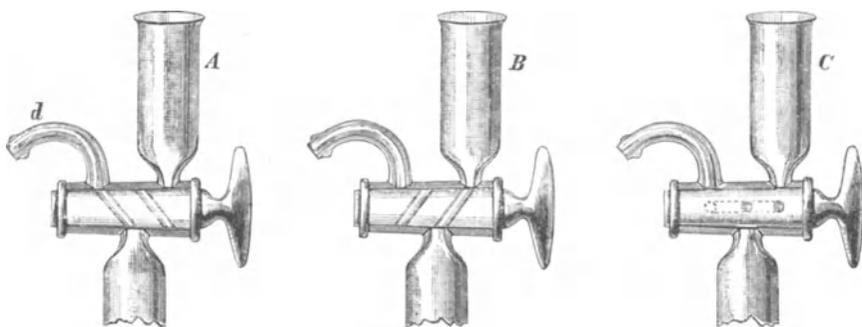
Nach Beendigung desselben senkt man erst das Messrohr *a*, damit

beim Öffnen keine Luft eindringt, öffnet dann den Hahn, drückt durch Heben des Niveauröhres *b* das Gas hinaus und sämtliche Säure in den Becher und stellt nun den Hahn so, dass die Säure aus der axialen Bohrung desselben in ein untergehaltenes Gläschen abfließt; den letzten Rest saugt man durch etwas Fliesspapier ab. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit.

Man muss stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schliesst, was ohne Einfetten (am besten mit Vaseline) kaum der Fall sein wird. Es darf kein Fett in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt. (Die weiteren Einzelheiten der Berechnung der Stickstoffverbindungen aus dem gefundenen Volumen siehe bei „Schwefelsäure“.)

Lunge¹⁾ hat seinem Nitrometer durch Anbringung des Friedrichs'schen Patenthahnes eine weitere Vervollkommnung gegeben.

Fig. 18.



Bei der Analyse von Nitrose, Salpeter etc., wo die Reaction im Messrohr stattfindet, stellt man zuerst wie bei *C*, bringt die Substanz in den Becher, führt sie in Stellung *B* in das Rohr ein, stellt wieder wie in *C* und führt die Analyse aus. Nach beendeter Analyse lässt man bei Stellung *A* durch Heben des Niveauröhres das Gas und hierauf die Säure durch das Ansatzrohr *d* ausfließen.

Wird die Reaction nicht im Messrohre, sondern im Zersetzungsfäschchen (siehe unten) vorgenommen (Analyse von Chlorkalk, Braunstein, Wasserstoffsperoxyd, Kohlensäure-, Ammoniak-, Harnstoffbestimmung, Titerstellung von Chamäleon etc.), so verbindet man in der Stellung *A* das Zersetzungsfäschchen mit dem Ansatzrohre *d*, giebt einen Augenblick die Stellung *B*, um das Quecksilber resp. Wasser im Messrohr auf 0° zu stellen, führt wieder in Stellung *A* zurück und nimmt die Analyse vor.

Ausser zur Untersuchung der Nitrose wird das Säure-Nitrometer ganz

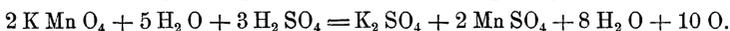
¹⁾ Ber. 1888, 376.

allgemein in den Dynamitfabriken zur Untersuchung des Nitroglycerins, wie es als solches in der Fabrikation oder durch Extraction aus Dynamiten gewonnen wird, angewendet. Die directe Analyse der Dynamite und des Pyroxylyns im Nitrometer, welche bisher wegen der beim Auflösen resp. Zergehen dieser Substanzen in concentrirter Schwefelsäure nicht zu vermeidenden Verluste an salpetrigen Dämpfen nicht vorgenommen werden konnte, ist nun in Folge einer von Lunge am Apparate vorgenommenen kleinen Modification¹⁾ sehr leicht ausführbar.

Wo man bei unmittelbarer Berührung der zu analysirenden Substanz mit dem Quecksilber eine chemische Zersetzung desselben zu befürchten hätte, verbindet man das Nitrometer mittelst Gummischlauches mit einem kleinen, bereits erwähnten Zersetzungsgefäß, in welches die zu prüfende Substanz kommt, während ein im Zersetzungsgefäß stehendes inneres Röhrchen (ähnlich wie beim Scheibler'schen Calcimeter) die Zersetzungsflüssigkeit aufnimmt. Das Nitrometer in dieser Modification ist vorzüglich geeignet zur Werthbestimmung des Chlorkalkes²⁾, wobei ein gewisses Volumen der trüben Chlorkalklösung im äusseren Raume des Zersetzungsgefäßes und ein zur Zersetzung mehr als hinreichendes Volumen Wasserstoffsperoxyd im inneren Röhrchen sich befindet. Aus dem entwickelten Sauerstoffvolumen berechnet man den Gehalt an wirksamem Chlor im Chlorkalk.

Ebenso kann man mittelst des mit Zersetzungsgefäß verbundenen Nitrometers sehr elegant den Harnstoff im Harn bestimmen, indem man 2 ccm Harn mit 10 ccm unterbromigsauerm Natron zersetzt und den gebildeten Stickstoff misst. Allen³⁾ nimmt die Zersetzung des Harnes im Nitrometer selbst vor, indem er dasselbe statt mit Quecksilber mit Salzlösung als Sperrflüssigkeit füllt.

Zur bequemen Analyse des Wasserstoffsperoxydes im Nitrometer benutzt man die chemische Wirkung einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffsperoxyd nach der Formel:



Der gebildete Sauerstoff wird im Nitrometer gemessen. Auch hier kann man wieder die Zersetzung entweder in einem besonderen kleinen Zersetzungskölbchen oder in dem Nitrometer selbst vornehmen, welches alsdann Bittersalz- oder Glaubersalzlösung als Sperrflüssigkeit enthält.

Ebenso gut lässt sich das Nitrometer zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, des Ammoniaks in seinen fixen Salzen, der Salpetersäure in Nitraten verwenden, wobei im letzteren Falle entweder das im

¹⁾ Chem. Ind. 1886, 274.

²⁾ Lunge, Ber. 19, 868. Einzelheiten siehe bei „Chlorkalk“.

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 178.

Zersetzungskölbchen nach Grandeau-Schlösing entwickelte Stickoxyd oder das im Nitrometer — gerade wie bei der Analyse der Nitrose — direct erhaltene Stickoxyd gemessen wird.

Das Nitrometer kann endlich zur Bestimmung in Wasser gelöster Gase (bei Mineralwasseranalysen etc.) und zur ohne Anwendung einer Wage möglichen Controlirung des Säure-Titers dienen. Man braucht nur ein abgemessenes Volumen der zu prüfenden titrirten Säure im Zersetzungskölbchen

Fig. 19.



des Nitrometers mit überschüssigem, reinem, kohlenurem Natron zusammenzubringen und die entwickelte Kohlensäure auf 0° und 760 mm Barometerstand zu reduciren, um zu wissen, ob das für richtig titrirte Säure erforderliche Volumen erhalten wurde.

Hempel¹⁾ weist auf einen Uebelstand von Lunge's Nitrometer bei Untersuchung des Guhrdynamites und Salpeters hin: die Ausscheidung fester Körper (Kieselsäure und Salze), welche eine Erkennung der Quecksilberkuppe nach kurzer Zeit unmöglich und selbst nach langem Stehen schwierig machen. Durch Anwendung eines besonderen, vom Messrohre getrennten Reactionsgefäßes (siehe bei „Nitrose“ im Abschnitte „Schwefelsäure“) hat Lunge neuerdings diesen Nachtheil vollkommen zu beseitigen gewusst.

Ebenso hat Lunge²⁾, um die Anwendung zweier verschiedener Nitrometer für Säure und Salpeter entbehrlich zu machen, nebenstehende Form des Messrohres vorgeschlagen.

Das Rohr ist hier oben enger und in 0 bis 50 ccm getheilt, erweitert sich dann kugelförmig und ist unten wieder in 100 bis 130 ccm getheilt. Ein solches Instrument lässt sich gleich gut zur Messung kleinerer und grösserer Gasvolumen anwenden, ohne eine unhandliche Länge zu bekommen. Gelangt man bei einem Versuche zufällig in die ungetheilte Strecke von 50 bis 100 ccm, so muss man einen neuen Versuch mit etwas mehr oder weniger Substanz machen; für gewöhnlich wird man aber schon vorher wissen, wie man sich einzurichten hat.

4. Das Knop-Wagner'sche Azotometer³⁾.

Behandelt man eine wässrige Lösung eines Ammoniaksalzes mit einer Lösung von unterbromigsaurem Natron, so bildet sich Bromnatrium und

¹⁾ Z. anal. Chem. **1887**, 512.

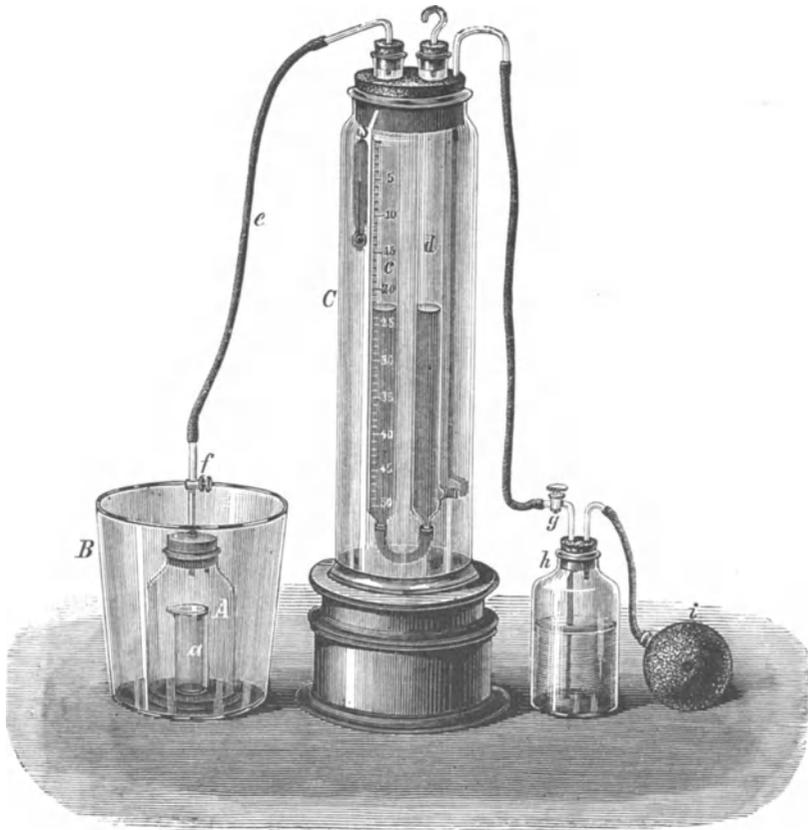
²⁾ Z. angew. Chem. **1890**, 227.

³⁾ W. Knop, Chem. Cbl. **1860**, 244. Z. anal. Chem. **9**, 225 u. **14**, 247. E. Dietrich, Z. anal. Chem. **5**, 36. P. Wagner, Z. anal. Chem. **13**, 383 u. **15**, 250.

sämmtlicher Ammoniakstickstoff wird als solcher ausgeschieden. Auf dieser Reaction beruht das Azotometer.

A (Fig. 20) ist ein zur Aufnahme der Bromlauge ¹⁾ dienendes Zersetzungsgefäss, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Cylinderchen *a* festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das grosse Glasgefäss *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 Liter Wasser, welche das

Fig. 20.



Entwicklungsgefäss vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefässes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des tief einzudrückenden Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen

¹⁾ Die Bereitung derselben siehe im folgenden Abschnitte „Indicatoren und Lösungen“.

Deckel die communicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniak-Stickstoff sehr exact bestimmen, vorausgesetzt, dass man genau nach der Vorschrift arbeitet, welche P. Wagner¹⁾ giebt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingelegten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *cd* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahns *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Communication bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwicklungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Bromnatronlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfließen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass von dem Inhalte des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfließt, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwicklungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwicklungsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist,

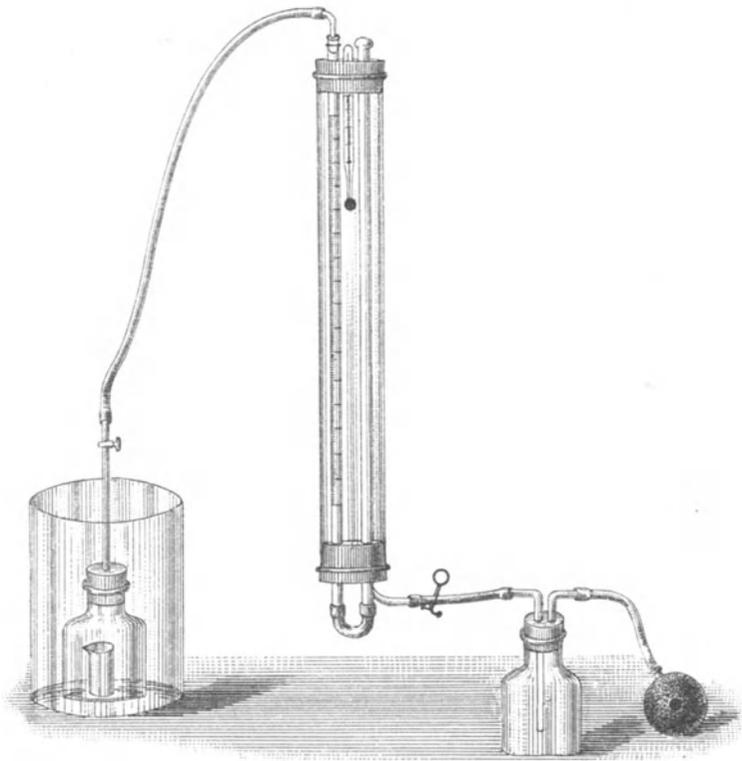
¹⁾ Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877 S. 161.

wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Cylinder *C* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung der nachfolgenden Dietrich'schen Tabelle das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden:

Entwickeltes Stickgas	22 ccm
Temperatur	16°
Barometerstand . . .	756 mm

Fig. 21.



so sind nach Tabelle I (S. 72 u. 73) in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefäßes gelöst geblieben: 0,58 ccm Stickstoff und beträgt das Gewicht von 1 ccm des gefundenen Stickstoffvolumens nach Tabelle II 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22,0 + 0,58) = 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach 26,19 mg.

Nach Lunge¹⁾ ist es ganz unnöthig, sich zur Correction für die „Ab-

¹⁾ Chem. Ind. 1885, 165.

I. Dietrich's Tabelle für die

in 60 ccm Entwicklungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem
Entwicklung von 1

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbirt	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·31
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Absorbirt	0·68	0·71	0·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·93
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Absorbirt	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53	1·56
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Absorbirt	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·18

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte

in Milligramm bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter

Millimeter

	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1·13380	1·13699	1·14018	1·14337	1·14656	1·14975	1·15294	1·15613	1·15932	1·16251	1·16570	1·16889	1·17208
11°	1·12881	1·13199	1·13517	1·13835	1·14153	1·14471	1·14789	1·15107	1·15424	1·15742	1·16060	1·16378	1·16696
12°	1·12376	1·12693	1·13010	1·13326	1·13643	1·13960	1·14277	1·14593	1·14910	1·15227	1·15543	1·15860	1·16177
13°	1·11875	1·12191	1·12506	1·12822	1·13138	1·13454	1·13769	1·14085	1·14401	1·14716	1·15032	1·15348	1·15663
14°	1·11369	1·11684	1·11999	1·12313	1·12628	1·12942	1·13257	1·13572	1·13886	1·14201	1·14515	1·14830	1·15145
15°	1·10859	1·11172	1·11486	1·11799	1·12113	1·12426	1·12739	1·13053	1·13366	1·13680	1·13993	1·14306	1·14620
16°	1·10346	1·10658	1·10971	1·11283	1·11596	1·11908	1·12220	1·12533	1·12845	1·13158	1·13470	1·13782	1·14095
17°	1·09828	1·10139	1·10450	1·10761	1·11073	1·11384	1·11695	1·12006	1·12317	1·12629	1·12940	1·13251	1·13562
18°	1·09304	1·09614	1·09924	1·10234	1·10544	1·10854	1·11165	1·11475	1·11785	1·12095	1·12405	1·12715	1·13025
19°	1·08774	1·09083	1·09392	1·09702	1·10011	1·10320	1·10629	1·10938	1·11248	1·11557	1·11866	1·12175	1·12484
20°	1·08246	1·08554	1·08862	1·09170	1·09478	1·09786	1·10094	1·10402	1·10710	1·11018	1·11327	1·11635	1·11943
21°	1·07708	1·08015	1·08322	1·08629	1·08936	1·09243	1·09550	1·09857	1·10165	1·10472	1·10779	1·11086	1·11393
22°	1·07166	1·07472	1·07778	1·08084	1·08390	1·08696	1·09002	1·09308	1·09614	1·09921	1·10227	1·10533	1·10839
23°	1·06616	1·06921	1·07226	1·07531	1·07836	1·08141	1·08446	1·08751	1·09056	1·09361	1·09666	1·09971	1·10276
24°	1·06061	1·06365	1·06669	1·06973	1·07277	1·07581	1·07885	1·08189	1·08493	1·08796	1·09100	1·09404	1·09708
25°	1·05499	1·05801	1·06104	1·06407	1·06710	1·07013	1·07316	1·07619	1·07922	1·08225	1·08528	1·08831	1·09134
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter

Temperatur nach Celsius.

Absorption des Stickgases

specif. Gew. der Lauge von 1·1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer bis 100 ccm Gas.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28
62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

eines Cubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
1·17527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·21036	1·21355	10°
1·17014	1·17332	1·17650	1·17968	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·20511	1·20829	11°
1·16493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·19977	1·20294	12°
1·15979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·19452	1·19768	13°
1·15459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·18920	1·19234	14°
1·14933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·18381	1·18694	15°
1·14407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·17844	1·18156	16°
1·13873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16363	1·16674	1·16985	1·17297	1·17608	17°
1·13335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·16746	1·17056	18°
1·12794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·16195	1·16504	19°
1·12251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·13999	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·15640	1·15948	20°
1·11700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·15078	1·15385	21°
1·11145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14296	1·14512	1·14818	22°
1·10581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·13936	1·14241	23°
1·10012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	1·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·13355	1·13659	24°
1·09437	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·12770	1·13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Temperatur nach Celsius.

Millimeter

sorption des Stickstoffes“ in der Bromnatronlauge (in Wirklichkeit für die Unvollständigkeit der Reaction) der Dietrich'schen Tabellen zu bedienen, vielmehr genügt ein Zusatz von 2,5 Proc. des Betrages der abgelesenen Zahl.

Baumann¹⁾, der bekanntlich in letzter Zeit wiederholt die gasvolumetrische Analyse mit Hilfe des Azotometers zu fördern gesucht hat, empfiehlt technischen Laboratorien folgende Vereinfachung des Wagner'schen Azotometers, die ohne Weiteres verständlich ist. Das Messrohr wird hier also durch eine gewöhnliche Quetschhahnbürette ersetzt und der mit Kühlmantel umgebene Messapparat mittelst einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Hat man viele Analysen auf einmal zu erledigen, so ist es rathsam, sich gleich 2 oder 3 solcher einfacher Azotometer zusammenzustellen. Man kann dann, während bei der einen Analyse der nöthige Temperatureausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparate eine neue Analyse beginnen. (Siehe Fig. 21 S. 71.)

Bei Benutzung des Azotometers ist ein Hauptgewicht auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwicklungsgefäß und Messrohr während der ganzen Dauer des Versuches zu legen. Nimmt man den Inhalt des Entwicklungsgefäßes nur zu 150 ccm an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1° der Fehler 0,5 ccm, bei 2° etwa 1 ccm. Dieser Fehler übt auf das Resultat der Analyse schon einen sehr bedeutenden Einfluss aus, besonders bei Entwicklung geringer Gasmengen, indem z. B. bei Entwicklung von 10 ccm Gas eine Abweichung von 5—10 Proc. der gesammten Gasmenge hervorgerufen wird (Baumann loc. cit.).

5. Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure.

a) Der Baur'sche Apparat²⁾.

Derselbe ermöglicht ein ausserordentlich rasches und bequemes Bestimmen der Kohlensäure in Carbonaten.

Er besteht aus folgenden wesentlichen Theilen: einem Gasmessrohr *c* mit einer oben anfangenden und unten mit etwa 130 ccm aufgehörenden Theilung (Unterabtheilungen von 0,5 ccm). Dasselbe steckt zur Centrirung seiner Lage oben und unten in Korke. Dicht unter dem unteren Korke schneidet das Messrohr ab. Es ist umgeben von dem Kühlrohre *b*, welches sich unten verjüngt und in eine mit Hahn versehene Ausflussröhre endigt. Oben trägt es in einem Korke einen Einfülltrichter und eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mittelst Gummischlauches mit dem Entwicklungsgefäß *a* in Verbindung steht.

¹⁾ Z. angew. Chem. 1891, 337.

²⁾ Prof. Dr. R. Baur's D.R.P. 27 498. Z. anal. Chem. 1884, 371. J. pr. Chem. 1884, 489 u. 1887, 86.

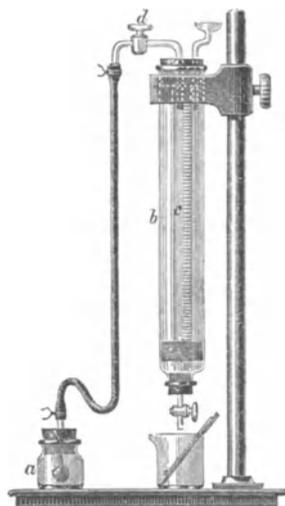
Durch den Gummistopfen des letzteren geht eine Glasröhre, welche in der Mitte ihres über dem Stopfen herausragenden Theiles eine 1 mm weite Oeffnung hat, welche durch Darüberschieben eines Gummistückes geschlossen werden kann. Diese einfache Vorrichtung functionirt also als Ventil und ersetzt den früher von dem Erfinder an Stelle dessen an der rechtwinkligen Röhre angewandten Dreiweghahn¹⁾. Unten endigt die im Gummistopfen steckende Glasröhre in eine Kugel, welche in ihrer halben Höhe eine 10 mm weite Oeffnung besitzt.

Ausserdem sind dem Apparate beigegeben: eine Sperrflüssigkeit, das in der Zeichnung unter der Messröhre stehende, mit Thermometer versehene Gefäss, in welches man die Sperrflüssigkeit fliessen lässt, und ein schmaler Standcylinder mit einem Pipettenrohre, welches eine Marke trägt, zur Bezeichnung des Punktes, bis zu welchem man die zur Zersetzung benutzte Salzsäure (ca. 3 ccm) aufzusaugen hat.

Baur wägt nun jeweils so viel Substanz (Kalkstein, Soda etc.) ab, dass bei dem gerade herrschenden Barometer- und Thermometerstande die entwickelten und in der Messröhre gemessenen Cubikcentimeter Kohlensäure direct die Procente an dem massgebenden Bestandtheil (kohlenaurer Kalk, kohlenaurer Natron etc.) angeben. Zu diesem Zwecke hat er verschiedene dem Apparate beigegebene Tabellen ausgerechnet, welche die Drucke von 710 bis 780 von je 5 zu 5 mm und die Temperaturen von 10 bis 20° C. von je 2½ zu 2½° berücksichtigen, so dass man in den Kreuzungspunkten die für jeden Fall abzuwägenden Mengen bis auf ½ mg genau angegeben findet. (Näheres hierüber siehe unter „Kalkstein“, wo auch die für Kalkstein gültige Tabelle mitgetheilt ist.)

Die Manipulation mit dem Apparate ist nun folgende. Man entfernt das Entwicklungsgefäss vom Apparate und öffnet sein Kautschukventil durch Herunterschieben des Kautschukstückes (welches zweckmässig bei täglichem Gebrauche des Apparates zeitweise mit Seife eingerieben wird). Alsdann notirt man Temperatur und Druck, wägt die hieraus in der betr.

Fig. 22.



¹⁾ Die obenstehende Figur zeigt den Apparat in seiner bisherigen Anordnung mit dem Dreiweghahn *d*. Bei der neuesten Construction ist — wie schon im Texte erwähnt — dieser Hahn durch ein Kautschukventil am Zersetzungsgefäss auf's Vortheilhafteste ersetzt.

Tabelle sich ergebende Menge Substanz ab und bringt sie in das trockene Entwicklungsgefäss.

Nun giesst man die Sperrflüssigkeit durch den Trichter ein. Da hierbei die Flüssigkeitssäule in der Messröhre höher sich stellt, so bläst man zur rascheren Ausgleichung der Drucke und rascheren Füllung des Apparates zeitweise Luft in das Ende des Gummirohres, wodurch die Füllung auf das Schnellste sich bewerkstelligt. Die Sperrflüssigkeit wird genau auf 0 im Messrohre gestellt, was wegen des vierfachen Meniskus ausserordentlich scharf geschehen kann. Auf dichten Schluss braucht man nicht zu prüfen, da derselbe sich bei dem weiter unten zu beschreibenden, der Zersetzung unmittelbar vorausgehenden Abfliessenlassen von Sperrflüssigkeit aus dem Kühlrohr von selbst offenbart.

Man misst nun die Säure in die mit Oeffnung versehene Kugel des Zersetzungsgefässes, befeuchtet den Kautschukstopfen mit einem Tropfen der Sperrflüssigkeit und drückt ihn vorsichtig (so dass keine Säure ausfliessen kann) und fest in das Zersetzungsgefäss. Man wartet nun bei offenem Kautschukventil einige wenige Secunden zur Ausgleichung des Druckes und schliesst dann das Ventil mittelst des über die kleine Oeffnung geschobenen Kautschukstückes.

Nun öffnet man den Hahn der Messröhre; es kann jetzt, da das Zersetzungsgefäss (also auch die Messröhre) von der äusseren Luft abgeschlossen ist, nur die Sperrflüssigkeit der Kühlröhre ausfliessen. Man lässt etwa 10 ccm abfliessen, wodurch eine Aspiration auf das Entwicklungsgefäss hergestellt wird¹⁾. Hierauf neigt man sehr vorsichtig das Zersetzungsgefäss, so dass die Säure tropfenweise auf die Substanz fliesst und öffnet den Hahn der Messröhre. Man regulirt zweckmässig die Kohlen-säureentwicklung und den Abfluss der Sperrflüssigkeit so, dass die letztere in dem Kühlrohr immer einen etwas tieferen Stand hat als im Messrohr, so dass also das Zersetzungsgefäss stets unter Aspiration steht. Es ist dies aber nur bei ganz vorsichtigem, allmählichem Ausfluss der Säure in das Zersetzungsgefäss möglich.

Wenn alle Säure ausgeflossen ist, schwenkt man das (stets nur mit den Fingerspitzen angefasste) Zersetzungsgefäss gelinde um, bis keine Gaszunahme mehr stattfindet. Man schliesst nun den Abflusshahn und nivellirt Gas und Flüssigkeitssäule des Kühlrohres durch Zugiessen, resp. Ablassen von Sperrflüssigkeit. Man schwenkt den Entwickler nun nochmals gelinde und beobachtet, ob noch Gas entwickelt wird. Um ganz sicher zu sein, kann man auch noch einmal den Flüssigkeitsstand des Messrohres durch

¹⁾ Hierdurch wird allerdings, aber nur momentan, der Absorptionscoefficient der Zersetzungsflüssigkeit vermindert. Denn beim Nivelliren tritt die Absorption wieder ein.

stärkeres Abfließenlassen von Sperrflüssigkeit etwa 10 ccm tiefer als das Niveau der Messröhre stellen und bei dieser hergestellten Aspiration den Entwickler nochmals gelinde schütteln. Schliesslich liest man nach erfolgter genauer Nivellirung ab.

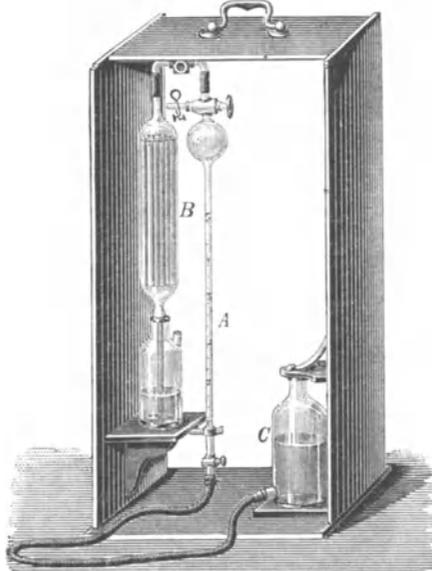
b) Der Scheibler'sche Apparat (Calcimeter)

wird jetzt, nachdem eine ganze Reihe anderer Apparate, wie Lunge's Nitrometer, das Azotometer und der Baur'sche Apparat sich in der Technik eingebürgert haben, weniger mehr für allgemeine Zwecke benutzt, dient vielmehr hauptsächlich den analytischen Bedürfnissen der Zuckerfabriklaboratorien. Er findet sich desshalb auch im Abschnitte „Zucker“ (Bd. II S. 289) beschrieben.

c) Winkler's Apparat zur Bestimmung geringer Mengen Kohlensäure¹⁾.

Dieser Apparat leistet vorzügliche Dienste zur Bestimmung relativ kleiner Kohlensäuregehalte, wie sie z. B. in Grubenwettern, in Brunnen-

Fig. 23.



Keller-, Grund- und Athmungsluft, in kohlensäurearmen Verbrennungsgasen, in gewisse Apparate (z. B. in der Ammoniaksodafabrikation) verlassenden Gasen sich finden.

¹⁾ Winkler, techn. Gasanalyse, Freiberg 1885, S. 57.

Der sehr leicht und bequem zu handhabende Apparat beruht ganz auf dem Principe des Orsat'schen Apparates.

Die Messröhre *A* ist oben durch einen Dreiweghahn, unten durch einen einfachen Hahn geschlossen und fasst vom Nullpunkte ab 100 ccm. Ihre Kugel nimmt die Hauptmenge des Gases auf, der cylindrische Theil ist in $\frac{1}{10}$ ccm getheilt, dabei aber so eng, dass sein Fassungsraum nur 5 ccm beträgt.

Das untere Ende der Messröhre steht durch einen engen Gummischlauch mit der Niveauflasche *C* in Verbindung, welche reines Wasser enthält; von dem oberen Ende führt ein gläsernes Capillarrohr nach dem Absorptionsgefäss *B*, welches bis zur Marke mit Kalilauge gefüllt ist. Die Füllung der Messröhre mit dem zu untersuchenden Gase erfolgt durch den Quetschhahnansatz des oberen Dreiweghahnes, im Uebrigen ist die Handhabung des Apparates genau diejenige des Orsat'schen.

d) Rasche Bestimmung der Kohlensäure durch Messen des von ihr verdrängten Wassers.

Der hier sowie der unter e) beschriebene Apparat liefern zwar nur annähernd genaue Resultate, leisten aber beide wegen der ausserordentlichen Raschheit, mit welcher sie eine Bestimmung ausführen lassen, in vielen Fällen wesentliche Dienste.

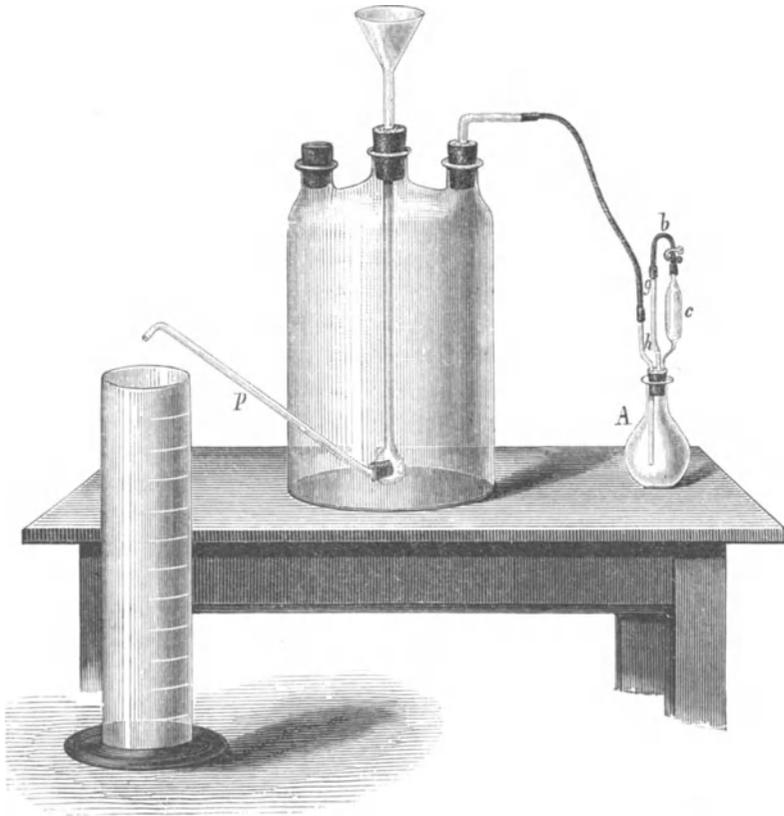
Der vorstehende Apparat beruht auf dem einfachen Principe, dass die in einer festen Substanz resp. einer Flüssigkeit zu bestimmende Kohlensäure durch Zersetzung mittelst einer Säure in eine mit einer dünnen Schicht Petroleum bedecktes Wasser enthaltende Flasche, aus welcher sie ein ihr gleiches Volum Wasser verdrängt, übergeführt wird. Das verdrängte Wasser wird in einem graduirten Cylinder aufgefangen und gemessen.

In das Entwicklungsgefäss bringt man die abgewogene Substanz resp. die abgemessene Flüssigkeit, in *C* mässig verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure (Salzsäure ist vorzuziehen, da die bei Anwendung von Schwefelsäure stattfindende Temperaturerhöhung und in Folge dessen fehlerhafte Vergrößerung des Gasvolumens eine bedeutendere ist). Statt des Gefässes *c* von beistehender Form kann man zweckmässig einen kleinen, mit langer Trichterröhre versehenen Scheidetrichter von etwa 50 ccm Kugelinhalt anwenden.

Die Ausflussröhre *P* wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen ausfliessen. Sie muss möglichst ganz mit Wasser vor und nach dem Versuche gefüllt sein. Zur Erzielung genauer Resultate ist es wesentlich, dass man die Säure nicht auf einmal, sondern in 3—4 Portionen und zwar jedesmal tropfenweise hinzufliessen lässt, wobei man unter Schütteln des Zersetzungsgefässes den Messcylinder

unter die Ausflussröhre hält. Fließt kein Wasser mehr aus, so wird der tropfenweise Zufluss von Säure so lange wiederholt, als hierdurch (bei gleichzeitig wiederholtem Schütteln des Zersetzungsgefäßes) noch neue Wassermengen ausfließen. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so senkt man die Ausflussröhre *P* so tief herab, dass genügend Wasser noch aus-

Fig. 24.

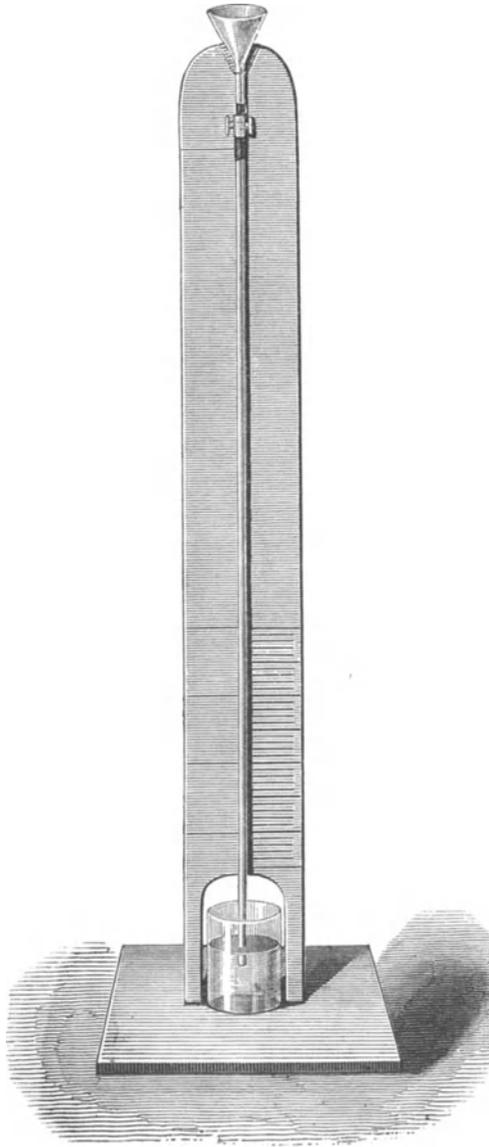


fließt, um das Wasserniveau im Trichterrohre der Flasche gleichzustellen mit dem Niveau des übrigen Wassers in der Flasche.

Das dünne Glasröhrchen *gh* ist, wie Figur zeigt, mit dem Gefäße *c* mittelst eines Gummischlauches verbunden. Es geschieht dies, um das innere Volumen des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Säure nicht zu ändern. Indessen kann dieses die Volumänderung verhütende Glasröhrchen unbedenklich bei den mehr technischen Anwendungen dieses Apparates auch wegbleiben, da das entwickelte Kohlensäure-

volumen in der Regel mehrere Hundert Cubikcentimeter und das zugesetzte

Fig. 25.



Säurevolumen im Verhältnisse dazu ein äusserst geringes zu sein pflegt. Man bestimmt dann in einem besonderen Versuche die durch das Einfließen des bestimmten Volumens Säure in *A* aus *p* austretende Volumenmenge Wasser und bringt hierfür die entsprechende Correctur an.

Dieser Apparat leistet dem Praktiker in vielen Fällen gute Dienste. Will man beispielsweise wissen, welcher von zwei Kalksteinen der bessere ist hinsichtlich der beim Brennen gelieferten Gasmenge, so zersetzt man hintereinander je 5 g beider Steine in dem Apparate und misst, resp. wägt das verdrängte, in einem Glaskolben von ca. 3 Liter Inhalt aufgefangene Wasser. Ermittelt man gleichzeitig die von 5 g reinem kohlen-sauren Kalk gelieferte Kohlensäuremenge und setzt dieselbe = 100, so findet man genaue, in Procenten ausdrückbare Werthzahlen oder Werthgrade für beide Kalksteine, welche — da ja neben der Prüfung der Kalksteine stets die Prüfung von reinem kohlen-sauren Kalk im Apparate angestellt wird und da diese Versuche selbst nur wenige Minuten

Zeit beanspruchen — keinerlei Correctionen bedürfen.

Vanino¹⁾ hat diesen Apparat zur Werthbestimmung des Chlorkalkes (siehe diesen Abschnitt) benutzt.

Geliefert wird der Apparat zu billigen Preisen von den meisten Glashütten und Handlungen chemischer Utensilien.

e) Rasche Bestimmung der Kohlensäure in Gasen durch Absorption.

Der vorstehende einfache, aber sehr praktische Apparat findet beispielsweise in Zuckerfabriken Anwendung zur Bestimmung des jeweiligen Gehaltes des Saturationsgases an Kohlensäure. Er ist nur verwendbar für unter ziemlichem Drucke stehende Gase. Seine Anwendbarkeit ist selbstverständlich nicht auf die Bestimmung der Kohlensäure beschränkt, sondern erstreckt sich auf alle unter Druck stehenden Betriebsgase, welche einen durch eine Absorptionsflüssigkeit allein absorbirbaren Bestandtheil haben.

Eine genau 1 m lange Glasröhre (deren innerer Durchmesser nicht allzu klein gewählt werden darf) taucht in ein mit Wasser gefülltes Gefäß und ist sammt dem Trichter an einem Gestelle passend befestigt. Die Messröhre taucht mit ihrem unteren Ende eben gerade in die Flüssigkeit, jedoch genügend tief, um dasselbe beim Einleiten des Gases stets unter Wasser zu halten.

Bei Anstellung des Versuches lässt man das Gas bei geöffnetem Quetschhahne einige Secunden durch den Apparat hindurchgehen. Als dann füllt man den Trichter mit Natronlauge, entfernt durch Drücken des Kautschukschlauches etwaige Luftblasen und lässt die Lauge durch ganz vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes einfließen. Natürlich darf hierbei keine einzige Luftblase aus der Messröhre unten austreten. Die Flüssigkeit steigt nun in die Höhe und nimmt nach etwa einer Minute ein constantes Niveau ein, dessen Ablesung direct den Volumenprocentgehalt an Kohlensäure ergibt. Zu diesem Zwecke ist auf dem Brette des Stativs eine Theilung (von etwa 5—40 ccm) angebracht, welche von dem unteren Endpunkte der Messröhre an zählt.

Der Apparat ist von jeder Fabrikschreinerwerkstätte leicht herzustellen.

6. Der Lindemann-Winkler'sche Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffes²⁾.

Bei diesem Apparate kommt feuchter Phosphor als Absorptionsmittel in Anwendung. Die Bestimmung wird nicht beeinträchtigt durch das Vorhandensein anderer Gase (namentlich auch nicht, wie schon behauptet

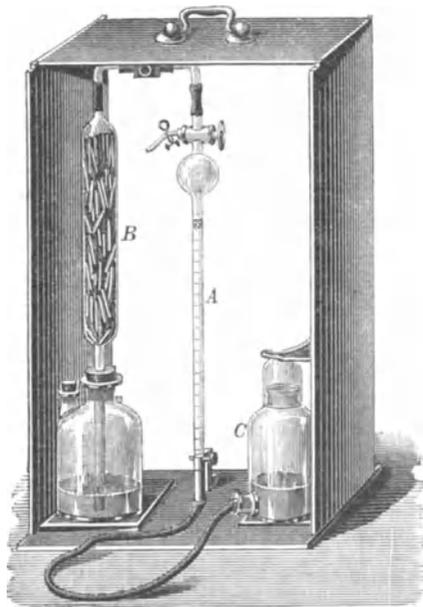
¹⁾ Z. angew. Chem. 1890, 509.

²⁾ Winkler, techn. Gasanalyse, Freiberg 1885, S. 58.

wurde, von Kohlenoxyd), sofern diese nicht von Wasser aufgenommen werden oder einen störenden Einfluss auf den Verlauf der Reaction auszuüben vermögen¹⁾.

Der Lindemann-Winkler'sche Apparat gleicht vollkommen dem sub 5 c (S. 77) beschriebenen Kohlensäure-Apparate. Der einzige Unterschied ist der, dass beim Lindemann-Winkler'schen Apparate die Messröhre weiter ist und deshalb statt 5 ccm 25 ccm Theilung (mit Untertheilungen bis zu $\frac{1}{10}$ ccm) und unten keinen Hahnverschluss besitzt. Beide Abänderungen erklären sich daraus, dass es sich bei der Bestimmung von Sauerstoff in

Fig. 26.



der Regel nicht um äusserst kleine Gehalte handelt, wesshalb auch die Ablesung des Gasvolumens ohne unteren Hahnabschluss genau genug ist.

Das Absorptionsgefäss *B* enthält dünne Phosphorstangen und ist im Uebrigen bis in die Capillare mit Wasser gefüllt. Wohl zu beachten ist, dass die Absorption des Sauerstoffes durch den Phosphor nur dann befriedigend schnell erfolgt, wenn das die Phosphorstangen umgebende Wasser eine Temperatur von etwa 20° (jedenfalls aber nicht unter 15°) hat.

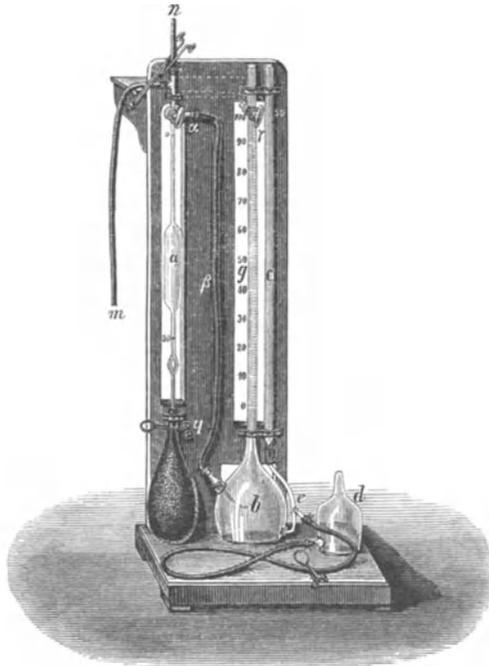
Die Manipulation mit dem Apparate ist genau dieselbe wie mit dem genannten, mit ihm fast identischen Kohlensäure-Apparat.

¹⁾ Gegenwart schwerer Kohlenwasserstoffe kann die absorbirende Wirkung des Phosphors auf den Sauerstoff beeinträchtigen, unter Umständen gänzlich aufheben.

b) Der Liebig'sche Apparat¹⁾.

Dieser von M. Liebig angegebene Apparat, welcher die Ausführung einer Bestimmung in drei Minuten und bei Anwendung der entsprechenden Reagentien die Bestimmung jedes anderen Bestandtheiles gestattet (z. B. mittelst Kalilauge die Bestimmung der Kohlensäure), besteht aus drei Haupttheilen 1) einer Pipette (*a*), welche zum Einsaugen und Abmessen des zu analysirenden Gases dient, 2) einem zu einer graduirten Röhre verlängerten Gefässe (*b*), in welchem der Sauerstoff durch pyrogallussaures

Fig. 27.



Kali absorbirt wird, und 3) einer Röhre (*c*) mit einer dazu gehörigen Flasche (*d*), welche als Druckregulator für ein in *b* eingeschlossenes Gas dienen. Die Pipette *a* fasst zwischen den Theilpunkten 0 und 50 50 ccm. An ihrem unteren Ende ist ein Kautschukschlauch befestigt, der bis auf den Boden des darüber gezogenen Kautschukbeutels hinreicht. Dieser ist mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Indem man ihn zusammendrückt, kann man die Pipette mit Wasser füllen und durch Nachlassen des Druckes entleeren. Der Quetschhahn *q* verschliesst das in den Beutel hinabreichende Kautschukröhrchen.

¹⁾ Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I. Bd. I, Lief. 4, S. 700.

Durch den Dreiweghahn a und die oberhalb desselben angebrachte Messingklemme am oberen Ende der Pipette (a) kann man a mit dem Kautschukrohr β und beide mit der äusseren Luft und dem Raume, dem man das zu analysirende Gas entnimmt, in Verbindung setzen. Die Röhre g ist von unten nach oben in $\frac{1}{10}$ ccm getheilt und zwar so, dass die Marke 100 (= 50 ccm) unmittelbar am Hahne γ liegt. Diese Einteilung gestattet, die absorbirten Cubikcentimeter Sauerstoff direct als Volumprocente abzulesen. Am Gefäss b ist ein Tubus zur Aufnahme der Röhre β und ein zweiter für das T-förmige Rohr e . Das Niveau in der Flasche d darf, wenn c vollständig abgelaufen ist, nicht höher stehen, als der Ansatzpunkt des T-Rohres liegt. Um dieses zu ermöglichen, ist die Flasche etwa 3 cm tief in das Holzgestell eingelassen.

Beim Gebrauch des Apparates füllt man g (und b) bis genau zum Hahne γ und c bis zum Rande mit einer concentrirten Lösung von 20 g Kalihydrat und 10 g Pyrogallussäure. Diese Füllung genügt für eine grössere Anzahl von Analysen. Das Röhrchen β muss bis zum Hahne a gefüllt sein, d darf dann nur noch wenig Flüssigkeit enthalten. Man öffnet nun den Quetschhahn am Gummirohr, welches c mit d verbindet. Es entleeren sich dann die Röhre c und e bis zum Ansatzpunkte. Unterdessen verbindet man a , welches mit Wasser gefüllt ist, mit dem Rohre m und dadurch mit dem Raume, aus welchem man das zu analysirende Gas auffangen will. Nach dem Lüften des Quetschhahnes q füllt sich die Röhre a , indem das Sperrwasser in den Kautschukbeutel zurücktritt, mit dem Gase an. Durch wiederholtes Aufdrücken unter jedesmaligem Abschluss von m und Ablassen des Wassers entfernt man die atmosphärische Luft aus dem Zuleitungsrohre. Schliesslich wird das Wasser in a bis unter die in der Zeichnung sichtbare Kugel abgelassen und β durch den Dreiweghahn a mit dem das Gas enthaltenden Raume verbunden und so ebenfalls bis zur Spitze in der Flasche b mit dem Gase angefüllt. Dabei ist die Pipette a durch den Hahn a geschlossen. Man drückt durch Zusammenpressen des Kautschukbeutels die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke 50 in die Höhe, wodurch das Gas in a verdichtet wird. Sobald das Röhrchen β vollständig abgelaufen ist, verbindet man zur Ausgleichung des inneren und äusseren Luftdruckes a mittelst a durch n mit der äusseren Luft. m ist durch die Klemme selbstthätig verschlossen.

Nachdem schliesslich die Verbindung zwischen a und β hergestellt ist, drückt man das in a enthaltene Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in die graduirte Röhre g , wobei der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. Sobald die Sperrflüssigkeit in a die obere Marke (0) erreicht hat, wird der Quetschhahn q geschlossen. Ein der nach g tretenden Gasmenge entsprechendes Flüssigkeitsquantum fliesst durch das T-Rohr e nach d . Man beseitigt darauf den bei dem Durchstreichen der Gasblasen

entstandenen Schaum, welcher ein genaues Ablesen verhindert, durch Einbringen von etwas Wasser, welches man in den Rohraufsatz über den Hahn γ giesst und durch vorsichtiges Lüften des letzteren an den Wandungen herabfliessen lässt. Man hebt jetzt d so hoch, dass die Flüssigkeit in c so hoch steht als in g , schliesst den Quetschhahn und liest ab. Um einen neuen Versuch zu beginnen, hat man nur nöthig, den Quetschhahn γ zu öffnen und durch Heben von d (resp. durch Aufsetzen von d auf das an der Rückwand des Stativs angesetzte Brettchen) g und c und durch Verbindung von β mit der äusseren Luft auch dieses mit der Absorptionsflüssigkeit anzufüllen und dann wie oben zu verfahren.

Der Kautschukbeutel kann auch durch eine Flasche wie d ersetzt werden, doch ist die Arbeit mit dem Beutel sicherer und bequemer. Leider wird letzterer mit der Zeit hart und unbrauchbar.

7. Die Winkler'sche Bürette.

Dieselbe wird, obwohl sie durch die neueren Apparate, wie namentlich die Bunte'sche Bürette, bedeutend an Werth und Verbreitung verloren hat, immer noch in verschiedenen Fabriken angewendet, wesshalb wir hier ihre Beschreibung um so mehr folgen lassen, als diese Bürette als Ausgangspunkt für verschiedene neuere technische Gasapparate auch ein historisches Interesse und Verdienst besitzt.

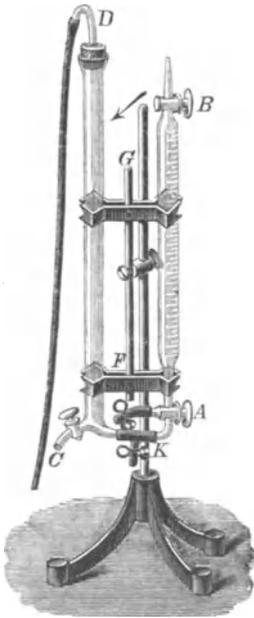
In einen eisernen Dreifuss ist eine eiserne Stange eingelassen, welche ihrerseits einen eisernen Stab FG trägt. An letzterem ist oben und unten je ein Halter aus Eisenblech befestigt, in welche die zwei Schenkel der Bürette mit grösster Leichtigkeit sich anspannen (resp. aus demselben herausnehmen) lassen. Der eiserne Stab ist derart befestigt, dass er sich leicht (in der Richtung des bei G stehenden Pfeiles) drehen lässt. Die Bürette macht diese Drehung natürlich mit. Zweck derselben ist, das in der Bürette AB befindliche Absorptionsmittel in allseitige Berührung mit dem Gase zu bringen.

Der Hahn A ist der uns genügsam bekannte Dreiweghahn, durch welchen die Bürette AB mit dem links stehenden Schenkel, resp. die äussere Luft mit der Bürette AB oder dem links stehenden Schenkel communiciren kann. Letzterer ist nicht getheilt, er dient zur Aufnahme des Absorptionsmittels und zur Gleichstellung des Niveaus vor dem Ablesen.

Man operirt mit dieser Bürette wie folgt. An die Spitze des Dreiweghahnes A befestigt man den Kautschukschlauch der Saugflasche (S. 54 Fig. 14), oben an B den Schlauch, welcher zum Gasraume führt. Nachdem genügend Gas durchgesaugt wurde, schliesst man zuerst A , dann B , nimmt den Gummistopfen an D ab und giesst (bei geschlossenem Hahn C)

das Absorptionsmittel ein, fasst den Knopf *G* und dreht ein wenig in der Richtung des Pfeiles (bei *G*), so dass das Absorptionsmittel alle Räume bis zum Hahn *A* ausfüllt. Durch Zusammendrücken des die beiden Schenkel verbindenden Kautschukschlauches *K* lässt man die Luftblasen nach *D* zu entweichen. Ist die Flüssigkeit bis *A* gelangt, so wird sie durch die axiale Bohrung des Hahnes ausfliessen wollen. Man schliesst in diesem Momente die Hahnspitze mit einem durch ein Glasstäbchen verschlossenen Stück Kautschukschlauch.

Fig. 28.



Das Absorptionsmittel lässt man etwa $\frac{3}{4}$ der Länge *CD* einnehmen. Man bringt nun durch entsprechende Drehung des Dreiweghahnes *CD* mit *BA* in Verbindung, dreht, nachdem etwas Flüssigkeit in *BA* eingetreten ist, den Hahn *A* zu und bewegt die Eisenstange mehrmals ab und auf, so dass die Bürette aus der senkrechten beinahe in die horizontale Lage jeweils zu stehen kommt. Alsdann öffnet man den Hahn *A* wieder und wiederholt dies, sowie das Hin- und Herdrehen der Bürette so lange, als noch die Absorptionsflüssigkeit in *AB* steigt.

Man hat nunmehr auf gleiche Niveaus noch zu stellen. Zu diesem Zwecke dreht man Hahn *A* so, dass beide Schenkel mit einander communiciren und lässt aus *CD* so lange Flüssigkeit durch *C* abfliessen, bis gleiches Niveau erreicht ist. Alsdann liest man ab.

Ist ein unter Druck stehendes Gas zu untersuchen, so kann man letzteres natürlich auch anstatt durch *B* durch die Spitze des Dreiweghahnes ein- und bei *B* ausströmen lassen.

Man gebraucht die Winkler'sche Bürette in den Fabriken stets nur für eine einzelne Bestimmung (also z. B. für Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen, zur Bestimmung des Sauerstoffs u. s. w.).

8. Die Hempel'schen Apparate zur technischen Gasanalyse.

Dieselben erfreuen sich in den technischen Laboratorien einer wachsenden Beachtung und Beliebtheit. Für die eigentliche tägliche, in Händen junger Arbeiter ruhende gasanalytische Betriebscontrole sind sie allerdings nicht ganz einfach und bequem genug. Hierfür wird stets der Typus der Bunte'schen Bürette und ähnlicher ausserordentlich handlicher und einfacher Apparate Geltung haben.

Dagegen wird der technische Chemiker, welcher für seine mehr wissenschaftlichen gasanalytischen Untersuchungen sich einmal der Hempel'schen Apparate bedient hat, dieselben nur ungern späterhin missen, da sie ein sehr angenehmes und dabei sehr genaues Arbeiten gestatten.

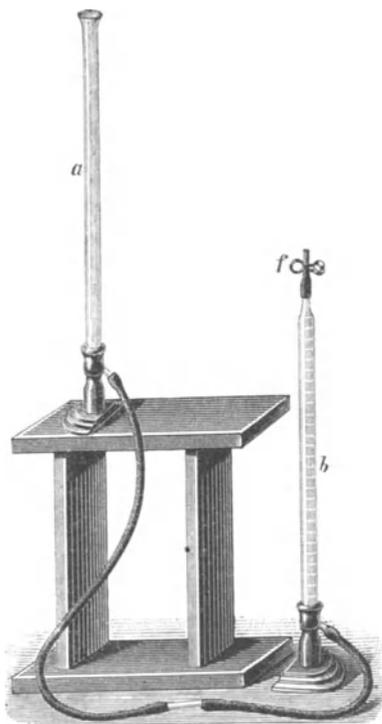
Wir besprechen hier nur die zu Absorptionsanalysen dienenden Hempel'schen Apparate¹⁾. Die seltener vorkommende Bestimmung von Wasserstoff- und Grubengas nach Hempel findet sich im späteren Abschnitte „Technische Gasanalyse“.

Der Hempel'sche Apparat zu Absorptionsanalysen besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen: der Bürette und der Absorptionspipette.

Die Hempel'sche Gasbürette (Fig. 29) besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in mit Blei stark beschwerte Holzfüsse eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, sehr dünnen Gummischlauch mit einander in Verbindung stehen. Der Gummischlauch ist, um das Reinigen der Bürette zu erleichtern, in der Mitte zerschnitten, die dadurch entstehenden Enden sind durch ein Stück Glasrohr verbunden. Die Röhren *a* und *b* sind innerhalb der Holzfüsse rechtwinklig umgebogen und conisch verengt, das aus dem Holze herausragende Ende hat etwa 4 mm äusseren Durchmesser und ist etwas aufgekröpft, so dass ein übergezogener Gummischlauch mittelst einer Drahtligatur vollständig dicht daran befestigt werden kann.

Die Messröhre *b* verläuft an ihrem oberen Ende in ein ca. $\frac{1}{2}$ bis 1 mm weites, 3 cm langes, starkwandiges Röhrchen, an welches ein kurzes Stück neuer, schwarzer Gummischlauch mit einer Drahtligatur befestigt ist. Ein Mohr'scher Quetschhahn schliesst, indem man das Gummistück dicht hinter der Glasröhre zuklemmt, dieselbe in vollständig genügender Weise (besser als ein Glashahn!) ab. Da das eben erwähnte Glasröhrchen sehr eng ist, so entsteht dadurch, dass man unter dem Gummischlauche

Fig. 29.



¹⁾ Hempel, Analyse der Gase, Braunschweig 1880.

Ablesungen nicht machen kann und der Quetschhahn natürlich nicht immer in ganz gleicher Weise hinter der Röhre angesetzt wird, kein Fehler.

Die Messröhre *b* ist in 100 ccm getheilt, so zwar, dass der unterste Theilstrich sich etwas über dem Holzfusse befindet. Die Cubikcentimeter sind in Fünftel getheilt, die Zahlen so angeschrieben, dass dieselben an der einen Seite herauf-, an der anderen herunterlaufen.

Die Niveauröhre *a* ist an ihrem oberen Ende trichterförmig erweitert, um ein leichtes Eingiessen von Flüssigkeit zu gestatten.

Obwohl diese hier beschriebene einfache Bürette an und für sich schon die Analyse von (in Wasser nicht zu stark löslichen) Gasen gestattet und hierzu auch von Hempel anfänglich in der That benutzt wurde, so gebraucht man gegenwärtig die Hempel'sche Bürette stets nur im Verein mit der Absorptionspipette, von welcher man mehrere Arten unterscheidet.

Fig. 30.

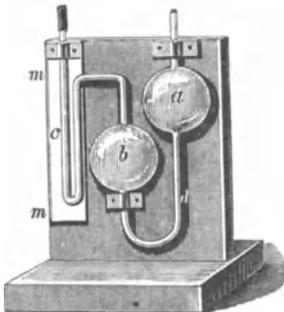
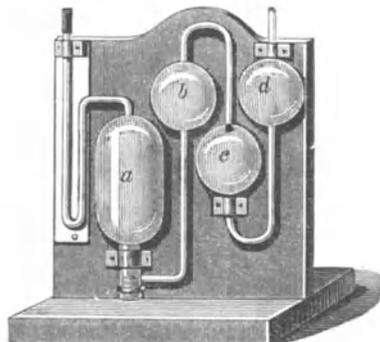


Fig. 31.



Die einfache Absorptionspipette (Fig. 30), welche aus Ettling's Gaspipette entstanden ist, besteht aus zwei grossen Kugeln *a* und *b*, welche durch die Röhre *d* mit einander communiciren, und dem doppelt gebogenen, $\frac{1}{2}$ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glasrohre („Capillarrohre“) *c*.

Kugel *a* fasst etwa 100 ccm, *b* 150 ccm, damit, wenn *b* mit 100 ccm Gas gefüllt ist, noch hinlänglicher Raum für das Absorptionsmittel darin bleibt. Um die Pipette vor dem Zerbrechen zu schützen und eine leichtere Handhabung zu ermöglichen, ist sie auf eine mit Fuss versehene Holzfassung geschraubt. Bei *m*—*m* ist, um den Flüssigkeitsfaden in der Capillare erkennbarer zu machen, eine weisse Porzellanplatte eingelassen.

Die einfache Absorptionspipette für feste Reagentien ist genau wie die vorige construirt, nur dass sie statt der Kugel *b* einen cylindrischen Theil hat, welcher durch einen unten befindlichen halsförmigen Ansatz mit festen Körpern (Phosphor etc.) gefüllt werden kann. Fig. 31 zeigt einen solchen cylindrischen Theil.

Die zusammengesetzte Absorptionspipette existirt gleich der gewöhnlichen in zwei Modificationen, in einer solchen für flüssige und in einer solchen für feste Absorptionsmittel. Wir betrachten hier die letztgenannte Modification.

Man wendet die zusammengesetzte Absorptionspipette da an, wo an der Luft veränderliche Absorptionsmittel (wie Pyrogallussäurelösung oder ammoniakalisches Kupferchlorür) oder lästige Dämpfe ausstossende Substanzen (wie Brom) benutzt werden.

Die eigentliche Absorptionsvorrichtung ist bei dieser Pipette *a* und *b*, während das Kugelpaar *c* und *d* nach Eingiessen von etwas Wasser einen hydraulischen Verschluss bildet.

Was nun die Füllung beider Arten von Pipetten mit Absorptionsflüssigkeit betrifft, so giesst man bei der einfachen Absorptionspipette (Fig. 30) die Flüssigkeit in den weiten Rohransatz von *a* und saugt die in *b* befindliche Luft durch das Capillarrohr *c* vorsichtig ab. Nach der Füllung soll die Kugel *b* vollständig und bis in die heberförmige Biegung des Capillarrohres hinein gefüllt sein, während die Kugel *a* nahezu leer bleibt. Die Füllung der zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 31) geschieht am besten dadurch, dass man auf das Kautschukende des an die Kugel *a* angeschmolzenen Capillarrohres ein wenigstens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingiesst.

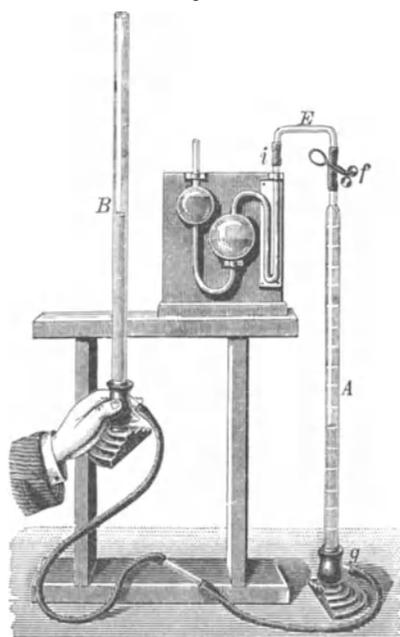
Das Arbeiten mit dem Hempel'schen Absorptionsapparate.

Man entfernt die Verbindungscapillare *E* (Fig. 32), hebt die vorher mit Wasser gefüllte Niveauröhre *B* mit der linken Hand empor und öffnet mit der rechten den Quetschhahn *f* der Messröhre *a*, bis diese gefüllt ist und das Wasser auszutreten beginnt. Nunmehr verbindet man den Schlauch des Quetschhahnes *f* mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Niveauröhre auf den Boden des Zimmers und lässt das Gas durch Öffnen des Quetschhahnes *f* in die Messröhre eintreten.

Um nun genau 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, verfährt man wie folgt. Man füllt in die Bürette zunächst etwas mehr als 100 ccm Gas, presst dasselbe durch Heben der Niveauröhre auf ein kleineres Volumen als 100 ccm zusammen, klemmt den Verbindungsschlauch bei *g* mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand ab, senkt das Niveauröhr wieder und lässt nun durch vorsichtiges Lüften des Schlauches soviel Wasser zurücktreten, dass die Nullmarke eben erreicht wird. Öffnet man dann den Quetschhahn *f* des Messrohres während einer Secunde, so gleicht sich der Druck im Instrument unter einem deutlich hörbaren Zischen mit dem der äusseren Atmosphäre aus. Die Bürette enthält nunmehr genau 100 ccm Gas, wovon man sich durch eine Controlablesung bei in eine Ebene gebrachten Oberflächen der die Röhren erfüllenden Wassersäulen überzeugt.

Hierauf wird der Apparat in der aus Fig. 32 ersichtlichen Weise zusammengestellt. Die Pipette wird durch die Verbindungscapillare *E* (ein Stück Thermometerröhre von ungefähr 0,5 mm lichtem Durchmesser) mit der Bürette verbunden. Um zu vermeiden, dass hierbei kleine Luftblasen eingeschlossen werden, füllt man vor dem Einstecken der Verbindungscapillare das über dem Quetschhahn *f* befindliche Gummistück mittelst eines Capillartrichters mit Wasser, steckt die Verbindungscapillare in das Gummistück, wodurch sie sich vollständig mit Flüssigkeit füllt, und schiebt sie in das mit zwei Fingern der rechten Hand gefasste und dabei durch Breitdrücken von ihrem etwaigen Luftinhalt entleerte Gummistück *i* der Pipette.

Fig. 32.



Oeffnet man hierauf den Quetschhahn *f*, indem man gleichzeitig die Niveauröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptionspipette. Ist das Gas übergeströmt, so lässt man noch etwa $\frac{1}{2}$ ccm Wasser nachtreten, wodurch das Capillarrohr ausgespült und von dem vorher darin enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich nun zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Capillare erfüllenden Wasser abgeschlossen.

Jetzt löst man, nachdem die Bürette mittelst des Quetschhahns *f* geschlossen ist, die Verbindung mit derselben und bringt durch gelindes

Schwenken derselben oder durch sanftes (nicht heftiges) Durchschütteln ihres Inhaltes das Gas zur Absorption. Dann verbindet man Bürette und Pipette wieder und lässt, indem man das Niveauröhr auf den Fussboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man Acht hat, dass das Absorptionsmittel nur bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettencapillare, nicht aber in die Verbindungscapillare *E* oder gar bis in die Messröhre dringt. Ist dies geschehen, so schliesst man den Quetschhahn, entfernt die Pipette, hebt die Niveauröhre behutsam so hoch, dass beide Wasserspiegel in gleiche Ebene fallen und liest ab.

In gleicher Weise kann man bei jedesmal gewechselter Pipette einen zweiten, dritten u. s. w. Gasbestandtheil zur Absorption bringen.

Die Winkler-Hempel'sche Gasbürette.

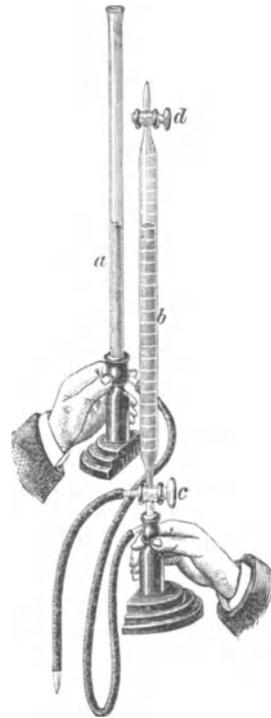
Dieselbe dient zur Untersuchung solcher Gasgemenge, welche wegen zu grosser Löslichkeit einzelner ihrer Bestandtheile nicht über Wasser abgesperrt werden können.

Dieselbe besteht (Fig. 33) aus der Niveauröhre *a* und der Messröhre *b*, welche durch einen ungefähr 120 cm langen, dünnen Gummischlauch verbunden sind und in mit Blei stark beschwerten Holzfüssen stecken.

Die in 100 Theile (mit Unterabtheilungen bis $\frac{1}{5}$) getheilte Messröhre hat unten einen Dreiweghahn *c*, oben einen einfachen Hahn *d*, welcher in ein nur $\frac{1}{2}$ bis 1 mm weites, dickwandiges Rohr auslaufen muss, damit nicht in demselben beim Hin- und Herfüllen von Gasen Bläschen hängen bleiben können. An Stelle des oberen Hahnes kann auch der bei der einfachen Hempel'schen Gasbürette verwendete Verschluss mittelst Gummischlauches und Quetschhahn treten.

Vor Gebrauch der Bürette trocknet man das Messrohr aus, indem man es mit etwas Alkohol ausspült und den darin noch haftenden Alkohol (ohne Anwendung von Wärme) mittelst des Gebläses verjagt. Alsdann wird die Bürette mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, indem man den Quetschhahnansatz des Hahnes *c* mit der Gasquelle, den Hahn *d* mit dem Aspirator in Verbindung setzt oder auch umgekehrt verfährt. Im Uebrigen ist die Manipulation dieselbe wie bei der gewöhnlichen Hempel'schen Bürette.

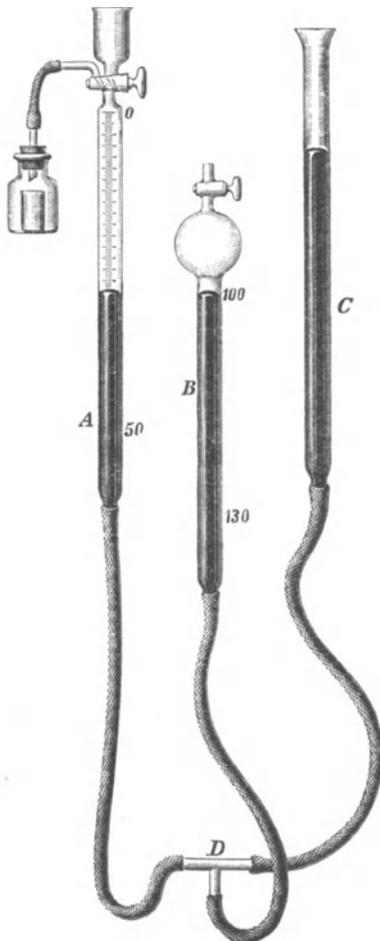
Fig. 33



9. Lunge's Gasvolumeter¹⁾.

Dieser sinnreiche, in technischen Laboratorien bereits vielfach eingeführte Apparat setzt sich folgendermassen zusammen. Mittelst eines Drei-

Fig. 34.



schenkelrohres (Fig. 34) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren mit einander verbunden, welche in Klammern eines Statives senkrecht auf- und niederzuschieben sind. Das eine Rohr ist das Gasmessrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Bunte'sche Bürette oder ein sonstiger Gasmessapparat sein. Das zweite Rohr, das sogen. Reductionsrohr, ist von der von Lunge²⁾ beschriebenen Gestalt, welches als „Reductionsinstrument“ in jeder Apparatenhandlung käuflich ist, nämlich ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Theilstriche unterhalb der Erweiterung 100 ccm fasst, und darunter im cylindrischen Theile noch 30 bis 40 ccm in $\frac{1}{10}$ getheilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet, welches 100 ccm trockner Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen Theilstrich einstellt und den oberen Hahn schliesst. Wenn dieser Hahn luftdicht schliesst, so hat man ein für allemal die Reduction auf 0° und 760 mm besorgt; will man sich auf einen Hahn nicht verlassen,

so kann man auch statt dessen das Rohr oben mit einer Capillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

¹⁾ Z. angew. Chem. 1890, 139; 1891, 197.

²⁾ Chem. Ind. 1885, 163.

Sollen in dem Gasmessrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Volumrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muss man umgekehrt, ein Tröpfchen conc. Schwefelsäure in das Volumrohr bringen. Selbstredend wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes von dem Barometerstand abgezogen.

$$\frac{(273 + t) 760}{273 (B)} = \text{Formel für trockene Gase.}$$

$$\frac{(273 + t) 760}{273 (B - f)} = \text{Formel für feuchte Gase.}$$

Das dritte vorhin erwähnte Rohr ist nicht eingetheilt und dient als Niveau- oder besser Druckrohr.

In unserem durch Fig. 34 veranschaulichten Falle ist *A* ein gewöhnliches Nitrometer, statt dessen man sich jede andere der bekannten Formen dieses Apparates oder jede andere Gasbürette denken kann. Hier können entweder in dem Rohre selbst oder in dem Anhänggefäßchen Gas entwickelt werden, oder das Rohr *A* dient nur als eigentliche Gasbürette, indem man dasselbe mit Doyère-Hempel'schen Absorptionspipetten u. dgl. verbindet, oder Gase aus anderen Apparaten in dasselbe überführt u. dgl. Als Reductionsrohr kann nicht nur jedes der von Winkler und von Lunge beschriebenen Reductionsinstrumente, sondern auch jedes Nitrometer, am besten ein Kugelnitrometer für 140 ccm dienen. *C* ist das Druckrohr. Alle drei sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äussere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch' dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er lässt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Federklammern gehalten, so dass sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Wenn man will, kann man *A* und *B* (dessen oberes Gefäss dann cylindrisch sein muss) mit Wassermänteln versehen und muss dann entsprechend grössere Klammern nehmen; doch ist dies für technische Analysen durchaus nöthig, da beide, dicht nebeneinander stehende Röhren nur bei groben Verstössen ungleiche Temperaturen haben werden. In *B* ist, wie schon bemerkt, ein für allemal eine solche Luftmenge eingeschlossen, dass dieselbe bei 0° und 760 mm im trockenen Zustande = 100 ccm sein würde. Wenn also durch Hebung des Druckrohres *C* das Quecksilber in *B* auf den Theilstrich 100 eingestellt ist, so wird genau der Druck ausgeübt, welcher bei dem herrschenden Thermometer- und Barometerstande nöthig ist, um die Luft in *B* oder irgend ein anderes Gas auf den Normalzustand zu comprimiren.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische

Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolums nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung des Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhänggefäßchen gearbeitet hat, wie bei dem Azotometer, den Methoden mit Wasserstoffsperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen u. dgl., muss man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schliesst, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, dass die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, dass die Ablesung des Volums anzeigt, wie viel Raum sie im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte) Druck gleich dem in *B* sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äusserst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber gehoben, und zwar *C* um so viel mehr, dass in *B* das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C* gleichzeitig in ihren Federklammern in der Art herunter, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B*, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von *A* steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmässig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von *B* sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Secunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasburette allein. Dass man die Gleichstellung der Niveaus von *A* und *B* genau in derselben Art, wie in allen ähnlichen Fällen durch Visiren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visirlinial mit Libelle oder sonst wie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

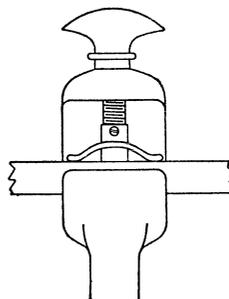
Die hier beschriebene gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende Federklammern anwendet. Zudem versagen dieselben mit der Zeit (manchmal ziemlich früh), und bei den etwa 3,5 cm weiten Niveauröhren, wie Lunge diese bei Anwendung grosser Gasmessröhren jetzt stets benützt, kann man die Federklammern überhaupt kaum brauchen und muss zu den allbekannten Schraubklammern zurückkehren, weil hier das Quecksilbergewicht zu gross werden kann. Diese kleinen Uebelstände werden aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 35 und 36 gezeigt ist.

An einer gusseisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefüllte Klammern, eine kleinere *a* für das (unterhalb des 100-Punktes zu fassende) Reducionsrohr und eine grössere *b* für das Niveaurhr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder noch verstärkten Muff *c* (in Fig. 36 in grösserem Maassstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten¹⁾. Durch diese Gabelklammer wird nun das Reducionsrohr mit dem Niveaurhr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmessrohr, stellt das Niveaurhr in seiner Kammer *b* so, dass das Quecksilber im Reducionsrohr genau auf 100 kommt und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff *c*, bis die Niveaus im Reducionsrohr und im Gasmessrohr aufeinanderstehen. Alles das braucht nur wenige Secunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren Systeme getrennt beweglicher Federklammern.

Fig. 35.



Fig. 36.



In solchen Fällen, wo in das Gasmessrohr ausser dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muss auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reducionsrohr unterhalb des Theilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Glasmessrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren spec. Gew. = 1,36, also $\frac{1}{10}$ von dem des Quecksilbers genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, dass das Quecksilber im Reducionsrohr auf 100, im Gasmessrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht compensirt.

Es ist nun ohne Weiteres klar, dass bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen, sowie alle Re-

¹⁾ Solche Doppelklammern liefert u. A. C. Desaga in Heidelberg und J. F. Meyer, Hirschengraben 7, Zürich.

ductionsrechnungen und besondere Tabellen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reducirten Zustande abgelesen. Nur muss man, wie schon oben bemerkt, je nach der Art der analytischen Operation das Reductionsrohr auf trockenes oder feuchtes Gas einrichten.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte sich täglich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Messrohr statt der Eintheilung in ccm, oder neben derselben, gleich Gewichtsmengen in mg, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltenen Procente anbringen lassen. Am besten vereinigt man beides. Bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas würde man, da 1 ccm Stickstoff im Normalzustande 1,254 mg wiegt, Intervalle (Grade) von 0,798 ccm in $\frac{1}{10}$ getheilt anbringen, von denen jedes = 1 mg N ist, und würde nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Rohres sofort das richtige Gewicht des entwickelten Stickstoffes ablesen. Für die azotometrische Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (mit Bromnatron) könnte man entweder dieselbe Eintheilung annehmen, oder, da 1 ccm N im Normalzustande 1,523 mg NH_3 entspricht, Grade von 0,657 ccm = 1 mg NH_3 anbringen lassen. Verwendet man also z. B. 0,200 g Ammoniaksalz, so zeigt jeder Grad im ersteren Falle 0,5 Proc. N, im zweiten Falle 0,5 Proc. NH_3 direct an. Beim Gebrauch des Azotometers müsste man unter Berücksichtigung des Umstandes, dass zu den bei der Reaction mit Bromnatron erhaltenen Cubikcentimetern Gas 2,5 Procente dieses Volumens wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung („Stickstoffabsorption“) noch hinzuzuzählen sind und dass bei der azotometrischen Analyse folglich 1 ccm N im Normalzustande in Wirklichkeit 1,285 mg Ammoniakstickstoff oder 1,561 mg Ammoniak entspricht, zur Analyse 0,1285 bez. 0,1561 g Ammoniaksalz verwenden, wenn 1 ccm Gas immer 1 Proc. N bez. NH_3 anzeigen soll.

Für Bestimmung von Calciumcarbonat in Knochenkohle, Mergel u. dgl., also als Calcimeter, entspricht jedes ccm CO_2 im Normalzustande 1,966 mg CO_2 oder 4,468 mg Ca CO_3 . Soll also z. B. ein Calcimeter für jeden Theilstrich 1 mg Ca CO_3 anzeigen, so wird man diese in Zwischenräumen = 0,224 ccm setzen müssen. Verwendet man dann jedes Mal 0,5 g Substanz zur Analyse, so zeigt jeder Theilstrich 0,2 Proc. Ca CO_3 . (Auf die Absorption der CO_2 in der Entwicklungsflüssigkeit muss natürlich Rücksicht genommen werden, wenn diese nicht durch die Art des Entwicklungsapparates ausgeschlossen ist.)

Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von Substanzen auf, welche schon jetzt häufig nach gasvolumetrischen Methoden behandelt werden. Die dritte Spalte erklärt die analytische Methode; die vierte giebt das dabei entwickelte Gas an; die fünfte zeigt an, welche Gewichtsmenge der „wirksamen Substanz“ (Spalte 2), ausgedrückt in mg, je 1 ccm des ent-

wickelten, auf 0° und 760 mm reducirten Gases entspricht. Wenn man zur Analyse das Hundertfache der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so giebt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprocente der wirksamen Substanz direct an. In manchen Fällen wird und muss man das Zweifache, Zehnfache u. dgl. verwenden, wo dann jedes ccm nur 0,5, bez. 0,1 Proc. u. s. w. anzeigt.

Tabelle
zur Berechnung der im Gasvolumeter enthaltenen Gasmengen
auf wirksame Substanz.

Bezeichnung der analysirten Substanz.	Wirksamer Bestandtheil.	Analysen-Methode.	Entwickeltes Gas	1 ccm Gas = mg wirksamer Bestandtheil.
Organische Substanzen	Stickstoff	nach Dumas	N	1,254
Ammoniaksalze	do.	durch Bromnatron (Azotometer)	N	1,285 ¹⁾
do.	Ammoniak	do.	N	1,561 ¹⁾
Harn	Harnstoff	do.	N	2,952 ¹⁾
Knochenkohle, Mergel etc.	Kohlensäure	Zersetzung m. HCl	CO ₂	1,966
do.	Calciumcarbonat	do.	CO ₂	4,468
Braunstein	Mangandioxyd	durch H ₂ O ₂	O	3,882
Chlorkalk	Chlor	do.	O	1,5835
Kaliumpermanganat	Sauerstoff	do.	O	0,715
Chilialpeter	Natriumnitrat	im Nitrometer	NO	3,805
Nitrose	N ₂ O ₃	do.	NO	1,701
do.	HNO ₃	do.	NO	2,820
do.	Salpetersäure 36° B.	do.	NO	5,330
do.	Natriumnitrat	do.	NO	3,805
Nitroglycerin, Dynamit etc.	Trinitroglycerin	do.	NO	3,387
do.	Stickstoff	do.	NO	0,6267
Nitrocellulose, Pyroxylin	do.	do.	NO	0,6267

Die Vorschläge von Lunge²⁾ und von Rey³⁾ zur Füllung des Gasreductionsrohres vor dem Transport und zur Versendung desselben in gefülltem Zustande übergehen wir hier, da sich diese Versendungsart nicht bewährt hat.

Das Gasvolumeter und seine einzelnen Theile sind u. A. von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

¹⁾ Hier ist schon die Correction für die sogenannte „Absorption“ des Stickstoffes (d. h. Unvollständigkeit der Reaction) angebracht. Dieselbe beträgt 2,5 Proc. bei den Ammoniaksalzen und 9 Proc. bei Harnstoff.

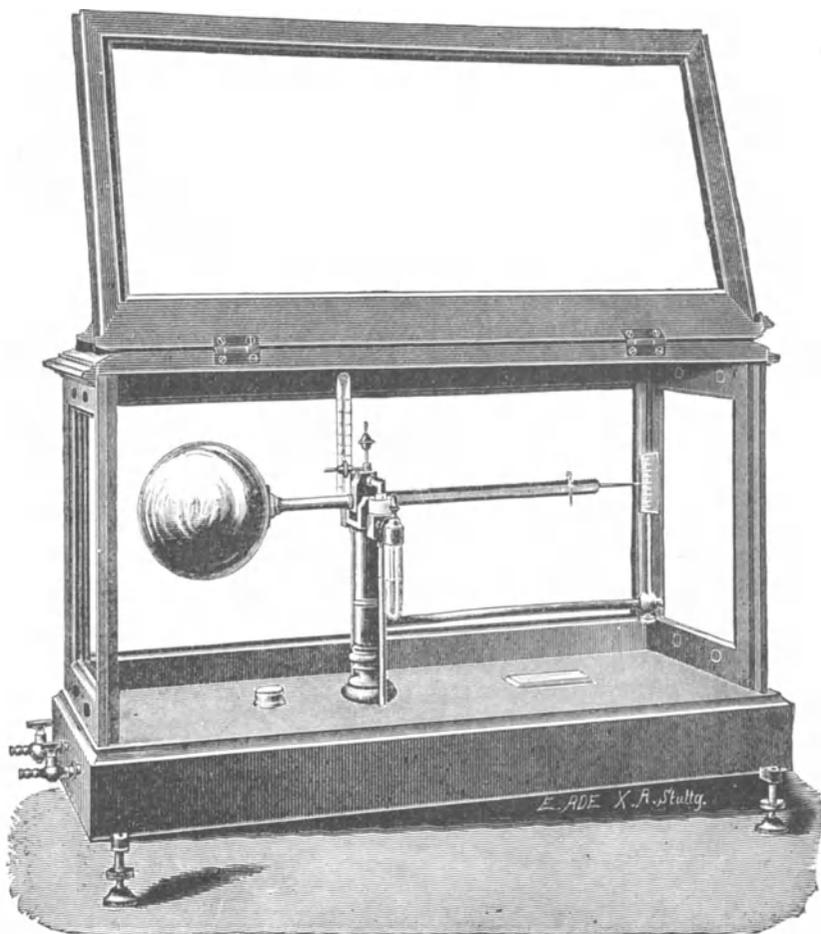
²⁾ Z. angew. Chem. 1890, 228.

³⁾ ibidem S. 229.

10. Die Lux'sche Gaswage¹⁾.

Wir besprechen von den verschiedenen, im Laufe der Jahre construirten Modellen dieser Wage das augenblicklich am meisten angewendete Modell C E.

Fig. 37.



In einem mit Stellschrauben und Dosenlibelle versehenen, verschliessbaren Glaskasten, dessen Vorderseite sich nach oben aufklappen lässt, so dass das ganze Innere des Gehäuses bequem zugänglich ist, erhebt sich in der Mitte eine durchbohrte Messingsäule mit gabelförmig getheiltem

¹⁾ Zu beziehen durch Friedr. Lux in Ludwigshafen a. Rh.

Kopf. Dieser letztere trägt oben in schwalbenschwanzähnlichen Nuten die Achatlager; an der vorderen und hinteren Stirnseite desselben sind durchbohrte Träger für die Elfenbeinnäpfchen angebracht, welche, mit Quecksilber gefüllt, den gasdichten Verschluss für den Ein- und Austritt des Gases bilden.

Seitlich an diesen Trägern sind Verschraubungen angebracht, um nach Wunsch noch ein Thermometer und ein Manometer zur Messung von Temperatur und Druck des Gases anbringen zu können. Nach unten schliessen an die Träger die Gasleitungsrohre an, welche durch den Boden treten, unterhalb desselben nach einer der Seiten des Gehäuses abbiegen und daselbst aussen in zwei Hähne münden.

In dem Innern der Säule bewegt sich das Gestänge der Feststellvorrichtung, welches oben das vertieft cylindrische Lager trägt und durch ein Excenter gehoben und gesenkt wird; letzteres sitzt auf einer Axe, welche nach vorn durch die Mitte des Stirnrahmens tritt und daselbst mit einem geränderten Knopf versehen ist.

Der Wagebalken gleicht demjenigen von Modell E, besteht also aus dem Mittelkörper mit den winkelförmigen Ansatzröhrchen, sowie den beiden Regelungsschrauben, der Messinghohlkugel und dem sechskantigen eigentlichen Balken, welcher mit einer Theilung und entsprechenden Einkerbungen zur Aufnahme des Reiters versehen ist. An seinem Ende trägt der Balken eine feine Stahlspitze, welche über dem Gradbogen spielt; letzterer ist durch ein Messingstängchen fest mit der Säule verbunden.

Der Wagebalken ist in 100 Th. getheilt und von 10 zu 10 Th., vom Mittelkörper an gerechnet, mit den Bezeichnungen 0,0 0,1 1,0 versehen. Der Gradbogen ist in 50 Th. getheilt, deren mittelster die Bezeichnung 0,0 trägt, während nach oben und unten von 10 zu 10 Th. die Bezeichnungen 0,1 0,2 stehen. Oberhalb der Bezeichnung 0,0 ist ein Pluszeichen (+), unterhalb derselben ein (—) angebracht.

Bei Aufstellung der Wage verfährt man in der Weise, dass man zunächst dem ganzen Apparat einen möglichst festen, dem directen Sonnenlicht sowie starken Temperaturwechseln nicht ausgesetzten Standort giebt, und das Gehäuse mittelst der Stellschrauben und unter Beobachtung der Dosenlibelle genau wagrecht einstellt.

Sodann füllt man das in zwei Fläschchen beigegebene Quecksilber in die Elfenbeinnäpfchen ein, setzt den Wagebalken auf die Lager auf und stellt denselben durch Rechtsdrehen des geränderten Knopfes zunächst fest. Hierauf setzt man den aus Nickel gefertigten Reiter auf die mit 1,0 bezeichnete Stelle des Balkens so auf, dass er frei beweglich in der betreffenden Einkerbung sitzt.

Löst man nun die Wage aus, so soll die Spitze des Zeigers genau auf die Stelle 0,0 des Gradbogens zeigen; man erreicht dies leicht durch ent-

sprechendes Verstellen der in wagrechter Richtung verschiebbaren, am Mittelkörper angebrachten Regelungsschraube.

Hierauf setzt man den Reiter auf 0,8 des Balkens. Hat die Wage die richtige Empfindlichkeit, so soll jedem Grad auf dem Balken ein Grad des Bogens entsprechen; es muss also nunmehr der Zeiger sich auf $+0,2$ des Gradbogens einstellen ($0,8 + 0,2 = 1,0$). Auch dies wird leicht und zwar durch entsprechendes Verstellen der in senkrechter Richtung beweglichen Regelungsschraube erreicht, wie dies ausführlich in der ersten Beschreibung der Gaswage geschildert ist, und die Wage ist alsdann zum Gebrauch fertig.

Beim Gebrauch der Gaswage Modell C E verfährt man in der Weise, dass man, nachdem die Prüfung und Einstellung wie geschildert vorgenommen worden ist, das Gas in den Apparat eintreten lässt, und, bei festgestelltem Wagebalken, den Reiter an eine Stelle setzt, welche dem vermuteten spezifischen Gewicht des zu untersuchenden Gases annähernd entspricht. Man wird also beispielsweise den Reiter bei Steinkohlengas auf 0,4 setzen.

Die Bohrungen sind bei dem neuen Modell soweit gehalten, dass bei einem Druck von etwa 25 mm Wassersäule nach 2—3 Minuten nahezu alle Luft ausgetrieben, nach 5 Minuten der Apparat mit reinem Gas gefüllt ist.

Löst man die Wage versuchsweise aus, so stelle sich beispielsweise der Zeiger auf $+0,07$ des Gradbogens ein: das spezifische Gewicht des Gases wäre dann $0,4 + 0,07 = 0,47$. Hätte sich der Zeiger dagegen beispielsweise auf $-0,02$ des Gradbogens gestellt, so würde dies ein spezifisches Gewicht von $0,4 - 0,02 = 0,38$ anzeigen.

Da nun auf dem Gradbogen 25 Th. nach oben und ebenso viele nach unten abgetragen sind, so beherrscht man mit der einen Stellung des Reiters (auf 0,4) die spezifischen Gewichte von 0,15—0,65. Und da, selbst wenn man das Gas direct einer einzelnen Retorte entnimmt, die spezifischen Gewichte diese Grenzen kaum, bei gewöhnlicher Entnahme aber nie erreichen, so ergibt sich daraus, dass das Arbeiten mit der Wage C E nicht umständlicher ist wie mit dem früheren Modell C; dass es um vieles zuverlässiger ist, ergibt sich aus dem Obigen.

Zu einer von Lunge gewünschten Gaswage für die Bestimmungen der schwefligen Säure in den Kiesöfen ist es noch nicht gekommen. Auch für die Kohlensäurebestimmungen im technischen Betriebe ist die Lux'sche Wage noch nicht empfindlich genug. Sobald das Aluminium noch billiger geworden und namentlich, sobald man ein Löthverfahren für dasselbe hat, wird Lux für solche Zwecke Gaswagen ganz in Aluminium bauen mit dreifacher Empfindlichkeit bei im Uebrigen unveränderten Abmessungen¹⁾.

¹⁾ Gef. Privatmittheilung von Herrn Fr. Lux an den Herausgeber.

11. Das Schumann'sche Volumenometer¹⁾.

Wir verlassen hiermit das specielle Gebiet der Gasanalyse und betrachten hier noch unter 11. u. 12. zwei andere Apparate, welche ebenfalls in technischen Laboratorien häufige Anwendung finden.

Der erste derselben, das Volumenometer von Schumann²⁾ — von demselben zunächst für die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Cement empfohlen — ist vorzüglich geeignet zur raschen Ermittlung des specifischen Gewichtes pulverförmiger, in Wasser ganz oder theilweise löslicher Körper.

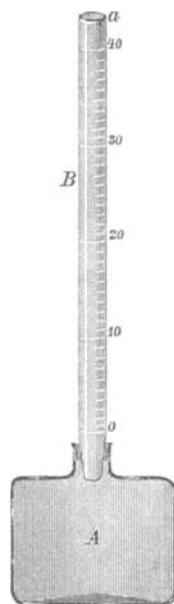
Dieser Apparat besteht aus zwei Theilen: dem Glasgefäße *A* und dem Glasrohre *B*, welches vollkommen luftdicht in die Oeffnung von *A* eingeschliffen ist. *B* hat eine aufwärts steigende Theilung von 0—40 ccm; die einzelnen Cubikcentimeter sind wieder (auf der Zeichnung in Fig. 38 nicht erkennbar!) in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilt.

Das Princip des Apparates beruht darauf, dass man eine bestimmte Menge der Substanz, deren specifisches Gewicht ermittelt werden soll, abwägt und das zugehörige Volumen mit Hilfe des Apparates ermittelt.

Zu diesem Zwecke füllt man zunächst das Glasgefäß *A* mit Terpentinöl an und entfernt durch passendes Heben und Neigen des Gefäßes die Luftblase, welche beim Einfüllen des Wassers an der oberen inneren Wandung zurückbleibt. Alsdann setzt man die getheilte Messröhre *B* ein und stellt den Apparat in ein Gefäß mit Wasser, welches das Gefäß *A* beinahe in seiner ganzen Höhe bedeckt. Es geschieht dies, damit das Innere des Gefäßes *A* während der Dauer des Versuches beständig eine gleichmässige Temperatur besitzt, wodurch ein durch Temperaturschwankungen bewirktes fehlerhaftes Steigen oder Sinken der Flüssigkeitssäule im Messrohre vermieden wird. Aus demselben Grunde muss auch sämmtliches zu dem Versuche benutztes Wasser längere Zeit vorher in den Versuchsraum gestellt werden.

Man wägt nun, nachdem die Flüssigkeitssäule im Apparate mittelst einer langröhrigen Pipette genau auf Null eingestellt wurde und das Niveau einige Minuten constant blieb, ein bestimmtes Gewicht der Substanz ab,

Fig. 38.



¹⁾ Z. anal. Chem. **23**, 178.

²⁾ Von Michaelis (Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung **10**, 101) und von Thörner (St. u. E. **1884**, 594 und in anderer Modification Rep. an. Ch. **1885**, 25) sind ganz ähnliche Volumenometer angegeben worden.

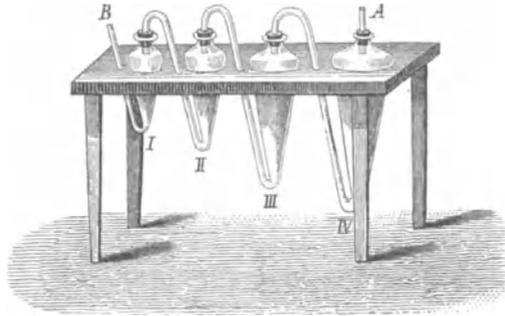
bringt sie nach und nach in das Messrohr (wobei man dasselbe zeitweise leicht mit der Hand klopft) und berechnet, nach Austreibung aller Luftblasen, aus der abgelesenen Volumenzunahme in Cubikcentimetern das specifische Gewicht.

Der einfache Apparat ist zum ungefähren Preise von M. 6 allenthalben zu beziehen.

12. Schlämmapparate.

In Fabriklaboratorien sind wohl der Nöbel'sche und Schöne'sche Schlämmapparat am verbreitetsten. Natürlich existiren sehr viele Fabriklaboratorien, welche mit Schlämmanalysen nie etwas zu thun haben. Da wo aber Thonanalysen u. dgl. eine Rolle spielen, wird man auch mit

Fig. 39.



mechanischen Schlämmanalysen zeitweise sich zu befassen haben. Indem ich im Uebrigen auf den mechanischen Theil des Abschnittes Bodenanalyse verweise, lasse ich hier die Beschreibung der genannten beiden Apparate folgen.

A. Der Nöbel'sche Apparat. Derselbe besteht aus vier einzelnen Schlämmgefäßen, welche in der auf Fig. 39 ersichtlichen Weise mit einander verbunden und in einem hölzernen Stative eingelassen sind. Man bringt die vorbereitete, mit Wasser gekochte Substanz¹⁾ in das Gefäß I, verbindet *B* mit der Wasserleitung und lässt das Wasser je nach der gewünschten Stromgeschwindigkeit mehr oder weniger rasch hinzuströmen. Die zu schlämmende Substanz wird durch das Wasser aufgerührt. Die specifisch leichteren Theile werden schwebend erhalten, während die specifisch schwereren wieder zu Boden sinken. Die trübe, die leichteren Theile enthaltende Flüssigkeit fließt nach II über, wo sich abermals die

¹⁾ Die Details finden sich bei nachfolgender Beschreibung des Schöne'schen Apparates und beim Abschnitte „Bodenanalyse“.

schwereren Körner zu Boden setzen u. s. w. Im Gefäss IV sammeln sich schliesslich die leichtesten Theilchen an. Setzt man das Schlämmen weiter fort, so fliessen die leichtesten Theilchen aus *A* heraus in ein untergestelltes Becherglas.

B. Der Schöne'sche Apparat¹⁾. Eine mit diesem Apparate ausgeführte Schlammanalyse erfordert entschieden weit mehr Zeit, als es mit anderen Schlammapparaten der Fall ist. Dagegen hat der Schöne'sche Apparat den Vortheil, dass er sicher arbeitet und übereinstimmende Resultate giebt. Er ist bequem zu handhaben und kann man ihn, wenn er einmal in Gang gesetzt ist, ruhig sich selbst überlassen.

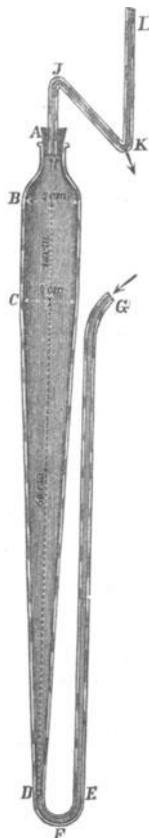
Der wesentlichste Theil des Schöne'schen Apparates ist der Schlammtrichter (Fig. 40). Der cylindrische Theil *BC*, der eigentliche Schlammraum, ist 10 cm lang und hat einen inneren Durchmesser von möglichst genau 5 cm. Der conische Theil *CD* ist 50 cm lang. Es ist durchaus nothwendig, dass der Durchmesser an seinem unteren Ende bei *D* im Lichten keinesfalls grösser als 5 mm, aber auch nicht kleiner als 4 mm ist. Ebenso gross muss der innere Durchmesser in der halbkreisförmigen Biegung *DFE* und das untere an *E* liegende Ende der Röhre *EG* sein, während letztere nach oben hin weiter, aber nicht enger sein darf.

Die Abflussröhre *HJKL* ist aus einem Stück und zwar aus einer Barometerröhre hergestellt, deren äusserer Durchmesser 7—10 mm, deren innerer aber möglichst genau 3 mm betragen muss. Der Winkel bei *J* darf nur zwischen 40 und 45°, nicht grösser sein; die Biegung muss kurz sein, ohne dass das Innere der Röhre verengt ist.

Die Ausflussöffnung befindet sich an der tiefsten Stelle der Biegung *K*, möglichst in der Axe des Schenkels *KL* und ist so angebracht, dass der ausfliessende Wasserstrahl ein wenig schräg nach unten gerichtet ist. Form und Grösse der Oeffnung sind von Wichtigkeit. Sie soll kreisförmig sein, abgeschmolzene Ränder und einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ mm haben. Kleiner als $1\frac{1}{2}$ mm und grösser als $\frac{1}{3}$ mm darf letzterer nicht sein.

Der Schenkel *KL* ist etwas über $1\frac{2}{3}$ m lang. Er dient zum Messen

Fig. 40.



¹⁾ E. Schöne „über Schlammanalyse und einen neuen Schlammapparat“. Berlin, W. Müller, 1867. W. Schütze, in Notizbl. 1872 S. 188; vgl. auch Rose-Finkener, analyt. Chemie, Leipzig, 1871, Bd. II S. 717 und Post's Chem.-Techn. Analyse II S. 1003.

des Druckes, unter dem das Wasser bei *K* ausfliesst und ist mit einer Theilung versehen, deren Nullpunkt am Boden der Röhre liegt. Die Theilung ist von 1—10 cm in mm, von 10 bis 50 cm in $\frac{1}{2}$ cm und darüber in ganzen cm.

Mit den angegebenen Dimensionen des Trichters und der Abflussröhre kann man die Geschwindigkeit im Schlämmraume von 0,2 bis 4 mm pro Secunde variiren lassen. Selbstverständlich kann man die Stromgeschwindigkeit nach Bedürfniss abändern, indem man entweder den Durchmesser im Schlämmraume (der jedoch nicht grösser als 5 cm gewählt werden darf) oder die Grösse der Ausströmungsöffnung gleichzeitig mit der Weite des Abflussrohres ändert. Im Uebrigen sind aber alle Dimensionen und Formen in oben beschriebener Weise einzuhalten.

Das Zuflussrohr *G* wird durch eine Leitung, in welche ein gut geschliffener Hahn mit nicht zu enger Oeffnung und etwas langem Griff zur Regulirung des Wasserzuflusses eingeschaltet ist, mit einem Wasser-Reservoir verbunden, welches bei etwa 25 l Inhalt höchstens 10 cm hoch sein darf. Dasselbe ist zweckmässig ein 1 m langer, 25 cm breiter und 10 cm hoher, aus lackirtem Weissblech angefertigter Kasten. Derselbe besitzt oben eine luftdicht verschliessbare, zum Nachfüllen bestimmte Oeffnung und ausser dem im Boden befindlichen, mit der Leitung zu verbindenden Tubus noch einen Tubus ganz unten in der vorderen Seitenfläche. In letzterem steckt vermittelt eines Korkes eine senkrecht nach oben gebogene Glasröhre, durch welche beim Ausfliessen des Wassers die Luft in den geschlossenen Raum eintritt und welche bei Nachfüllen zugleich als Wasserstandszeiger dient.

Vor der Benutzung des Schöne'schen Schlämmapparates muss man ermitteln, in welcher Beziehung die Geschwindigkeit des Wassers in dem Schlämmraume zu dem Stand des Wassers in dem Druckmesser steht. Die Geschwindigkeit ist gleich der Ausflussmenge in einer Secunde, dividirt durch den Quadratinhalt des Querschnittes des Schlämmraumes. Um letzteren zu bestimmen, macht man etwas oberhalb *C* mit einem Diamanten eine Marke und lässt (nachdem alle Luft ausgetrieben) das Wasser bis zu dieser Stelle einfliessen. Alsdann lässt man aus einer Bürette 50 ccm Wasser hinzufließen und misst den Höhenunterschied im Schlämmraume mittelst eines angelegten Maassstabes oder besser durch ein Kathetometer. Indem man mit dieser Höhe dividirt in die zugewogenen 50 ccm, erhält man den Quadratinhalt des mittleren Querschnittes des Schlämmraumes.

Die zu schlämmende Substanz bedarf einer Vorbereitung, ehe sie in den Schlämmtrichter kommt. Man verwendet etwa 30 g, welche man feinpulvert längere Zeit mit Wasser kocht, so dass sich die einzelnen Bestandtheile (z. B. Thon und Sand) völlig von einander trennen. Enthält

die Probe organische Substanz (Humus), so wird sie vorher zur Zerstörung derselben gegläht. Bei Sandboden geht dies ohne Bedenken; bei Thonboden dagegen ist es vorzuziehen, die Probe wenigstens 1 Stunde lang mit Wasser zu kochen, dem 1—2 Proc. Alkalihydrat zugesetzt sind. Kalkhaltige Bodenarten müssen ausserdem mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt werden, um die kohlensauen Erden, die häufig kleinere Trümmer verkitten, zu entfernen. Nach beendeter Kohlensäureentwicklung muss die Salzsäure völlig ausgewaschen werden. Die mit Wasser 1 Stunde unter Umrühren und Ersatz des verdampften Wassers gekochte Probe (ca. 25—50 g mit 200—300 ccm Wasser) wird mit Wasser auf ein kleines Sieb gegossen, dessen Maschenquadrate von 0,2 mm Seite sind.

Die durch das Sieb gegangene trübe Flüssigkeit lässt man in einem niedrigen Gefässe einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas und bringt nur den Bodensatz in den Schlammtrichter. Man darf hierbei nur so viel Wasser anwenden, dass das Niveau eben den eigentlichen Schlammraum bei *C* erreicht. Während des Einspülens der Probe lässt man durch geringes Oeffnen des Hahnes Wasser zufließen, aber nicht mehr, als nöthig ist, um ein Festsetzen der Körner in der Spitze des Trichters zu verhindern.

Hierauf lässt man das Wasser sehr langsam in dem cylindrischen Theile steigen. Wendet man z. B. eine anfängliche Geschwindigkeit von 0,2 mm an, so darf der 10 ccm hohe Schlammraum sich erst in 500 Secunden mit Wasser vollständig füllen. Man setzt nun das Ausflussrohr auf, regulirt, sobald das Wasser aus letzterem zu fließen beginnt, den Wasserzufluss genau und lässt (ohne Unterbrechung) die verschiedenen Geschwindigkeiten, die man anwenden will, nach einander wirken. Man erhält so in den verschiedenen der Reihe nach untergestellten Bechergläsern die gewünschte Anzahl von Gruppen von bestimmter Körnergrösse. Für Geschwindigkeiten unter 0,5 mm lässt man zum Abschlämmen jeder Körnergruppe 3 Liter, bei höheren Geschwindigkeiten 4 resp. 5 Liter durch den Schlammtrichter gehen. In die Druckröhre gelangte Schaumblasen, welche das Ablesen erschweren, entfernt man durch wiederholtes kräftiges Hineinblasen in die Röhre. Die Bechergläser mit den abgeschlämten Flüssigkeiten lässt man bis zur vollkommenen Klärung ruhig stehen; alsdann zieht man die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab und spült den Rückstand in eine kleine Porzellanschale, wo man ihn trocknet und wägt. Die feinsten abschlämmbaren Theilchen bestimmt man, da ihr völliges Absetzen zu lange dauert, aus der Differenz. Oder man setzt dem Wasser 1—2 Proc. anderthalbfach kohlensaures Ammoniak zu, worauf die Klärung in einigen Stunden erfolgt.

Bei dem anfänglichen Durchtreiben der mit Wasser gekochten Probe durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite bleibt auf dem Siebe ein

aus grobem Sand und Steinchen bestehender Rückstand. Derselbe wird in eine Porzellanschale gespült, decantirt, bei 120° getrocknet und gewogen.

Bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,2 mm pro Secunde werden die feinen Theilchen bis 0,01 mm Korngrösse abgeschlämmt.

Stromgeschwindigkeit von 0,5 mm pro Sec. Schlammproduct: Staubfeine Theilchen von 0,01—0,02 mm Korngrösse. (Schluff.)

Stromgeschwindigkeit von 2 mm pro Sec. Schlammproduct: Staubsand von 0,02—0,05 mm Korngrösse.

Der im Schlammtrichter bleibende Rückstand wird in eine Schale gespült. Er ist Feinsand von 0,05—0,2 mm Korngrösse.

Alle Theile werden für sich bei 120° getrocknet und gewogen und die feinsten Theilchen durch Differenz bestimmt.

Die Maassanalyse.

I. Die Indicatoren.

Allgemeines.

Die bei dem beständigen Zuwachs an neu eingeführten Indicatoren sehr nothwendig gewordene nüchterne Klärung der Ansichten über ihre Brauchbarkeit hat sich in den letzten Jahren an Hand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen über diesen Gegenstand in genügender Weise vollzogen.

Nach wie vor den ersten Rang nimmt Lackmus in der Form von empfindlicher Lackmustinctur und von ebensolchem Papier ein. Neben Lackmus sind Methylorange und Phenolphthaleïn Dank ihren guten Eigenschaften die verbreitetsten Indicatoren geworden. Rechnet man dazu noch für gewisse Specialfälle Lackmoidpapier und Curcumapapier, so hat man die Zahl der für die analytische Praxis wirklich nothwendigen, wesentlichen Indicatoren eigentlich erschöpft. Häufiger gebraucht werden gegenwärtig ausserdem noch: Lackmoid- und Cochenilletinctur, Rosolsäure und Phenacetolin. Sehr aufgeräumt hat die Kritik mit den zahlreichen übrigen Indicatoren, von welchen manche ursprünglich mit mehr oder weniger hohen Erwartungen begrüsst — wie Congoroth, Galleïn, Poirrier's Blau, Fluoresceïn — in ihrer Bedeutung ganz erheblich reducirt erscheinen.

Trotzdem wird auch in Zukunft die Anwendung aller dieser minderwichtigen Indicatoren in beschränkter Weise wohl fortbestehen, was aus verschiedenen Ursachen leicht erklärlich ist. Abgesehen davon, dass von vielen dieser Indicatoren zweiter Klasse in gewissen Specialfällen (wie z. B. vom Congoroth, Benzopurpurin B und Poirrier's Blau zur Erkennung geringer Mengen Säure und von Galleïn und dem mit Säure violett gemachten Benzopurpurin B zum Nachweis von Spuren Alkalis) ein nützlicher Gebrauch gemacht werden kann, spielt hierbei natürlich auch Gewohnheit und Liebhaberei eine Rolle mit. Vor allen Dingen aber muss das subjective Farbenunterscheidungsvermögen des Einzelnen hier genannt werden. Wenn manche Chemiker allen Ernstes mit dem so vorzüglichen Methyl-

orange keine brauchbaren Resultate erzielen und wenn Andere dafür beispielsweise den Farbumschlag, welchen Aethylorange beim Titiren von Alkali mit Säure giebt, als bei weitem schärfer wie den entsprechenden Farbumschlag des erstgenannten Indicators finden, während wieder andere Chemiker mit Aethylorange absolut nicht titiren können, so ist eben an allen diesen Meinungsverschiedenheiten in erster Linie die Verschiedenheit des Auges der Einzelnen Schuld. Aus diesem Umstande erklären sich denn auch in den meisten Fällen die oft einander so widersprechenden Urtheile über die Empfindlichkeit eines Indicators von verschiedenen Beobachtern.

Die in der Technik gebräuchlichsten Indicators kann man nach Thomson¹⁾ in folgende 3 Gruppen eintheilen, deren Kenntniss für das Verhalten der einzelnen Indicators in besonderen Fällen werthvolle Fingerzeige giebt.

I. Ueberwiegend durch alkalische Substanzen beeinflusst	II. Ueberwiegend durch Säuren beeinflusst	III. Ueberwiegend durch Säuren beeinflusst, doch weniger stark als II. Zwischen I. und II. stehend
Methylorange Lackmoid Cochenille	Phenolphtaleïn Curcuma —	Lackmus Rosolsäure ²⁾ Phenacetolin

Nicht selten zeigen verschiedene Indicators bei einer und derselben chemischen Substanz verschiedene Reaction an. So ist neutrales Kaliumchromat und Natriumacetat gegen Phenolphtaleïn neutral, gegen Lackmus und Curcuma schwach alkalisch und gegen Poirrier's Blau letztgenannte Substanz sauer. Einfachsaure phosphorsaure und arsensaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch reagiren, sind gegen Phenolphtaleïn neutral und gegen Poirrier's Blau sauer. Ebenso reagirt Borax, welcher gegen alle anderen Indicators alkalisch ist, sauer gegen Poirrier's Blau. Borsäure, die auf Curcumapapier bekanntlich eine den Alkalien ähnliche rothe Färbung erzeugt, ist ohne Einwirkung auf Methylorange, so dass man Säure unter Anwendung von Methylorange mit Boraxlösung titiren kann³⁾. — Urin, der gegen Lackmus und Phenolphtaleïn meist sauer reagirt, verhält sich gegen Lackmoid stark alkalisch. — Frische Milch zeigt gegen Lackmus neutrale resp. amphotere Reaction und ist gegen Lackmoid entschieden alkalisch, gegen Phenolphtaleïn entschieden sauer u. s. w.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 175.

²⁾ Hinsichtlich ihres Verhaltens zu schwefliger Säure und deren Salzen zur Phenolphtaleïngruppe gehörend.

³⁾ Vorschlag von A. Joly (C. r. **100**, 103).

Hinsichtlich der Genauigkeit des Neutralpunktes verschiedener Indicatoren bei verschieden grossem Flüssigkeitsvolumen ist nach Seyffart zu bemerken, dass nur bei Anwendung von Methylorange die angewendeten Volumina Normal-Säure und -Alkali einander absolut proportional sind. Dagegen wächst bei Lackmus, Lackmoid, Rosolsäure und Phenolphthalein die Unsicherheit in der Beurtheilung des Farbumschlages, welcher den neutralen Punkt anzeigt, meist mit der grösseren Menge Normallösung, und zwar wegen des unvermeidlichen Gehaltes der Aetzalkalilösungen an Alkalicarbonat.

Ein beliebiger Wechsel der Indicatoren in der technischen Betriebscontrole ist absolut zu verwerfen, da er oft ganz verschiedene, nicht vergleichbare Resultate liefert. So hat man in Zuckerfabriken beobachtet, dass bei Bestimmung der Alkalität der Säfte Rosolsäure im Verhältniss zu Phenolphthalein bis zu 30 Proc. Alkalität mehr ergibt, und ähnliche Beispiele wird fast jeder Techniker aus seiner Praxis zu berichten wissen.

Im Folgenden theilen wir eine von Thomson¹⁾ aufgestellte Tabelle mit, in welcher die arabischen Ziffern die Anzahl von Atomen Wasserstoff angeben, welche im Molecül der Säure durch Natrium ersetzt sind, wenn Neutralität eintritt. Wenn der Endpunkt mit dem Indicator nicht genau zu erkennen ist, findet sich nur ein Strich in der Tabelle.

Tabelle der Basicität der Säuren, mit den verschiedenen Indicatoren beim Titriren mit Natronlauge.

S ä u r e n	Methylorange	Phenolphthalein		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Schwefelsäure H_2SO_4	2	2	2	2	2
Salzsäure HCl	1	1	1	1	1
Salpetersäure HNO_3	1	1	1	1	1
Unterschweflige Säure $H_2S_2O_3$	2	2	2	2	2
Kohlensäure H_2CO_3	0	1 (verdünnt)	0	—	0
Schweflige Säure H_2SO_3	1	2	—	—	—
Phosphorsäure H_3PO_4	1	2	—	—	—
Arsensäure H_3AsO_4	1	2	—	—	—
Arsenige Säure $HAsO_3$	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure HNO_2	Indicator zersetzt*)	1	—	1	—
Kieselsäure H_2SiO_4	0	—	—	0	0

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 175.

*) Carpenter (Journ. Soc. Chem. Ind. **1886**, 187) oxydirt desshalb bei der Untersuchung der Bleikammerngase die in Natron aufgefangenen Gase vor der Titrirung mit Wasserstoffsperoxyd.

S ä u r e n	Methylorange	Phenolphthaleïn		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Borsäure $H_3 B O_3$	0	—	—	—	—
Chromsäure $H_2 Cr O_4$	1	2	2	—	—
Oxalsäure $H_2 C_2 O_4$	—	2	2	2	2
Essigsäure $H C_2 H_3 O_2$	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure $H C_4 H_7 O_2$	—	1	—	1 „	—
Bernsteinsäure $H_2 C_4 H_4 O_4$	—	2	—	2 „	—
Milchsäure $H C_3 H_5 O_3$	—	1	—	1	—
Weinsäure $H_2 C_4 H_4 O_6$	—	2	—	2	—
Citronensäure $H_3 C_6 H_5 O_7$	—	3	—	—	—

Ebenso wie für Natron gilt die Tabelle auch für Ammoniak, mit Ausnahme des Phenolphthaleïns, das bekanntlich bei Ammon keinen scharfen Endpunkt giebt.

H. Trommsdorff, Erfurt hatte die Güte, mir eine von ihm gearbeitete Tabelle der Empfindlichkeit der hauptsächlichsten Indicatoren mitzutheilen. Verwendet wurden für diese Versuche 100 ccm destillirtes Wasser, diese mit dem Farbstoffe tingirt und nun von der Normalflüssigkeit zugesetzt bis zum deutlichen Farbenumschlag. Meist wurde bei Verwendung von Säure wieder mit Base zurücktitrirt, mit Säure nochmals titrirt und dann eine andere Base verwendet, so dass in der Regel die Empfindlichkeit gegen Säure, gegen fixes Alkali und gegen Ammoniak festgestellt wurde. Abgesehen von den Stoffen, welche für Ammoniaktitration überhaupt nicht brauchbar sind, scheint die Empfindlichkeit der meisten Indicatoren gegen Ammoniak grösser zu sein, als gegen Natron oder Kali. (Siehe die Tabelle auf S. 111).

Wir lassen hier noch folgen eine Tabelle von Dieterich¹⁾ über die Empfindlichkeitsgrenze von Reagenspapieren: s. S. 112.

Lackmus und Curcuma sollten stets in gereinigtem Zustande angewendet werden, die übrigen Indicatoren prüft man nach Thomson (l. c.) am besten dadurch, dass man sie praktisch verwendet und sieht, ob sie hinsichtlich der Empfindlichkeit und des Verhaltens zu schwächeren und mehrbasischen Säuren dem entsprechen, was man den Angaben der Literatur nach von ihnen verlangen darf.

Schliesslich sei noch auf die eingehende Zusammenstellung der Literatur über die einzelnen Indicatoren in Z. anal. Ch. (1885, 222 und namentlich 1888, 36—61) hingewiesen.

¹⁾ Pharm. Centr. 1887, 498.

Empfindlichkeits-Tabelle der wichtigsten Indicatoren
(von H. Trommsdorff, Erfurt).

Indicator	Lösungs-Verhältniss	Von der Lösung verwendet auf 100 cem zu titirender Flüssigkeit	Verbrauchte cem titrirter Lösungen
Phenolphtaleïn	1:100 Alkohol	0,5 cem	Zu deutlicher Rothfärbung verbraucht 0,5 cem $\frac{1}{100}$ KOH.
Methylorange	1:200 Wasser	$\left\{ \begin{array}{l} 0,05 - \\ 0,10 - \\ 0,20 - \end{array} \right.$	Verbraucht 1 cem $\frac{1}{100}$ H Cl, zurück 0,9 cem $\frac{1}{100}$ NH_3 , wieder sauer 1 cem $\frac{1}{100}$ H Cl, zurück 1 cem $\frac{1}{100}$ KOH. Die verwendete Menge Indicator erschien nicht beeinflussend.
Aethylorange	1:400 30proc. Spiritus	0,2 -	Verbraucht 3 cem $\frac{1}{10}$ H Cl, ist also anscheinend bedeutend weniger empfindlich.
Tropäolin 00	1:400 30proc. Spiritus	0,2 -	Verbraucht 2,5 cem $\frac{1}{10}$ H Cl.
Phenacetolin	1:200 Alkohol	$\left\{ \begin{array}{l} 0,1 - \\ 0,2 - \end{array} \right.$	Verbraucht 0,1 cem $\frac{1}{10}$ KOH, bei Verwendung von 0,2 cem Umschlag deutlicher.
Poirrier's Blau	1:200 Wasser	0,1 -	Heiss titirt auf Zusatz von 0,7 cem $\frac{1}{100}$ KOH farblos, zurück durch 1,2 cem $\frac{1}{100}$ H Cl violett.
Galleïn	1 Th. des Handelsproductes u. 2 Th. Alkohol	0,1 -	Durch 1,2 cem $\frac{1}{100}$ H Cl bräunlich entfärbt, durch 1,6 cem $\frac{1}{100}$ NH_3 violett, hierauf 1,2 cem $\frac{1}{100}$ H Cl, wieder zurück durch 0,7 cem $\frac{1}{100}$ KOH.
Fluoresceïn	1:100 Alkohol	0,1 -	Fluorescenz verschwunden durch 0,5 cem $\frac{1}{10}$ H Cl.
Lackmus, gereinigt	1:10 Wasser	0,2 -	Durch 0,05 cem $\frac{1}{10}$ H Cl, resp. 0,1 cem $\frac{1}{10}$ KOH.
Azolithmin	1:100 Wasser	0,5 -	Durch 1,2 cem $\frac{1}{100}$ H Cl und 3 cem $\frac{1}{100}$ KOH.
Apfelsinentinctur	1:5	1,0 -	Verbraucht 0,1 cem $\frac{1}{10}$ KOH.
Congoroth	1:100 30proc. Spiritus	0,1 -	Verbraucht 0,7 cem $\frac{1}{100}$ H Cl u. 0,6 cem $\frac{1}{100}$ NH_3 , dagegen 2,5 cem $\frac{1}{100}$ KOH.
Rosolsäure	1:100 60proc. Spiritus	0,5 -	Verbraucht 0,7 cem $\frac{1}{100}$ H Cl. 0,8 - $\frac{1}{100}$ NH_3 . 4,1 - $\frac{1}{100}$ KOH.
Corallin	1:100 Wasser	0,5 -	Verbraucht 0,6 cem $\frac{1}{100}$ H Cl. 0,8 - $\frac{1}{100}$ NH_3 . 2,8 - $\frac{1}{100}$ Na OH.
Carminsäure	1:100 Wasser	0,5 -	Verbraucht 0,7 cem $\frac{1}{100}$ H Cl. 0,8 - $\frac{1}{100}$ NH_3 . 1,2 - $\frac{1}{100}$ Na OH.
Cochenilletinctur	1:80	0,5 -	Verbraucht 3,0 cem $\frac{1}{100}$ H Cl. 2,8 - $\frac{1}{100}$ Na OH.

Empfindlichkeitsgrenze von Reagenspapieren.

Reagenspapier aus	x fache Verdünnungen			
	SO ₃	HCl	KHO	NH ₃
Lackmus (blau)	40000	50000	—	—
Lackmus (roth)	—	—	20000	60000
Curcuma	—	—	18000	35000
Alkanna (roth)	—	—	25000	80000
Alkanna (blau)	60000	80000	—	—
Blauholz	—	—	35000	90000
Fernambuk	—	—	30000	80000
Georginen	8000	10000	8000	20000
Heidelbeeren	—	—	6000	15000
Hollunderbeeren	—	—	5000	10000
Kreuzbeeren	—	—	15000	35000
Cochenille	8000	10000	—	—
Rhabarber	—	—	8000	20000
Zwiebelschalen	—	—	8000	20000
Phenolphtaleïn	—	—	20000	—
Tropäolin	10000	15000	—	—
Rosolsäure	—	—	20000	90000
Congoroth	2500	3000	—	—

Wir wenden uns nun zur Besprechung der verschiedenen Indicatoren, wobei wir Indicatorenlösungen und Indicatorenpapiere von einander trennen und beide wieder ihrerseits eintheilen in technisch-wichtige und technisch-weniger wichtige.

A. Technisch-wichtige Indicatoren.

1. Lackmus.

Lackmus in der Form von Lackmustinctur und Lackmuspapier ist nach wie vor der wichtigste unter den in Fabriklaboratorien gebräuchlichen Indicatoren geblieben. In der That lässt dieser Farbstoff bei richtiger Bereitung der Tinctur und des Papieres an Empfindlichkeit und allgemeiner Anwendbarkeit wenig zu wünschen übrig. Man kann ihn (zum Unterschiede von Methylorange) in heisser Flüssigkeit ebensogut anwenden als in kalter; trübe Flüssigkeiten lassen sich mit ihm in der Regel ebensogut titiren, wie helle, wenn man den Farbstoff in der Form des Lackmuspapieres anwendet; auch bei kohlenensäureentbindender Flüssigkeit ist Lackmuspapier vollkommen zu gebrauchen, da die das Papier momentan

weinroth färbende Kohlensäure sich gleich wieder verflüchtigt und auf diese Weise die Endreaction (das Eintreten der schwach zwiebelrothen Färbung) scharf erkennen lässt. Ganz allgemein wird deshalb Lackmuspapier angewendet, um z. B. Soda bei gleichzeitigem Zusatz von Methylorange zur Flüssigkeit in kalter Lösung auf's schärfste zu titriren (siehe Analyse der Soda).

Dagegen giebt es natürlicherweise Ausnahmefälle, in welchen die Anwendung der bekannteren übrigen Indicatoren (wie Methylorange und Phenolphthaleïn) entschieden vorzuziehen ist. In den folgenden Abschnitten werden derartige Fälle öfters verzeichnet sein.

Der gewisse Misscredit, in welchem Lackmus, namentlich bei der Einführung anderer werthvoller Indicatoren, eine Zeit lang stand, ist lediglich auf Kosten einer fehlerhaften Bereitung seiner Tinctur zu setzen. Heutzutage wird kein Chemiker mehr Lackmustinctur anwenden, welche nicht durch vorherige Neutralisation des Alkalis oder durch vorherige mehr oder weniger vollständige Entfernung der die Schärfe der Endreaction beeinträchtigenden Farbstoffe empfindlich gemacht wurde. Es existiren in dieser Richtung zahlreiche gute Vorschriften, von welchen die Technik, da eine einzige Fabrik jährlich oft 100—150 kg Lackmus als Tinctur verbraucht, natürlich nur solche berücksichtigen kann, bei denen die die Empfindlichkeit hervorrufenden Operationen mit keinem nennenswerthen Farbstoffverlust verbunden sind.

Die allereinfachste und beste Vorschrift zur Herstellung einer empfindlichen Lackmustinctur für den täglichen technischen Massenverbrauch ist die folgende: Der Farbstoff wird mit kaltem (oder auch lauem) Wasser ausgezogen und der erhaltene tiefblaue Auszug so lange mit der zum Titriren verwendeten Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit dunkelrothviolett geworden ist. Das richtige Treffen dieses Punktes ist Sache der Uebung, welche aber von den mit der Bereitung der Tinctur betrauten Titirjungen rasch erlangt ist. Am sichersten überzeugt man sich von der richtigen Färbung, wenn man etwas Tinctur im Reagensglase mit Wasser stark verdünnt. Die Flüssigkeit muss hierbei eine schon mehr rothe, als rothviolette, etwa an Kirschensaft erinnernde Färbung zeigen.

Die weiteren hier folgenden Vorschriften beziehen sich auf die Herstellung einer äusserst empfindlichen Lackmustinctur für den hinsichtlich der consumirten Quantität mehr beschränkten Gebrauch im Laboratorium des Chemikers. Für die tägliche Betriebscontrolle käme derartig hergestellte Tinctur viel zu theuer.

Nach Classen u. A.¹⁾ wird die Lackmuslösung weit empfindlicher und sicherer, wenn man die Kuchen zuerst mit Weingeist von 85 Proc. drei-

¹⁾ Mohr-Classen, Titrirmethoden, 6. Aufl. Braunschweig 1886. S. 77.
Böckmann, 3. Aufl. I.

bis viermal auskocht und diese Flüssigkeit filtrirt. Es löst sich ein eigenthümlicher Farbstoff von schmutzigem Ansehen und trübvioletter Nüance, der durch Säuren etwas röther, durch Alkalien aber nicht blau wird, sondern violett bleibt. Wenn dieser Stoff entfernt ist, so geben die Lackmuskuchen an destillirtes Wasser eine rein blaue Lösung, deren Farbenwechsel durch Säuren und Alkalien viel bestimmter ist, weil der unveränderliche violette Farbstoff fehlt. Das freie kohlen saure Alkali wird durch den Weingeist nicht ausgezogen und muss deshalb nachher in der klaren blauen Lösung durch verdünnte Säure weggenommen werden.

An demselben Orte empfiehlt Classen zur Herstellung einer äusserst empfindlichen Lackmustinctur wie folgt zu verfahren. Der nach eben geschildertem Verfahren erhaltene wässerige Auszug des durch Alkohol-Extraction zuvor gereinigten Farbstoffes wird mit verdünnter reiner Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch längeres Kochen vertrieben und alsdann tropfenweise reines Barytwasser zugefügt, bis die Flüssigkeit eben wieder in's Violette spielt. Sie hat nun den höchsten Grad der Empfindlichkeit. Einen Theil dieser Flüssigkeit färbt man mit wenigen Tropfen Salzsäure zwiebelroth und einen andern mit Barytwasser deutlich blau, und es bleibt dann die allgemeine Regel, dass man bei Arbeiten, die mit Röthung endigen, auch die geröthete Lösung anwendet, und bei solchen, die mit Bläuung endigen, blaue Lösung. Es ist dadurch der unvermeidliche kleine Ueberschuss der Titrirflüssigkeit corrigirt. Mit Salzsäure geröthete Lackmustinctur schimmelt nicht.

Das Laboratorium der Wiener Versuchsstation wendet folgende (im Repert. d. Chem. Z. mitgetheilte) Methode zur Herstellung von Lackmuslösung an. Feinster holländischer Lackmus wird zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. Nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz abgehebert. Man filtrirt vom noch schwebenden Schlamme und lässt neuerdings etwa 14 Tage absetzen, hebert dann vorsichtig vom abermals entstandenen Bodensatz ab, dampft etwas über dem Wasserbade ein, säuert den viel Kaliumcarbonat enthaltenden Auszug mit Salzsäure entschieden an, verjagt alle Kohlensäure auf dem Wasserbade und neutralisirt mit möglichst kohlen säurefreier Kalilauge so gut dies ohne weiteres gelingt. Nun dampft man so stark ein, bis eingetauchtes Filtrirpapier auch nach dem Trocknen schwarz erscheint. Die absolute Neutralität ist schliesslich mit Salzsäure oder Lauge so vollständig herzustellen, dass 1 Tropfen dieser Lösung eben so viel von titrirter Schwefelsäure und titrirter Barytlösung benöthigen wie 10 ccm dieser Lösung. Für weinsauren Kalk nimmt man 1 bis 2 ccm, für Weinstein 2 bis 3 ccm, für Weinhefe 3 bis 5 ccm dieser Lackmuslösung. 1 Tropfen derselben färbt ungekochtes destillirtes Wasser roth, ausgekochtes jedoch violett. Seine Darstellung widerspricht der häufig geäusserten Ansicht, dass ein erster kalter, wässe-

riger Auszug der Lackmuswürfel wegzugiessen sei; gerade er enthält den prächtigst blauen Farbstoff und der schliessliche Gehalt an Chlorkalium beeinträchtigt seine Empfindlichkeit durchaus nicht.

Nach Wartha¹⁾, welcher auch auf einen häufigen Gehalt des Lackmus an Indigo aufmerksam macht, schüttelt man zur Darstellung des reinen Lackmusfarbstoffes den käuflichen Lackmus mit gewöhnlichem Weingeist und entfernt die trübe, blauviolette Flüssigkeit. Die so vorgereinigten Lackmuswürfel übergiesst man mit destillirtem Wasser, lässt 24—48 Stunden stehen, giesst die tief gefärbte Flüssigkeit ab, dampft sie auf dem Wasserbade ein, übergiesst den Rückstand wiederholt mit absolutem, etwas Essigsäure enthaltendem Alkohol und verdampft diesen wieder. Durch diese Behandlung wird der Rückstand entwässert und spröde. Man zerreibt ihn, extrahirt das braune Pulver mit essigsäurehaltigem, absolutem Alkohol, und entfernt hierdurch eine grosse Menge eines scharlachrothen, durch Alkalien nicht blau, sondern purpurroth werdenden Farbstoffes. Der in absolutem Alkohol unlösliche braunrothe Farbstoff wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und schliesslich durch wiederholtes Befeuchten mit absolutem Alkohol und Verdampfen desselben alle Essigsäure entfernt. Der Rückstand in Wasser gelöst giebt die sehr empfindliche Lackmustinctur.

Nach dem Reinigungsverfahren von Fr. Mohr²⁾ erschöpft man den Lackmus mit heissem, destillirtem Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, übersättigt sie mit Essigsäure (wobei sich Kohlensäure entwickelt), verdampft weiter bis zur Consistenz eines dicken Extractes, bringt die Masse in eine Flasche und übergiesst sie mit einer grösseren Menge 90proc. Weingeistes. Der blaue Farbstoff wird gefällt, ein rother und essigsäures Kali lösen sich. Man filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, löst den zurückbleibenden Farbstoff in warmem Wasser und filtrirt.

O. Förster³⁾ erhält durch Vereinigung dieser beiden Verfahren von Wartha und Mohr einen sehr reinen Farbstoff. Zunächst wird Lackmus kalt mit gewöhnlichem Weingeist, dann mit Wasser ausgezogen, das Filtrat des wässerigen Auszuges eingedampft, wieder in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit absolutem Alkohol gefällt, dem etwas Eisessig zugesetzt wurde. Aus dem Niederschlage wäscht man auf einem Filter mit Alkohol einen violetten, fluorescirenden Farbstoff aus, löst dann den Rückstand in Wasser und wiederholt wie oben Fällung, Filtration und Auswaschen noch zweimal. Hierauf trocknet man den Farbstoff auf dem Filter, durchfeuchtet zur Verjagung der Essigsäure wiederholt mit Alkohol,

¹⁾ Ber. 9, 217; Z. anal. Chem. 1876, 322.

²⁾ Dessen Lehrbuch der Titrimethode, 5. Aufl. S. 724.

³⁾ Z. anal. Chem. 1889, 428.

löst in Wasser und fällt aus dem Filtrate den Farbstoff mit schwach ammoniakalischem Alkohol, wäscht mit reinem Alkohol aus und trocknet.

Kretzschmar¹⁾ theilt eine Vorschrift zur Herstellung einer reinen Lackmustinctur mit, welche darauf beruht, dass salzsaures, resp. schwefelsaures Azolithmin (mit letzterem Namen bezeichnet man bekanntlich den eigentlichen wirksamen, dunkelbraun gefärbten Bestandtheil des Lackmus, welcher mit Alkalien leicht lösliche blaue Salze bildet) in Wasser und Alkohol unlöslich ist und deshalb durch Auswaschen mit diesen Flüssigkeiten von den unreinen, die Empfindlichkeit beeinträchtigenden violetten Farbstoffen befreit werden kann. Man erhält so „einen Indicator, der selbst den weitgehendsten Ansprüchen an Schärfe und Schnelligkeit des Ueberganges genügt“.

Auf diesem Verfahren fussend, empfiehlt Stutzer²⁾ zur Herstellung einer ganz besonders empfindlichen Lackmustinctur wie folgt zu verfahren. Käufliches Lackmus wird getrocknet, fein gemahlen und der Farbstoff mit kaltem Wasser ausgezogen.

Die vereinigten Auszüge werden filtrirt, auf dem Wasserbade auf ungefähr $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft, mit etwas reinem gesiebten Sand versetzt, soviel Salzsäure zugegossen, dass die Flüssigkeit schwach sauer ist und dann das Ganze zur Trockne verdampft. Den trockenen Rückstand digerirt man wiederholt mit 80—85 proc. Alkohol, bis nichts Wesentliches mehr von dem Farbstoffe gelöst wird, entfernt die alkoholischen Filtrate und trocknet den aus Lackmus und Sand bestehenden Rückstand auf dem Wasserbade ein. Zum Gebrauch werden kleinere Portionen desselben mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak heiss extrahirt. Man giesst vom Sand ab und bringt die Flüssigkeit in hohe cylinderförmige Gläser, in welchen sich binnen 24 Stunden die in der Flüssigkeit suspendirten festen Theilchen vollständig absetzen, und kann hierdurch das äusserst schwierig ausführbare Filtriren einer concentrirten trüben Lackmuslösung vollständig umgangen werden. Nach Bedarf füllt man einen Theil der geklärten Lösung in ein kleines cylinderförmiges Glas, neutralisirt durch Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure resp. Ammoniak möglichst genau, so dass die Flüssigkeit noch deutlich blau ist, jedoch 3—4 Tropfen mit 25 ccm destillirtem Wasser vermischt dieses in kurzer Zeit (in Folge des Kohlensäuregehaltes des Wassers) zwiebelroth färben. Man entnimmt die Lackmuslösung beim Titriren von Flüssigkeiten aus dem kleinen Cylinder am besten mit einem Glasröhrchen, welches man in die Flüssigkeit eintaucht und dessen obere Oeffnung man beim Herausnehmen mit dem Finger schliesst.

¹⁾ Z. anal. Chem. 1880, 341.

²⁾ Gef. Privatmittheilung.

Titriert man unter Anwendung der auf diese Weise bereiteten Lackmustinctur, so tritt die zwiebelrothe Färbung plötzlich und scharf ohne vorausgehende Zwischentöne ein. Es ist deshalb der Gebrauch dieser reinen Lackmustinctur sehr zu empfehlen. Da ihre Darstellung immerhin eine etwas umständliche ist, so nimmt man möglichst grosse Mengen auf einmal in Angriff. Aus dem schliesslich erhaltenen lackmushaltigen Sande kann man jederzeit den reinen Farbstoff durch Zusatz ammoniakhaltigen Wassers in Lösung bringen.

Stolba¹⁾ tränkt reine Leinwand mit wässriger Lackmuslösung und taucht die Leinwand alsdann in 5—10 proc. Schwefelsäure, wodurch der blaue Farbstoff auf die Leinenfaser fixirt wird. Wäscht man nun die Leinwand zuerst mit Regenwasser, alsdann mit destillirtem Wasser so lange aus, bis keine gefärbte Flüssigkeit mehr entsteht, und taucht dieselbe hierauf in Wasser, welches man mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch machte, so löst sich der blaue Farbstoff (Azolithmin-Verbindung) sofort auf und erzeugt eine schön dunkelblau gefärbte Flüssigkeit. Letztere wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf den höchsten Grad der Empfindlichkeit gebracht.

Die Lackmustinctur muss in offenen, mehr breiten als hohen, nur zum Theil gefüllten (und zweckmässig durch einen Baumwollenpauisch vor Staub geschützten) Flaschen aufbewahrt werden. In verschlossenen Flaschen ist sie nicht haltbar und entfärbt sich, was nach Dubois¹⁾ auf die reducirende Einwirkung eines Mikroorganismus zurückzuführen ist. Die entstehende, leicht oxydirbare Leukoverbindung wird bei Zutritt der Luft wieder blau. In sterilisirten Gefässen hält sich die Lackmustinctur auch bei Luftabschluss unverändert.

Eine haltbare Lackmustinctur erhält man nach der Pharmac. Centralh. (N. F. 3, 171), wenn man die wässrige, empfindlich gemachte Lösung bei ungefähr 90° im Wasserbade zur Trockene verdampft und den Rückstand in wenig Glycerin löst.

Balli²⁾ empfiehlt als Conservierungsmittel für Lackmustinctur Zusatz von etwas Phenol (bis zum vorwaltenden Geruch). Man kann alsdann die Tinctur in verschlossenen Stöpselflaschen Jahre lang unverändert aufbewahren. Salicylsäure und deren Salze eignen sich zum Conserviren der Lackmustinctur nicht und verändern auch die Farbe derselben in roth, so dass man eine erneute Neutralisation vornehmen muss.

In den technischen Laboratorien mit Massenverbrauch an Lackmustinctur hält man sich mehr oder weniger grosse, bis 100 Liter fassende Reservoirs mit mit Lackmustinctur genügend stark gefärbtem, genau neu-

1) Bull. soc. chim. 49, 963.

2) Chem. Z. Rep. 1891, 68.

tralisirtem Brunnenwasser für die einzelnen gewöhnlichen Titrations des Betriebes vorrätig.

Es ist nach Utescher¹⁾ unstatthaft, Phosphorsäure zum Neutralisiren der wässrigen Lackmus-Auszüge zu verwenden, weil hierdurch in gewissen Fällen zweifachsaure, Lackmuspapier röthende Phosphate entstehen.

Lackmustinctur und Lackmuspapier sind ungeeignet zur Titration der Alkalisulfite, da man hierbei nur etwa 17 Proc. des vorhandenen Gesamt-Alkalis findet.

Man kann Lackmustinctur zur Titration von Alkalisilicaten und Schwefelalkalien anwenden, nur muss man den in letzterem Falle sich entwickelnden Schwefelwasserstoff periodisch durch Kochen austreiben.

Zur Titration borsaurer Salze der Alkalien und des Magnesiums ist Lackmustinctur nicht verwendbar. Hier ist Methylorange der geeignete Indicator.

Bei der Titration alkalischer Thonerdelösungen (von thonerdehaltiger kaustischer Soda- und von Natriumaluminatlösung) mit Lackmus (oder besser Phenolphthalein) wird nur das freie und an Thonerde gebundene Alkali gemessen, während mit Methylorange und Lackmoid auch fast alle Thonerde mitgemessen wird.

Zur vorhergehenden Neutralisation saurer Milch behufs Fettbestimmung und zur Bestimmung der Acidität im Urin ist aus den unter „Allgemeines“ S. 108 genannten Gründen Lackmus der einzig brauchbare Indicator.

Anilin, Toluidin und Chinolin sind gegen Lackmus (und Phenolphthalein) neutral (gegen Methylorange alkalisch und in ihren Salzen neutral²⁾). Ebenso sind die schwachen Opiumbasen: Narcotin, Papaverin und Narcein (zum Unterschiede von den anderen Alkaloiden) ohne Einfluss auf Lackmus³⁾ und kann man in ihren Salzen mit Lackmus (und mit Phenolphthalein) die gebundene Säure ebenso leicht und ebenso scharf bestimmen, als ob keine Alkaloide anwesend wären.

In den Lösungen von Alkaloidsalzen (mit Ausnahme von Narcotin, Papaverin und Narcein), die überdies freie Säure enthalten, kann man letztere mit Lackmus, die Gesamt-Säure mit Phenolphthalein (und hieraus durch Differenz die gebundene Säure) ermitteln.

Die Sulfate und Chloride der schweren Metalle reagiren gegen Lackmus meist sauer (gegen Lackmoid aber neutral), so dass von beiden Indicatoren nur letzterer zur Bestimmung der freien Säure genannter Metallsalze geeignet ist.

¹⁾ Apotheker-Zeitung 1889, 279; Z. anal. Chem. 1889, 697.

²⁾ Lunge (Dingl. 251, 40).

³⁾ Plugge (Arch. Pharm. 1887, 45 u. 49).

Marsh¹⁾ machte darauf aufmerksam, dass die Anhydride der Säuren und auch die ganz wasserfreien concentrirten Säuren Lackmus nicht roth färben. Diese Reaction tritt immer nur bei Gegenwart von etwas Wasser ein. In Fällen scheinbarer Ausnahme, wie z. B. bei der Röthung des Lackmuspapieres durch concentrirte Salpetersäure, wird erst Wasser gebildet, indem die Salpetersäure auf das Papier nitirend wirkt. In gleicher Weise erklärt es der Verfasser auch, dass zwar concentrirte Schwefelsäure allein Lackmuspapier nicht röthet, dass dasselbe aber von einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure roth gefärbt wird.

Lackmuspapier siehe im späteren Abschnitte über „Reagenspapiere“.

2. Azolithmin.

Die Bemühungen, den Lackmusfarbstoff zur höchsten Empfindlichkeit zu bringen, haben schliesslich zur Herstellung des reinen Azolithmins, welches nach Kane der eigentlich wirksame Bestandtheil des Lackmus ist, geführt. Das Azolithmin. puriss. des Handels ist ein dunkelbraunes, amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Mit den Alkalien bildet es leicht lösliche blaue Salze (blaue Farbe des Lackmus). Seine Lösung in schwach sodahaltigem destillirten Wasser (etwa 1 Azolithmin auf 100 Wasser, von dieser Lösung ca. 10 Tropfen auf 100 ccm zu titirender Flüssigkeit zugesetzt) wird ganz vorsichtig mit Oxalsäure auf den empfindlichen Farbenton gebracht. Die Uebergangsfarbe ist bei Azolithmin schärfer als bei Lackmoid. Während sie bei letzterem kirschroth, ist sie bei Azolithmin ein lichtzweibelfarbenes Roth.

Ein grosser Nachtheil des Indicators, der seiner weiteren Verbreitung im Wege steht, ist sein, namentlich im Vergleich zu Lackmus, sehr hoher Preis (10 g M. 3,40). Unter Berücksichtigung dieses für technische Laboratorien mit Massenverbrauch schwer wiegenden Umstandes und der weiteren Thatsache, dass die Beobachtungen über die Empfindlichkeit dieses Indicators keineswegs zu sehr vorzüglichen Resultaten allseitig geführt haben (vgl. die Trommsdorff'sche Tabelle auf S. 111), muss Azolithmin einstweilen noch in der Technik mehr oder weniger als Luxus-Indicator betrachtet werden, welcher durch Bereitung empfindlicher Lackmus- (Azolithmin-)Tinctur nach einem der oben genannten Verfahren entbehrlich wird. Jedenfalls giebt man sich einer Täuschung hin, wenn man von Azolithmin-Lösung wesentlich grössere Empfindlichkeit erwartet, als von derartigen äusserst empfindlicher Lackmus- (Azolithmin-)Tinctur.

Trommsdorff, welcher die Güte hatte, uns seine Erfahrungen mit

¹⁾ Chem. News 61, 2.

Azolithmin mitzutheilen, urtheilt in gleicher Weise und lassen wir seine hierauf bezüglichen Bemerkungen hier folgen. „Der unter dem Namen Azolithmin im Handel theils in Lamellen, theils als Pulver vorkommende gereinigte Lackmusfarbstoff wird wahrscheinlich sowohl nach der Vorschrift von Kane, als der von Wartha hergestellt. Letzterer empfiehlt denselben als äusserst empfindlich (Ber. 9, 217); verschiedene Handelspräparate aber, welche ich daraufhin untersuchen liess, zeigten eine derartige Empfindlichkeit nicht. 0,5 g Farblösung 1 : 100 zu 100 ccm Wasser zugesetzt, brauchten 1,2 ccm $\frac{1}{100}$ N.-Salzsäure zur Rothfärbung und 5,0 ccm $\frac{1}{100}$ KOH zur deutlichen Blaufärbung, während 0,2 g einer gewöhnlichen Lackmuslösung 1 : 10 viel schärfer reagirten.

Ein nach Wartha hierselbst hergestelltes Präparat zeigte auch keine grössere Empfindlichkeit, so dass der Vorzug des Präparates vor einer neutralen Lackmuslösung wohl nur in der Haltbarkeit zu suchen sein dürfte.“

3. Methylorange.

Dieser von Lunge¹⁾ empfohlene, ausgezeichnete und deshalb in der Technik nächst Lackmus jedenfalls verbreitetste Indicator (früher als Poirrier's Orange III bekannt), welcher das Natrium- oder Ammoniumsals der Dimethylanilinzobenzolsulfosäure ist, hat den grossen Vorzug, gegen Kohlensäure auch in der Kälte völlig unempfindlich zu sein.

Er ist ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Man benutzt zu der Titration eine Lösung von 1 g Methylorange in 1 Liter Wasser und setzt von dieser 0,1 proc. Lösung vier, mittelst eines mässig dicken Glasstabes entnommene Tropfen je 100 ccm zu titirender Flüssigkeit hinzu. Seine wässrige Lösung wird durch Alkalien gelb gefärbt, eine Spur freier Säure verwandelt diese gelbe Färbung in ein hübsches Nelkenroth. Doch tritt der Uebergang nicht vollkommen scharf ein, sondern geht zuerst durch ein schwaches Zwiebelroth und dann erst in deutliches Nelkenroth über. Die Ursache hierfür liegt in der Thatsache, dass die beim Titriren gebildeten schwefelsauren Salze, resp. Chlormetalle der Alkalien den scharfen Uebergang beeinträchtigen. Auch ist die schliesslich entstehende nelkenrothe Färbung der Flüssigkeit durchaus nicht so intensiv, wie beispielsweise die rothe Färbung des Phenolphthaleins. Wollte man aber pro 100 ccm mehr als etwa vier Tropfen der Lösung des Indicators (1 : 1000) zusetzen, um eine deutlichere Entfärbung zu erhalten, so würde man des Indicators beeinträchtigen, da er im Gegensatze zu Lackmus und vielen anderen Indicatoren durchaus nicht im Ueberschuss angewendet werden darf.

¹⁾ Chem. Ind. 1881, 348.

Man kann übrigens, auch wenn man für den Farbenübergang des Methylorange in schwach Nelkenroth kein besonders empfindliches Auge hat, denselben doch sehr bequem wahrnehmen, wenn man die Titration in einem Becherglase vornimmt, das auf einer weissen Unterlage steht. In Fabriklaboratorien (siehe beispielsweise im Abschnitte „Analyse der Handels-soda“) nimmt man allerdings die Titrationsen mit Methylorange häufig in irdenen Schüsseln vor und kann dann eben genannten kleinen Kunstgriff zur Verschärfung der Beobachtung der Endreaction nicht anwenden.

Man kann aber auch hier äusserst scharfe Resultate bei bequemster Arbeit erzielen, wenn man nach meinem Vorschlage mit dem Indicator Methylorange zugleich empfindliches neutrales Lackmuspapier für Feststellung der erreichten Neutralität anwendet. Man lässt die Säure zu der in Wasser suspendirten und in einer Porzellanschale oder Porzellan-tasse befindlichen Substanz, deren Lösung man absichtlich zur bequemeren Erkennung der nahenden Endreaction nicht abwartet, rasch so lange hinzufließen, bis die Flüssigkeit durch das vorhandene Methylorange sich vorübergehend roth färbt; alsdann setzt man langsamer die Säure hinzu und schliesslich, wenn man sich der Endreaction bis auf wenige Tropfen genähert hat — worüber bei der hier geschilderten Art zu operiren niemals der geringste Zweifel herrscht — probirt man (zwei oder drei Mal) mit Hülfe von empfindlichem Lackmuspapier aus. Die erste deutliche, aber an der Luft sehr bald wieder verschwindende schwache Röthung des Papierees gilt als Endreaction. Man wird sich überzeugen, dass nur zu leicht dieser Punkt — namentlich bei der täglichen von jungen Arbeitern ausgeführten Betriebscontrole — bei Anwendung von Methylorange allein um einen oder zwei Tropfen überschritten wird, d. h. dass empfindliches Lackmuspapier bereits deutlich saure Reaction zeigt. Dieses gewisse Gefühl der Unsicherheit verleitet dann die Arbeiter regelmässig — entgegen allen Instructionen — mehr als die statthafte Menge Methylorange zuzusetzen und hierdurch richtige Resultate unmöglich zu machen. Dagegen bequemen sie sich leicht und gerne zu dieser gleichzeitigen Anwendung von Methylorange (in richtiger Menge) und Lackmuspapier und Jeder, der diese Methode einmal geübt hat, wird sie bequem, rasch ausführbar und genau finden. (Näheres siehe bei Titiren der Soda.)

Nach Lunge¹⁾ verkaufen die Chemikalienhandlungen nicht selten statt Methylorange Tropäolin 00 oder 000, welche ersteres nicht ersetzen.

Freie Borsäure ist ohne Reaction auf Methylorange (und Lackmoid). Methylorange ist desshalb auch der geeignetste Indicator zur Bestimmung der Basen in den Boraten der Alkalien und alkalischen Erden.

Gegen zweifachsaure Phosphate und Arseniate verhält sich Methylorange

¹⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ 1887, 821.

(und Lackmoid) neutral, mit den einfachsauren Phosphaten und Arseniaten geben beide Indicatoren alkalische Reaction, wie schon S. 108 erwähnt wurde.

Eine mit Methylorange versetzte Lösung von Alkalisulfat röthet sich beim Titriren mit Säure, sowie alles Alkali in saures Sulfit verwandelt ist. Methylorange ist nach Lunge¹⁾ zur Titration der Sulfito der geeignetste Indicator.

Methylorange (und Cochenilletinctur) ist ungeeignet zur Bestimmung von Alkali in Gegenwart von Thonerde (siehe S. 118 und im späteren Abschnitte „kaustische Soda“), da das sich bildende Aluminiumsulfat neutral gegen beide Indicatoren reagirt (zum Unterschiede von Lackmus und dem hier zur Bestimmung des Alkalis in erster Linie geeigneten Phenolphaleïn). Man kann also mit Methylorange in diesem Falle nur Alkali + Thonerde (ausgedrückt in Procenten Alkali) ermitteln und die Thonerde erst durch die Differenz mit der Titration unter Anwendung von Phenolphtaleïn finden. Hierbei ist aber nach Lunge²⁾ wohl zu beachten, dass die Umsetzung der $\frac{1}{10}$ Normalsäure mit dem in der Flüssigkeit schwebenden oder colloidal gelösten Thonerdehydrat in der Kälte höchst langsam und nur in grösserer Wärme (Blutwärme ist genügend) rasch erfolgt.

Zur Bestimmung von kieselsauren Alkalien und von Schwefelalkalien in der Kälte kann man Methylorange benutzen; der in letzterem Falle frei werdende Schwefelwasserstoff beeinträchtigt den Farbenübergang in Nelkenroth nicht.

Durch die Gegenwart von salpetrigsauren Salzen der Alkalien — welche sich gegen Lackmus, Rosolsäure (Corallin), Phenolphtaleïn und Phenacetolin ganz neutral verhalten — wird die Rothfärbung des Methylorange durch freie Säure verhindert oder doch zum baldigen Verschwinden gebracht, indem eben der Indicator zersetzt wird.

Unterschweflige Salze sind ohne Einwirkung. Concentrirte alkoholische Lösungen lassen sich mit Methylorange nicht titriren.

Freie Fettsäure alterirt die gelbe Färbung des Indicators nicht (Nachweis von Mineralsäure neben freier Fettsäure in Fetten).

Organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure können mit Methylorange (oder Lackmoid) nicht neutralisirt werden, hier ist Phenolphtaleïn der geeignetste Indicator. Man kann nach dem eben Gesagten also nicht Alkalien oder Kalkwasser u. dgl. mit Oxalsäure unter Anwendung von Methylorange titriren.

Lunge³⁾ hat gezeigt, dass Anilin, Tolidin und Chinolin, welche sich gegen Lackmus und Phenolphtaleïn neutral verhalten, gegen Methylorange alkalisch und in ihren Salzen neutral reagiren, wie schon S. 118 erwähnt wurde.

¹⁾ Dingl. **250**, 530.

²⁾ Z. angew. Chem. **1890**, 299.

³⁾ Dingl. **251**, 40.

Methylorange bietet den Vorzug, dass es bequem nach einer vorherigen Titration mit einem anderen Indicator angewendet werden kann, um in dieser selben Flüssigkeit nach nunmehr erfolgtem Zusatze von etwas Methylorange einen zweiten Bestandtheil zu bestimmen. Oder man kann auch umgekehrt in manchen Fällen zuerst mit Methylorange den einen, dann mit einem anderen Indicator einen zweiten Bestandtheil derselben Flüssigkeit titrimetrisch (und für technische Zwecke vollkommen genau) ermitteln. Hierfür nur einige Beispiele: Filsinger sowie Elsner bestimmen den Salz- und Sodagehalt von Seifen in einer und derselben Lösung, indem sie letzteren zuerst mit Methylorange und titrirter Schwefelsäure, dann ersteren nach Zusatz von einer ziemlichen Menge chromsauren Kalis zur nunmehr neutralisirten Flüssigkeit mit Silberlösung ermitteln. A. Sonnenschein¹⁾ bestimmt in einem Natriumcarbonat enthaltenden Natriumacetat zuerst den Gehalt an kohlsaurem Natron unter Anwendung von Phenacetolin und ermittelt nach Verschwinden der rothen Färbung und nach nunmehr erfolgtem Zusatz von Methylorange das essigsäure Natron. Lunge²⁾ versetzt die heisse Lösung von Thonerde-Natron, resp. von thonerdehaltiger kaustischer Soda mit Phenolphtaleïn und findet durch Zusatz von titrirter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung den Gehalt an Natron, alsdann setzt er einen Tropfen Methylorange hinzu und titirt die blutwarme Flüssigkeit mit Säure zu Ende.

An Stelle des Methylorange hatten B. Fischer und O. Philipp³⁾ die freie Base, das Dimethylamidazobenzol empfohlen, da letzteres statt des Farbenüberganges von Orange in Nelkenroth den leichter zu beobachtenden Uebergang von Citronengelb in Nelkenroth zeige und da jeder sich diesen Farbstoff leicht herstellen könne, wofür sie eine Vorschrift geben. Lunge⁴⁾ und Thomson⁵⁾ weisen aber nach, dass Methylorange bei gleicher Concentration fast die gleichen Farbennüancen giebt wie seine freie Base, dass dagegen letztere weniger empfindlich ist.

4. Phenolphtaleïn.

Ein von Luck⁶⁾ empfohlener, für viele Fälle ausserordentlich gut geeigneter Indicator, welcher nach Lackmus und Methylorange entschieden am meisten gebraucht wird. Reines Phenolphtaleïn ($C_{20}H_{14}O_4$) ist ein gelblich-weisses oder fast weisses krystallinisches Pulver, bei 150°

¹⁾ Chem. Z. **1887**, 591.

²⁾ Z. angew. Chem. **1890**, 300.

³⁾ Arch. Pharm. **23**, 434.

⁴⁾ Ber. **18**, 3290.

⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. **6**, 175.

⁶⁾ Z. anal. Ch. **16**, 322.

schmelzend, wenig in Wasser, leicht mit blass gelblicher Farbe in Weingeist löslich. Man achte auf möglichste Reinheit des Präparates, da hiervon die Vorzüglichkeit seiner Wirkung als Indicator abhängt¹⁾. In früheren Jahren enthielt das Phenolphtaleïn des Handels öfters harzige Nebenproducte, welche nach Zusatz von Säuren zu der Lösung nicht wie Phenolphtaleïn selbst farblos wurden. Das Auftreten der rothen Farbe bei acidimetrischen Bestimmungen mittelst solchen Phenolphtaleïns war kein scharfes, sondern durchlief oft eine ganze Stufenleiter, so dass man zweifelhaft blieb, ob man das erste Auftreten der Färbung oder die gesättigte Färbung als Endpunkt nehmen sollte. Insbesondere bei künstlicher Beleuchtung und bei gelb gefärbten Flüssigkeiten (verseifte Oele, Butter etc.) war man unsicher darin²⁾. Obwohl gegenwärtig das Phenolphtaleïn zumeist in sehr befriedigender Reinheit im Handel sich findet, wird man nach dem Gesagten gut thun, sich von seiner Reinheit in geeigneter Weise (Prüfung des Schmelzpunktes, der Schärfe der eintretenden Färbung und Entfärbung u. s. w.) bei jedem neuen Bezuge zu vergewissern.

Bekanntlich wird dieser Indicator nach Baeyer dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von 10 Th. Phenol, 5 Th. Phtalsäureanhydrid und 4 Th. conc. Schwefelsäure auf 115—120° C.

Man löst 1 Th. Phenolphtaleïn in 100 Th. Alkohol von 90—95 Vol.-Proc. und giebt von dieser Lösung etwa 2 Tropfen zu je 100 ccm zu titirender Flüssigkeit. Man kann auch mehr vom Indicator (bis zu 10 Tropfen und darüber) hinzusetzen, da er nicht etwa wie Methylorange nur in genau bestimmten Verhältnissen angewendet werden darf, um exacte Resultate zu erhalten.

Eine mit Phenolphtaleïn versetzte Flüssigkeit wird durch die geringste Spur fixes Alkali in der grössten Verdünnung (Grenze der Empfindlichkeit nach Luck: 1 Th. Phenolphtaleïn in 100 000 Th. Wasser) deutlich roth gefärbt. Eine Spur freier Säure (auch Kohlensäure) bringt diese Färbung wieder zum Verschwinden.

Zur Titration von Ammoniak ist Phenolphtaleïn ganz ungeeignet, da die Ammoniaksalze (im Gegensatz zu den Salzen der fixen Alkalien) einen störenden Einfluss auf die Empfindlichkeit der Reaction ausüben³⁾.

¹⁾ Trommsdorff (gef. Privatmittheilung) präcisirt die Prüfungsvorschriften auf Phenolphtaleïn: „Gelbes Pulver, welches beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand flüchtig sei. Es muss sich in 10 Th. Alkohol auflösen; die alkoholische Lösung 1:100 sei farblos.“

²⁾ Gef. Privatmittheilung von Fr. Lux, Ludwigshafen. Obige Uebelstände waren damals für Lux mit die Veranlassung, seinen nach Bildungs- und Anwendungsweise interessanten Indicator Flavescin (s. unter „technisch weniger wichtige Indicatoren“) in Gebrauch zu nehmen.

³⁾ Long (Chem. N. 51, 160) hat für diese Unverwendbarkeit des Phenolphtaleïns bei Gegenwart von Ammoniak bestimmte Gründe angegeben.

N. Draper und C. Draper¹⁾ machen darauf aufmerksam, dass nicht nur ammoniakalische, sondern auch durch Kali- oder Natronhydrat alkalische, durch Phenolphthalein roth gefärbte Flüssigkeiten durch einen Zusatz von Alkohol mehr oder weniger entfärbt werden, namentlich wenn sie nicht sehr concentrirt sind. Als Ursache dieser Erscheinung fanden die Verfasser, dass die Phenolphthaleinammoniakverbindung nur in wasserhaltigem Zustande roth ist, und dass durch überschüssigen Alkohol das Hydrat- oder Krystallwasser ausgetrieben wird. Bei den fixen Alkalien liegt die Ursache darin, dass die Lösung Kohlensäure aus der Luft anzieht und sich in Alkohol unlösliche Bicarbonate bilden. Durch Erhitzen wird die Färbung wieder hergestellt. Ebenso tritt durch die Verdünnung mit Wasser bei den fixen Alkalien und beim Ammoniak die Rothfärbung wieder ein.

Gawalowski²⁾ fand, dass Phenolphthaleinlösung, selbst wenn absolut neutraler Alkohol verwendet wird, eine Spur Alkali absorbt, bevor sie den höchsten Grad der Empfindlichkeit erreicht.

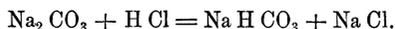
Das Phenolphthalein ist der beste Indicator zum Titriren der freien gelösten Basen der Alkalien und alkalischen Erden sowie zur Bestimmung von Aetzkali neben kohlen-saurem Alkali. Verdünnt man eine Alkali und Alkalicarbonat enthaltende Flüssigkeit im Becherglase oder im hohen Kelchglase stark mit Wasser (mit etwa $\frac{1}{3}$ Liter, so dass der Gehalt der Flüssigkeit an Gesamtalkali jedenfalls nicht höher als etwa 0,5 Proc. ist), fällt das Carbonat mit überschüssigem Chlorbarium und titirt rasch (zur Vermeidung neuer Carbonatbildung) ohne Filtration mit Normal-säure unter beständigem, leichtem Umrühren bis zum Eintritt der Entfärbung, so findet man genau den Gehalt an Aetzkali. Man kann hierbei nicht etwa nur Oxalsäure, sondern ebenso gut (und natürlich viel praktischer) Schwefelsäure oder Salzsäure zur Titration verwenden. In einer anderen gleichen Menge ebenso stark verdünnter Flüssigkeit ermittelt man nach Zusatz von Methylorange das Gesamtalkali. Diese ausserordentlich bequeme und zuverlässige, dabei sehr rasch ausführbare Methode macht die bekannte Chlorbariummethode mit Filtration, sowie die Anwendung von Poirrier's Blau, von (hierzu auch wenig geeignetem, weil nicht zuverlässigem) Phenacetolin und von dem Lux'schen Flavescin für den gleichen Zweck vollkommen überflüssig (vergl. auch „Analyse der kaustischen Soda“ in dem betr. Abschnitte dieses Bandes).

Bekanntlich kann man auch die Säure ohne Zusatz von Chlorbarium zu der in einem Becherglase befindlichen, mit Phenolphthalein versetzten

¹⁾ Chem. N. 55, 133; Z. anal. Ch. 1888, 54.

²⁾ Z. anal. Ch. 1888, 155.

Lösung hinzufliessen lassen, wobei sie das kaustische Alkali binden und das kohlen saure Salz in doppeltkohlen saures verwandeln wird:

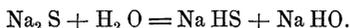


Nach Vollendung dieser Reaction tritt Entfärbung ein, da doppeltkohlen saures Salz auf Phenolphtaleïn nicht einwirkt¹⁾. Nun wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und nach und nach so lange titrirte Säure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen farblos bleibt. Die jetzt gebrauchte Menge Säure mit 2 multiplicirt entspricht dem vorhandenen kohlen sauren Natron.

Die Bestimmung von Natriumcarbonat neben Natriumbicarbonat mit Hilfe von Phenolphtaleïn erfolgt auf dieselbe Weise. Man titrirt zunächst bis zur Entfärbung, welche dann eintritt, wenn die Hälfte des vorhandenen Carbonates in Bicarbonat verwandelt ist. Alsdann titrirt man die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit bis zur zweiten bleibenden Entfärbung. Die für die erste Entfärbung nöthigen Cubikcentimeter Säure mit 2 multiplicirt, geben den Gehalt an einfachkohlen saurem Salz, und die Anzahl dieser Cubikcentimeter, abgezogen von der ganzen Summe verbrauchter Cubikcentimeter, geben als Differenz die dem doppeltkohlen sauren Salze entsprechenden Cubikcentimeter.

Eine mit Phenolphtaleïn versetzte Lösung von Natron wird durch schweflige Säure entfärbt, wenn die Verbindung $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ entstanden ist²⁾.

Schwefelalkali lässt sich unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit Säure titriren. Die rothe Färbung verschwindet hierbei genau, wenn die Hälfte des an Schwefel gebundenen Natriums sich in Na HS verwandelt hat.



Eine geröthete Phenolphtaleïnlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper (Borsäure, arsenige Säure, doppelt-chromsaures Kali, ja selbst arabisches Gummi) entfärbt.

Gewisse organische Basen (Morphin, Cinchonin, Chinin, Chinidin, Brucin), ebenso Anilin, Chinolin, Paratoluidin röthen nach Léger³⁾ Phenolphtaleïn nicht. Man kann letzteres daher zu titrimetrischen Bestimmungen dieser Basen benutzen, indem man ihre Salze in einigen Cubikcentimetern Alkohol löst, resp. suspendirt und alsdann mit Kalilauge bis zur Röthung titrirt.

Nach Plugge⁴⁾ kann man mit Phenolphtaleïn überhaupt von allen

1) Warder, Am. Ch. J. **3**, No. 1.

2) Thomson, Chem. N. **47**, 136; Lunge, Dingl. **250**, 531.

3) J. Pharm. Chim. **1885**, **6**, 5. Sér., 425; Chem. Z. **1885**, 715.

4) Arch. Pharm. **1887**, 45 und 49.

Alkaloidsalzen, mit Ausnahme von Coniin und Nicotin (nach Léger: von Coniin und Codein) volumetrisch den Säuregehalt bestimmen und kann man ferner in der Lösung von Alkaloidsalzen (mit Ausnahme von Narcotin, Papaverin und Narcein), die überdies freie Säure enthalten, die Menge letzterer bestimmen durch Titiren mit Lackmus, das vollständige Quantum Säure aber durch Titiren mit Phenolphthalein, wie auch schon S. 118 erwähnt wurde.

Das Phenolphthalein ist der beste Indicator zum Titiren von organischen Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure. (Lackmus eignet sich hierzu auch, aber weniger gut, Curcumapapier nächst Phenolphthalein nach Thomson¹⁾ am besten, Methylorange, Lackmoid, Rosolsäure (Corallin) und Phenacetolin sind ungeeignet.)

Gawalowski²⁾ schlägt vor, eine frisch bereitete alkoholische Lösung von Phenolphthalein und Methylorange zur direkten Erkennung des neutralen Endpunktes der Titration zu verwenden. Diese Mischung beider Indicatoren wird durch einen Tropfen Alkali roth, durch einen Tropfen Säure rosenroth. Ist die Lösung genau neutral, so zeigt sie hellcitronengelbe Färbung.

5. Lackmoid.

Bildet im reinsten Zustande (Lacmoid. purissimum) dunkelblau-violette Lamellen, welche in Alkohol und, wenn auch schwerer, in Wasser löslich sein sollen (Mittheil. von Trommsdorff). Dasselbe wurde von Traub und Hock³⁾ zuerst empfohlen und nach folgender Vorschrift (aber nicht rein) dargestellt. Man bringt in einen Siedekolben 100 Th. Resorcin, 5 Th. Natriumnitrit und 5 Th. destillirtes Wasser und erhitzt das Ganze in einem Oelbade allmählich auf 110°. Die Masse, welche sich schon vorher gelb gefärbt hat, wird inzwischen bedeutend dunkler; es tritt, sobald die Temperatur von 110° erreicht ist, eine lebhafte Reaction ein, so dass man gut thut, vorerst die Flamme zu entfernen. Die Farbe des Kolbeninhaltes geht nun rasch in Himbeerroth über, die Einwirkung wird eine ruhigere. Man erhitzt jetzt wieder unter Einhaltung einer obersten Temperaturgrenze von 115—120°. Sehr bald tritt eine lebhafte Ammoniakentwicklung auf, die Schmelze erscheint vorübergehend rothviolett, blauviolett und endlich blau gefärbt. Einige abgenommene Proben zeigen nun keine Veränderung der Farbe mehr, wie auch die Ammoniakentwicklung ihr Ende jetzt erreicht hat. Man verdünnt nun mit etwas Wasser und versetzt die tief blaue Lösung mit einer entsprechenden Menge Salzsäure. Nach dem Erkalten

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. **6**, 175.

²⁾ Z. anal. Ch. **1883**, 397.

³⁾ Traub u. Hock, Ber. **1884**, 2615; Traub, Arch. Pharm. **23**, 27.

wird der Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt und mit möglichst wenig reinem Wasser ausgewaschen. Auf dem Dampfbade getrocknet, bildet der Farbstoff glänzende, rothbraune, amorphe Körner, welche sich leicht zerreiben lassen. Diese lösen sich nicht in Chloroform, Benzol und Benzin, dagegen leicht in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aceton, Eisessig und Phenol, weniger gut in Aether und dest. Wasser (vgl. aber weiter unten die Beobachtungen Förster's hinsichtlich der Löslichkeit des reinen Farbstoffes in Wasser). Alle diese Lösungen zeigen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche sich am meisten der vieler Rothweine und des Himbeersaftes nähert (nach Förster — siehe unten — soll die Farbe der Lösungen des reinen Farbstoffes in Wasser und Alkohol intensiv blau sein). Zur Anwendung als Indicator empfiehlt Traub, den wie oben erhaltenen, bei 100° getrockneten Farbstoff in absolutem Alkohol oder Amylalkohol zu lösen, zu filtriren und die Lösung in einer ammoniakfreien Atmosphäre, am einfachsten also im Exsiccator über Schwefelsäure zu verdunsten. Hierdurch erhält man den Farbstoff in rothbraunen, glänzenden Blättchen von zwar nicht absoluter, aber doch völlig hinreichender Reinheit.

Die Herstellung der Indicatorlösung geschieht durch Auflösen von 0,5 g Lackmoid in 100 ccm einer Mischung von gleichen Theilen 36 proc. Alkohol und Wasser.

Schaerges¹⁾ stellt das Lackmoid nach einem etwas abgeänderten Verfahren dar, indem er Natriumnitrit ohne Wasserzusatz auf Resorcin bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur einwirken lässt, das Reactionsgemisch in wenig Wasser löst und durch Ausschütteln mittelst Aether von unzersetztem Resorcin befreit. Das Lackmoid ist nach Schaerges klar in Wasser und verdünntem Weingeist in jedem Verhältnisse löslich, unlöslich in Aether. Wird aber die wässrige Lösung mit einer Säure versetzt, so lässt sich die resultirende Rothfärbung durch Aether ausschütteln. Hierin liegt ein Unterscheidungsmerkmal für Lackmoidlösungen von Lackmustinctur.

Förster²⁾ giebt zur Beurtheilung der Güte von käuflichem Lackmoid folgende einfache Prüfung an. Man constatirt den Grad der Löslichkeit in kochendem Wasser; wird, wie es nicht selten vorkommt, wenig oder gar kein blauer Farbstoff gelöst, so kann man von der Verwendung des Präparats von vornherein absehen. Wird kochendes Wasser dagegen durch dasselbe intensiv und schön blau gefärbt, so ist dasselbe brauchbar. In diesem Falle zeigt auch die alkoholische Lösung des ungereinigten Farbstoffes eine nicht unschöne blaue, in's Violette spielende Farbe. Förster

1) Schweiz: Wochenschr. f. Pharm. 1891, 99, durch Rep. Chem. Z.

2) Z. angew. Ch. 1890, 163.

führt an derselben Stelle eine ganze Reihe von Farbstoffen auf, welche den rein blauen, in saurer Lösung gelblich rosenrothen Farbstoff des Lackmoids im käuflichen Producte verunreinigen. Es ist deshalb zur Erzielung möglichst scharfer Endreactionen nothwendig, das käufliche Lackmoid zu reinigen. Hierbei ist zu beachten, dass man den Farbstoff zur Fällung mit Säure in Wasser, nicht in Alkali löse und dass man das gereinigte Product in sehr niedriger Temperatur trockene oder besser ohne vollständiges Trocknen seine alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eindampfe. Beide Cautelen sollen das Entstehen von Zersetzungsproducten des Farbstoffes vermeiden.

Zur möglichen Reindarstellung des Lackmoids erschöpft Förster den käuflichen (von Kahlbaum, Berlin SO. bezogenen) Farbstoff in möglichst fein zerriebenem Zustande mit kochendem Wasser, indess nicht ganz vollständig, um die Lösung eines allerdings sehr schwer löslichen rothen Farbstoffes¹⁾ zu vermeiden, fällt aus der erkalteten und filtrirten blauen Lösung den Farbstoff durch schwaches Ansäuern, sammelt ihn nach mehreren Stunden auf dem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, trocknet ihn bei nicht zu hoher Temperatur oder löst ihn auf dem Filter in Alkohol, den man auf dem Wasserbade verdunstet. Ein nochmaliges Auflösen und Ausfällen des Lackmoids hat keinen Zweck. Die Ausbeute an reinem Farbstoffe beträgt bei gutem Handelsproducte etwa 40 Proc.

Das in der beschriebenen Weise erhaltene reine Lackmoid löst sich, wenn ganz frei von Säure, in Alkohol mit rein blauer Farbe, in kohlen-säurefreiem, destillirtem Wasser mit blauer Farbe, die nicht ganz frei von Violett ist, während reiner nach Förster (S. 115) bereiteter Lackmusfarbstoff sich in Wasser mit rubinrother, bei intensiverer Färbung purpurvioletter Farbe löst. Eine solche Lackmoidlösung bildet nach Verf. einen ganz vorzüglichen Indicator, der wegen der Schärfe des Umschlages, sowie wegen seiner Farbenreinheit den Vorzug vor allen anderen zur Zeit gebräuchlichen Indicatoren verdient, soweit seine Anwendung zulässig ist.

In folgender weniger umständlichen Weise lässt sich übrigens auch schon (ebenfalls nach Förster, l. c.) eine ganz ausgezeichnete Indicatorflüssigkeit aus käuflichem Lackmoid, sofern es überhaupt brauchbar, bereiten. 8 Th. sehr fein zerriebenen rohen Lackmoids werden mit 100 Th. 20 proc. Alkohols etwa eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt, der im Wesentlichen aus dem oben genannten rothen Farbstoffe besteht, und das gleiche Volumen an absolutem Alkohol der prachtvoll blau gefärbten Flüssigkeit zur Erhöhung der Haltbarkeit zugesetzt.

¹⁾ Derselbe ist in absolutem Alkohol löslich, in Wasser und stark verdünntem Alkohol fast unlöslich.

Zur Beseitigung des schwachen Stiches in's Violette, welchen die auf letztere Art bereitete Tinctur immer noch besitzt¹⁾, und welcher trotz der Schärfe des Umschlages ein nicht normales Auge täuschen könnte, setzt man, nachdem man den Gehalt der Lösung an Farbstoff durch Eindampfen einer abgemessenen Menge derselben ermittelt hat, soviel einer alkoholischen Lösung von Malachitgrün hinzu, dass auf 86 Th. Lackmoid 14 Th. des letzteren kommen. Hierbei scheidet sich in kurzer Zeit ein blauer, in Wasser und stark verdünntem Alkohol unlöslicher, in absolutem Alkohol löslicher und durch Säuren und Alkalien unveränderlicher Farbstoff aus, den man durch Filtration trennt. Die Schärfe des Umschlages in Blau wird durch diesen Zusatz von Malachitgrün ausserordentlich gesteigert.

Neuerdings empfiehlt Förster²⁾ als Indicator mit untrüglichem Farbenumschlag eine Lösung von 3 g nach des Verf. Angaben (s. o.) gereinigten Lackmoids und 5 g Naphtolgrün (von Leopold Cassella u. Co., Frankfurt a. M.) in 700 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol. Die Lösung des Naphtolgrüns ist haltbarer als Malachitgrün, giebt mit Lackmoid keinen Niederschlag und ertheilt neutralen und alkalischen Flüssigkeiten ein viel reineres Blau, während saure Flüssigkeiten dadurch zwiebelroth gefärbt werden.

Die Lösung des Indicators bewahrt man zweckmässig in schwarzen Gläsern auf, da derselbe trotz seiner verhältnissmässig grossen Haltbarkeit im Laufe der Zeit doch etwas durch das Licht leidet. Lackmoid gehört nach Bosetti³⁾ nicht zu den Indicators, welche bei künstlichem Lichte scharf zu beobachtende Farbenumschläge geben. Derselbe Verfasser empfiehlt, stets auf Blau mit Lackmoid zu titiren.

Traub (l. c.) konnte als äusserste Grenze der Empfindlichkeit bei einer Verdünnung der Indicatorlösung mit 2 000 000 Th. Wasser nach Zusatz von einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ N.-Ammoniak noch eine Blaufärbung beobachten. Burkhard⁴⁾ hat mit Lackmoid in jeder Hinsicht günstige Erfahrungen gemacht und übertrifft nach ihm dieser Indicator auch die bestbereitete Lackmustinctur an Empfindlichkeit und Schärfe des Ueberganges, wobei er in seinen alkoholischen Lösungen unbedingte Haltbarkeit besitzt.

In seinen Eigenschaften ähnelt Lackmoid nur äusserlich dem Lackmus, eher dürfte es mit dem von Lehmann und Petri (s. unter „weniger wichtige Indicators“ S. 143) als Indicator empfohlenen Farbstoffe chemisch

¹⁾ Auch ganz reines Lackmoid zeigt diesen Stich (statt der rein blauen Farbe) bei Anwesenheit von Kohlensäure oder Ammoniumsalzen.

²⁾ Z. anal. Ch. **1891**, 304.

³⁾ N. Z. Rübenz. **17**, 92.

⁴⁾ N. Z. Rübenz. **15**, 136.

verwandt sein. In seinem chemischen Verhalten zeigt Lackmoid grosse Uebereinstimmung mit Methylorange.

Thomson¹⁾ und Förster²⁾ empfehlen das rothe und blaue Lackmoidpapier (S. 149).

Draper³⁾ weist nach, dass Lackmoid äusserst empfindlich gegen doppeltkohlensauren Kalk, resp. doppeltkohlensaure Magnesia ist. Selbst minimale Mengen derselben geben noch eine deutlich erkennbare alkalische Reaction mit rothem Lackmoid.

Das Lackmoid (als Tinctur oder Papier) ist sehr gut zur Titrirung von Aetzalkalien mit Säuren oder umgekehrt zu gebrauchen. Zum Titriren von Alkalicarbonaten eignet es sich aber nur in Form von Papier.

Normales Alkalisulfit reagirt stark alkalisch, das Bisulfit neutral; indessen eignet sich Lackmoid zur Titration der Sulfiten nur in Form von Papier, wobei man die Farbe desselben sofort nach dem Herausnehmen oder besser noch während des Eintauchens zu beobachten hat. Methylorange ist, wie schon S. 122 erwähnt, der geeignetste Indicator für Alkalisulfite.

Beim Titriren von Schwefelalkali mit Säure und Anwendung von Lackmoidtinctur wird der Indicator durch den frei werdenden Schwefelwasserstoff zerstört (die Farbe tritt bei Zusatz von überschüssigem Alkali wieder auf), dagegen kann man die Schwefelalkalien mit Lackmoidpapier ganz scharf titriren.

Lackmoidtinctur und Lackmoidpapier eignet sich gleich dem Methylorange zur Titration der ganzen Menge der Basis in den Boraten, während alle anderen Indicatoren hierzu ganz unbrauchbar sind. Ebenso kann man das Alkali der Alkalisilicate mit Lackmoidtinctur und -papier scharf titriren.

Gegen alkalische Thonerdelösungen verhält sich der Indicator fast ebenso wie Methylorange.

Neutrales chromsaures Kali und Natron reagiren stark alkalisch gegen Lackmoid, während die sauren chromsauren Alkalien völlig neutral sich verhalten. Die Prüfung muss mit Lackmoidpapier ausgeführt werden, welches vor der Beurtheilung der Färbung abzuwaschen ist. Lackmuspapier ist für diesen Zweck unbrauchbar. Durch dieses Verhalten des Lackmoids kann mit Lackmoidpapier sowohl die Beimischung neutralen Chromates, als auch freier Chromsäure in den Bichromaten erkannt werden.

Verschiedene Sulfate und Chloride der Schwermetalle (schwefelsaures

1) Chem. News 52, 18.

2) Z. angew. Ch. 1890, 165.

3) Chem. News 51, 206.

Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorid und Kupferchlorid) reagiren auf Lackmoid neutral (auf Lackmus bekanntlich sauer; vergl. S. 118).

Zur Neutralisation organischer Säuren (wozu sich besonders Phenolphthaleïn und Curcumapapier, weniger gut Lackmus eignen) ist Lackmoid (gleich dem Methylorange) nicht zu benutzen.

Lackmoidpapier (das sogar mit reinem Alkohol fast stets eine schwach alkalische Reaction giebt) ist (gleich dem Lackmuspapier) bei Gegenwart von viel Alkohol bedeutend weniger empfindlich gegen Säure wie in rein wässriger Lösung. Ebenso verhält sich Methylorange, während Phenolphthaleïn, Phenacetolin und Rosolsäure in alkoholischer und wässriger Lösung gleiche Empfindlichkeit zeigen.

6. Rosolsäure (Corallin).

Als Corallin bezeichnet man den durch Erhitzen von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure nach Kolbe und Schmitt¹⁾ entstehenden Farbstoff, welcher ein Gemisch von Aurin $C_{19}H_{14}O_3$, Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$ und Pseudorosolsäure $C_{20}H_{16}O_4$ ist, wobei letzteres die Hauptmenge bildet. Die Rosolsäure entsteht hingegen aus dem Fuchsin durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Umkochen mit Wasser. Sie enthält hauptsächlich die Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$, welche also isomer mit Methylaurin und homolog mit Aurin ist.

Die Rosolsäure ist als Indicator dem Corallin vorzuziehen.

Der rothe, in Wasser gelöste und mit Salzsäure neutralisirte Farbstoff wird durch überschüssige Säure blassgelb, welche Färbung durch Alkali in ein schönes Rosenroth verwandelt wird.

Man wendet zweckmässig von der Rosolsäure eine Lösung von 1:100 60 proc. Spiritus an, wovon man auf 100 ccm zu titirender Flüssigkeit etwa 10 Tropfen (0,5 ccm) hinzufügt. Bei Corallin nimmt man bei im Uebrigen gleichen Verhältnissen statt 60 proc. Spiritus destillirtes Wasser.

Fügt man von dieser alkoholischen Rosolsäurelösung eine Spur zu einer wässrigen oder sauren, hierdurch nicht gefärbten Flüssigkeit, so tritt bei dem Versetzen mit Alkali durch den geringsten Ueberschuss desselben eine deutliche Rosafärbung auf.

Die Rosolsäure ist ein sehr angenehmer (aber trotzdem entbehrlicher) Indicator, insofern als die Farbenübergänge (auch bei künstlichem Lichte) äusserst scharf sind. Zu Ammoniakbestimmungen ist sie nicht tauglich.

¹⁾ Ann. **119**, 169.

7. Cochenilletinctur.

Dieser von Luckow¹⁾ empfohlene sehr empfindliche Indicator von tief rubinrother Farbe, welche sich bei allmählicher Verdünnung mit destillirtem Wasser in Orange, dann Gelborange verwandelt, wird wie folgt bereitet. Etwa 3 g unzerkleinerte Cochenillen werden mit $\frac{1}{4}$ Liter eines Gemenges von 3—4 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist macerirt. Die resultirende Lösung giesst man von den Cochenillen klar ab. Sie hält sich Monate lang.

Die Cochenilletinctur färbt die Lösungen der freien Alkalien und alkalischen Erden, sowie der kohlensauren Salze derselben carminroth bis violett-carminroth, die Lösungen der starken Säuren und sauren Salze derselben orange bis gelborange. Sie findet hauptsächlich zur Titration der kohlensauren Erden, welche sie im Gegensatz zu Lackmus deutlich zu bestimmen gestattet, Anwendung (Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Wasser u. dgl.). Kohlensäure stört nicht so sehr wie bei Lackmuspinctur. Man kann kalt oder (besser) warm titriren. In beiden Fällen kommt (gerade wie bei Lackmus) die durch den Säurezusatz schon verschwundene violette Farbe wiederholt wieder zum Vorschein, bis schliesslich das Gelbroth sich hält. Man titirt in einer Porzellanschale oder Porzellantasse, wobei man (bei Prüfung der Alkalien und Erdalkalien durch Säure) das Unsichtbarwerden der Einfallstelle als Ende annimmt. Oder man titirt die sehr verdünnte Lösung in einem Becherglase und nimmt die gelbrothe Färbung ohne Stich in's Violette als Endreaction.

Dass der gelbrothe (Carminsäure-) Auszug der Cochenille sauer reagirt, schadet nichts bei der Bestimmung von alkalischen Bestandtheilen durch Säuren. Hat man aber umgekehrt Säuren durch Alkalien zu titriren, so färbt man zuerst die Cochenilletinctur durch Eintauchen eines mit Ammoniak befeuchteten und abgeschleuderten Glasstabes violett. Das Eintreten derselben violetten Farbe bezeichnet das Ende der Reaction.

Die Cochenilletinctur gehört gleich der Rosolsäure zu den Indicatoren, welche bei Licht gut gebraucht werden können. Es zeigt sich sogar ihr Farbenwechsel bei Licht besser als am Tage, weil die gelbe Farbe bei künstlicher Beleuchtung sehr blass, die rothe aber erhöht erscheint.

Ammonsalze sind ohne nachtheiligen Einfluss.

Cochenillelösung giebt bei der Bestimmung der Hydrate, Carbonate und Sulfide der Alkalien gute Resultate. Der Endpunkt ist leicht zu erkennen, obwohl er etwas durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beeinflusst wird. In normalen Sulfiten lässt sich die Hälfte der vorhandenen Basis mit einer stärkeren Säure titriren. Bei Phosphorsäure zeigt Coche-

¹⁾ J. pr. Ch. 84, 424. Z. anal. Ch. 1, 386.

nille neutrale Reaction bei den zweifachsauren Salzen. In dieser Hinsicht sowohl, als auch darin, dass sie bei Gegenwart organischer Säuren nicht anwendbar ist, gleicht die Cochenillelösung dem Methylorange und Lackmoid.

Die Hauptschwäche dieses Indicators liegt aber darin, dass die Gegenwart von kleinen Mengen von Eisen oder Thonerde den Farbumschlag verhindert. Seitdem man Methylorange und Lackmoidpapier anwendet, gehört Cochenilletinctur zu den entbehrlichen Indicatoren.

Auch die Carminsäure findet Verwendung als Indicator. Sie bildet ein rothbraunes Pulver oder dunkelrothe, glänzende Granalien, in 2 Th. Wasser klar löslich. Auf Alkoholzusatz erfolge keine Ausscheidung (Mittheil. von Trommsdorff).

8. Phenacetolin.

Ein von Degener¹⁾ vorgeschlagener und anfangs sehr hoffnungsfreudig begrüßter Indicator, welcher sich in kaustischen Alkalien mit blassgelber Farbe löst; mit kohlen-sauren Alkalien und alkalischen Erden, aber auch mit Schwefelalkalien und Ammoniak¹⁾ bildet er intensivrothe Verbindungen.

Säuren (auch organische, wie Essigsäure im Gegensatze zu Methylorange!) färben den Farbstoff gelb. Man kann also z. B. in einem kohlen-sauren Natron enthaltenden essigsäuren Natron zwar nicht mit Methylorange, wohl aber mit Phenacetolin den Gehalt an kohlen-saurem Natron bestimmen, indem man mit Salzsäure oder Schwefelsäure titrirt bis zum Umschlage der Rothfärbung in Gelb. Alsdann setzt man zu derselben Flüssigkeit Methylorange und ermittelt den Gehalt an essigsäurem Natron durch Titiren bis zum Eintritt der rothen Färbung (vgl. auch S. 123).

Man löst zweckmässig 1 Th. Phenacetolin in 200 Th. Alkohol und setzt von der Lösung des Farbstoffes soviel zu der zu titirenden Flüssigkeit, dass dieselbe blassgelb gefärbt wird. Die richtige (nicht zu grosse, aber auch nicht zu kleine) zuzusetzende Menge ist Sache der Uebung.

Um nun Aetzalkali neben kohlen-saurem Alkali resp. kaustischen Kalk neben kohlen-saurem Kalk zu bestimmen, setzt man zu der Lösung resp. zu der in Wasser suspendirten Substanz rasch die titrirte Säure (Schwefel- oder Salzsäure) hinzu, bis eben eine schwache Rosafärbung sich zeigt. Hiermit hat man das kaustische Alkali resp. den Aetzkalk bestimmt. Indem man nun weiter titrirt, geht zunächst die rosaroth Färbung in Dunkelroth über, um alsdann durch Gelbroth in Goldgelb zu endigen. Die im zweiten Falle verbrauchte Säure entspricht dem kohlen-sauren Salze.

Der Indicator hat die anfänglich in ihn gesetzten Erwartungen nur

¹⁾ Z. Zuckerind. 1881, 357.

theilweise erfüllt. Zur Bestimmung von Aetzalkali neben kohlen saurem Alkali wird gegenwärtig kein Chemiker mehr sich desselben bedienen, da die so bequeme Phenolphthaleinmethode mit Chlorbariumfällung und directer Titration (siehe S. 125 und bei „Analyse der kaustischen Soda“) oder die gute, wenn auch umständlichere alte Chlorbariummethode mit Filtration oder endlich die Göbel'sche Methode (siehe „kaustische Soda“) entschieden vorzuziehen sind.

Dagegen leistet Phenacetolin recht gute Dienste, um z. B. in Abwässern u. dgl. rasch mit annähernder Genauigkeit den Gehalt derselben an Kalk und kohlen saurem Kalk zu bestimmen (genau wird man beide Bestandtheile ermitteln, indem man die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit in der Kälte mit empfindlichem neutralen Lackmuspapier (S. 146) bis zur schwach bleibend-sauren Reaction austitirt¹⁾ und in einem anderen Volumen derselben Flüssigkeit im Lunge'schen Nitrometer die Kohlensäure bestimmt).

Seine einzige allgemeinere Anwendung dürfte Phenacetolin gegenwärtig zur Titration der Kalkmilch in der täglichen Fabrikscontrole finden. Bei der geringen Zuverlässigkeit des Phenacetolins zur gleichzeitigen Bestimmung von Carbonat neben freier Alkalität darf man aber ja nicht etwa diesen Indicator zur Bestimmung des kohlen sauren Kalkes in der Kalkmilch benutzen wollen. Die Ermittlung des Calciumcarbonates in der Kalkmilch wird vielmehr einzig und allein nur in den bekannten Kohlensäureapparaten durch Gewichtsverlust oder noch besser und einfacher durch Messen der entwickelten Kohlensäure im Lunge'schen Nitrometer zu geschehen haben (siehe Abschnitt „Kalkmilch“ unter „Mörtelindustrie“).

B. Technisch weniger wichtige Indicatoren.

1. Aethylorange. Eigenschaften, Anwendung etc. ähnlich wie von Methylorange. Wird von manchen Chemikern dem letzteren vorgezogen, obwohl für die meisten Augen der Farbenschlag des Methylorange exacter zu beobachten sein wird.

2. Alizarin. Ueberschüssiges Alizarin wird mit einem Tropfen Carbonsäure in Kalilauge kochend gelöst und die Lösung vom Alizarin abfiltrirt. Alkalische Lösungen werden roth, saure gelb gefärbt. Bei Anwendung dieses Indicators übersättigt man am besten mit Säure und titirt mit Alkali zurück.

¹⁾ Da dies durch beständiges Wiederblauwerden der Lackmustinctur — indem sich der letzte Theil der Reaction nur ganz langsam vollzieht — eine etwas langwierige Operation ist, so ist Zusatz eines Ueberschusses von titrirter Säure, Kochen der Flüssigkeit und Zurücktitriren mit Alkali vorzuziehen.

3. Apfelsinentinctur. Dieselbe wurde von Bornträger¹⁾ in die analytische Chemie eingeführt. Bekanntlich werden die meisten Indicatoren bei Gegenwart grösserer Mengen von Ammoniaksalzen unzuverlässig. Bornträger's Indicator hat diese nachtheilige Eigenschaft nicht. Zur Bereitung der Tinctur extrahirt man geschnittene, frische Apfelsinenschalen in der Kälte mit der fünffachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol und schüttelt nach 24 stündigem Stehen zur Entfernung der ätherischen Oele mit einem gleichen Volumen Aether. Die nach Abheben des Aethers unter demselben befindliche gelbe Flüssigkeit ist der Indicator. Derselbe giebt mit Wasser vermischt (auf 100 ccm 1 ccm des Indicators) eine farblose Flüssigkeit, welche durch Alkalien citronengelb gefärbt, durch Säure nicht verändert wird.

4. Benzopurpurin B. Storch²⁾ empfiehlt denselben als brauchbarsten der Tetrazofarbstoffe (der demnach dem Congoroth noch vorzuziehen wäre) und in wässriger Lösung als ein ganz vorzügliches Reagens auf freie Säure, sofern der Salzgehalt der Flüssigkeit kein zu hoher ist. Zur eigentlichen Verwendung als Indicator eignet sich Benzopurpurin B wegen seiner trügerischen Eigenschaften nicht. Dagegen ist nach Storch die mit Säure violett gemachte Benzopurpurinlösung als einer der allerempfindlichsten Indicatoren auf säurebindende (alkalische) Körper anzusehen. Schon die geringsten Spuren von Ammoniak in der Luft verwandeln die blauviolette Farbe des mit dem Farbstoff getränkten Papiere beim Trocknen wieder in roth.

Storch benutzt das Benzopurpurin B zur Bestimmung von Ammoniak neben Pyridin, indem sich bei der Titration mit Salzsäure durch diesen Indicator die Gesamtbasenmenge ergibt. Durch eine zweite Titration mit Lackmus oder Tropäolin 000, auf welche Pyridin nicht einwirkt, findet man das Ammoniak. Die Differenz ergibt das Pyridin. Statt Benzopurpurin lässt sich auch Aethylorange verwenden, was sogar mancherlei Vorzüge bietet. Bei Anwesenheit höherer Pyridinbasen wird die Ammoniaktitrirung unsicher.

5. Blau C₄B von Poirrier. Dieser von Engel und Ville³⁾ zuerst empfohlene Indicator bleibt blau in Gegenwart von Alkalicarbonat und röthet sich durch kaustische Basen, wesshalb er zur Trennung beider wiederholt vorgeschlagen wurde. Man löst zweckmässig 1 Th. des Indicators in 200 ccm Wasser und setzt hiervon auf 100 ccm zu titirender Flüssigkeit etwa 2 Tropfen.

Titirt man nach Göbel⁴⁾ eine Carbonat enthaltende Lösung von

1) Z. anal. Ch. **17**, 459.

2) Ber. chem. Ind. Oesterr. **9**, 95; Z. anal. Ch. **1888**, 42.

3) C. r. **100**, 1073; Bull. soc. chim. **1885**, 17.

4) Chem. Z. **1889**, 696.

kaustischem Alkali kalt mit Phenolphthalein und Salzsäure (oder Schwefelsäure) bis zum Eintritt der Farblosigkeit, setzt dann einen Tropfen Blau-Poirrier hinzu und titrirt kalt weiter bis zum Eintritt der dunkelblauen Färbung von Kupferoxydsalzen, so entspricht die Differenz zwischen farblos und dunkelblau der Hälfte des vorhandenen Alkalicarbonates und diese Differenz, abgezogen von dem Säureverbrauch in der ersten Titration, ergibt die für das kaustische Alkali verbrauchte Menge Säure.

Als Menge der Flüssigkeit, die man titrirt, schreiben Engel und Ville 10 ccm vor. Dieselbe muss so verdünnt sein, dass die zum Titriren benutzte Säure keine locale Kohlensäureentwicklung bewirkt. Um in irgend welcher Substanz die Gesamtkohlensäure zu bestimmen, kann man dieselbe durch eine Säure austreiben und in einem Apparat, wie er zu Ammoniakbestimmungen dient, in überschüssiger Kalilauge auffangen. Durch Zurücktitriren des freien Alkalis findet man die vorhandene Kohlensäure. Ebenso lässt sich mit Hülfe dieses Indicators die freie Kohlensäure neben Bicarbonaten und lassen sich Bicarbonate neben Carbonaten bestimmen durch Zusatz von überschüssiger Kalilauge und Zurücktitriren.

Engel¹⁾ hat dann in weiteren Abhandlungen das Blau-Poirrier noch eingehender besprochen. Der Körper ist eine Säure (ein Rosanilinsulfosäureblau), deren Alkalisalze roth sind. Die Säure ist nur sehr schwach, so dass die Salze schon von solchen Säuren zersetzt werden, welche bei allen anderen Indicatoren keine saure Reaction ergeben. Man kann zur Classificirung der Indicatoren sich merken, dass gegen Methylorange nur relativ starke Säuren, gegen Phenolphthalein schon viel schwächere und gegen das Poirrier'sche Blau C₄B noch schwächere Säuren reagiren. Dieser Indicator dient also ebenso wie Benzopurpurin B als sehr empfindliches Reagens auf Säure.

In Folge des schwachsauren Charakters des Poirrier'schen Blaus werden seine Alkalisalze durch Wasser ziemlich leicht zersetzt. Da nun auch ganz schwache Säuren schon zersetzend auf die rothen Alkalifarbstoffverbindungen wirken, so tritt in zweifacher Hinsicht eine Unsicherheit des Endpunktes ein, wenn der Indicator in verdünnten Lösungen angewendet wird. Dagegen sind die Resultate angeblich ganz scharfe und mit den mit Lackmus oder Methylorange erhaltenen ganz übereinstimmende, wenn man zum Beispiel 10 ccm Normalschwefelsäure mit Normal- oder Halbnormallauge titrirt. Die Schärfe des Farbenumschlages wird noch erhöht, wenn man etwa 20—30 ccm Alkohol zufügt.

Zur richtigen Ausführung der Titrirung einer kohlensäurehaltigen Lösung ist es Bedingung, dass die Flüssigkeit 10—20 ccm beträgt, dass die Gesamttalkalinität etwa der von Normallauge gleichkommt und dass

¹⁾ C. r. **102**, 214 u. 262; Ann. chim. phys. **8**, 564; Z. anal. Ch. **1888**, 38.

die Menge der Carbonate nicht zu gross ist, so dass keine locale Kohlensäureentwicklung stattfindet. Die ungünstige Kritik Lunge's¹⁾ über das Poirrier'sche Blau, mit dessen Hülfe er stets zu niedrige Werthe für das freie Alkali fand, soll sich nach Engel dadurch erklären, dass ersterer nicht den angeführten, früher allerdings noch nicht mitgetheilten Bedingungen entsprechend gearbeitet habe.

Die Empfindlichkeit des Indicators gegen Verdünnungen ist für seine allgemeine Anwendbarkeit ein sehr bedeutendes Hinderniss, dagegen ist derselbe unter Berücksichtigung dieses Umstandes zur Erkennung schwach saurer Eigenschaften recht werthvoll. Bei Phenol, Resorcin, Morphin, Chloral, Blausäure, Glycocoll, Alanin, Taurin liess sich saure Reaction gegen diesen Indicator nachweisen, dagegen erschienen einsäuerige Alkohole und Aldehyde ganz neutral, während mehrsäuerige Alkohole schwach saure Eigenschaften erkennen liessen.

Borax, welches gegen alle anderen Indicatoren alkalisch ist, reagirt gegen Poirrier's Blau sauer und hört die saure Reaction erst bei völliger Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagiren auch einfachsaure phosphorsaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch, gegen Phenolphthalein neutral sind, gegen den neuen Indicator sauer und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure der Farbumschlag ein. Arsensäure verhält sich ganz analog der Phosphorsäure.

6. Blauholzinctur wurde von Pohl²⁾ und von Wildenstein³⁾ empfohlen. Blauholz in massiven gelben Stücken (nicht das im Handel vorkommende gemahlene Product⁴⁾) wird, nachdem die äusseren Schichten abgehobelt sind, mit Weingeist ausgezogen. Nach Rasenack⁵⁾ kocht man zur Bereitung der Tinctur Blauholz mit seinem gleichen Gewichte Wassers aus, filtrirt nach dem Erkalten und setzt zu der Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens an starkem Alkohol, wodurch das Reagens haltbarer wird.

Der Farbstoff wird durch Säuren gelb, durch Alkalien blau, resp. blauschwarz (die erste Spur vorwaltenden Alkalis giebt eine schön hochrothe bis purpurviolette Färbung). Man benutzt die Blauholzinctur zuweilen als Indicator, z. B. bei der Bestimmung der Acidität in Wein und Most (bei genügender Verdünnung auch in Rothwein und dunkeln Bieren), sodann zum Nachweis von Alaun u. dgl. Indessen hat sie den grossen Nachtheil sehr geringer Haltbarkeit, ja sie verändert sich schon beim Erwärmen der zu titirenden Flüssigkeit und giebt alsdann andere Farben-

¹⁾ Ber. 18, 3290.

²⁾ J. pr. Chem. 81, 59.

³⁾ Z. anal. Chem. 2, 9.

⁴⁾ Dasselbe wird beim Vermahlen mit kalkhaltigem Wasser befeuchtet, um die im Handel gewünschte rothe Farbe zu erzielen.

⁵⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ 1887, S. 9.

töne bei der Endreaction. Zusatz von etwas Salzsäure erhöht ihre Haltbarkeit. Der Indicator ist auch bei Lampenlicht gut zu gebrauchen, dagegen nicht anwendbar bei Gegenwart von Spuren von schweren Metalloxyden (Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd etc.) Ueber Hämatoxylinpapier siehe S. 152.

7. Congoroth. Dasselbe entsteht durch die Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf α -Naphtylaminsulfosäure¹⁾. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol; im freien Zustande ist der Farbstoff blau, seine Alkalisalze jedoch sind scharlachroth. Die rothe Lösung des Indicators wird demnach durch Säuren, selbst in geringer Menge, blau gefärbt, durch Zusatz von Alkali wird die blaue Farbe wieder in Roth umgewandelt. Durch freie Kohlensäure färbt es sich rasch blauviolett. Alaun ist ohne Wirkung auf die Farbe des Congorothes. Diese Eigenschaft benutzt Herzberg²⁾ zur Prüfung des Papieres auf freie Säure.

Nach v. Höslin³⁾ ist Congoroth als Reagens auf freie Säure sehr geeignet, da dasselbe durch saure Salze nicht verändert werde, durch freie Säuren dagegen selbst bei einem Gehalte von 0,002 Proc. noch aus Roth in Blau umschlage. Williams und Smith⁴⁾ empfehlen das Congoroth zum Nachweis freier Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde, da diese allein keine Bläuung bewirkt.

Julius⁵⁾ benutzt die Lösung von Congoroth als Indicator für die Titration von Anilin und Toluidin in Abwässern und sogenannten Echappés der Anilinfarbenfabrikation. Man verdünnt mit Wasser bis zur vollständigen Lösung, setzt etwas alkoholische Congolösung und so lange titrirte Salzsäure oder Schwefelsäure zu, bis die rothe Farbe in ein stark blaustichiges Violett übergegangen ist. (Ein weiterer geringer Säurezusatz bedingt alsdann keine Aenderung des Farbtones, vielmehr tritt erst bei bedeutendem Säureüberschusse Umwandlung in reines Blau ein.)

Nach Thomson⁶⁾ ist indessen Congoroth ein Indicator von nur zweifelhaftem Werthe, da ihm namentlich die Empfindlichkeit des Farbenüberganges mangle, da Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate aller Alkalien) die Undeutlichkeit des Endpunktes erhöhen und da es selbst zur Auffindung freier Säure, wofür es in erster Linie bekanntlich empfohlen wird, weniger empfindlich sei als alle anderen zu gleichem Zwecke hervorragend geeigneten Indicatoren.

¹⁾ Witt, Ber. **19**, 1719.

²⁾ Mitth. kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin **1885**, 107. Vergl. auch Herzberg's Abschnitt in diesem Werke über Papier, S. 504.

³⁾ Münchener med. Wochenschr. **1886**, No. 6; Med. Centr.-Bl. **24**, 302; Chem. C.-Bl. **17**, 436.

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. **5**, 73.

⁵⁾ Chem. Ind. **1886**, 109.

⁶⁾ J. Soc. Chem. Ind. **6**, 175.

Von Schulz¹⁾ und von Brücke²⁾ ist das Congoroth als Reagens auf freie Säure, resp. auf Mineralsäuren neben organischen Säuren empfohlen worden und hatte letzterer aus dem Verhalten dieses Indicators dem Harn gegenüber geschlossen, dass derselbe keine freie Säure, auch keine freie Kohlensäure enthalte. Zu anderen Resultaten gelangte aber Wurster³⁾, welcher fand, dass die Anwendung des Congoroths als Reagens auf freie Säure in der physiologischen Chemie überhaupt nur mit äusserster Vorsicht zu gebrauchen ist. Congoroth wird durch freie Kohlensäure allerdings rasch blauviolett gefärbt. Setzt man aber demselben einen Tropfen Ammoniak hinzu, so kann man stunden- und tagelang Kohlensäure durch die Flüssigkeit hindurchleiten, ohne dass die orangerothe Farbe des Congoroths verändert wird. Die geringste Spur Ammoniak (welches in der Thierchemie kaum auszuschliessen ist) genügt, um den Indicator gegen Kohlensäure durchaus unempfindlich zu machen. Ebenso unempfindlich wird das Congoroth durch Ammoniaksalze auch gegen organische Säuren (besonders Essigsäure).

Ueber Congopapier siehe S. 151.

8. Curcumin W. Ein von Storch⁴⁾ neuerdings empfohlener Stilbenfarbstoff, der in Wasser mit grünlich-gelber Farbe löslich ist und durch die geringste Menge von Alkali in Nelkenroth umschlägt. Der Uebergang soll empfindlicher sein als bei Phenolphthaleïn. Ein Salzgehalt der Lösung soll die Schärfe des Farbumschlages nur noch erhöhen und der Indicator soll auch bei Gegenwart von Ammoniak anwendbar sein. Dagegen ist er wie Phenolphthaleïn gegen Kohlensäure empfindlich.

Da Phenolphthaleïn und Curcuma für Ammoniaktitrationen nicht zu gebrauchen sind, so fehlt es bis jetzt überhaupt noch an einem Indicator der Gruppe II der S. 108 mitgetheilten Tabelle für Ammon und würde eventuell das Curcumin W bestimmt sein, diese Lücke auszufüllen.

9. Flavescin. Bei Versuchen mit käuflichem Weingeist beobachtete Lux⁵⁾ öfters, dass derselbe auf Zusatz von Alkalien eine starke Gelbfärbung annahm, welche auf wechselweisen Zusatz von Säure und Alkali beliebig oft zum Verschwinden und wieder zum Vorschein gebracht werden konnte. Als Ursache dieser Reaction fand Lux einen Gehalt des Weingeistes an Extractivstoffen, aufgenommen aus dem (auf der Innenseite bekanntlich oberflächlich gedörrten resp. verkohlten) Eichenholze der Spritfässer, und stellte den die Farbenänderung bewirkenden Farbstoff durch

1) Centralbl. med. Wissensch. 1886, 449.

2) Monatsh. f. Chem. 8, 95.

3) Centralbl. Phys. 1887, 240 durch Chem. Z. Rep.

4) Ber. chem. Ind. Oest. 9, 95; Z. anal. Ch. 1888, 43 u. 60.

5) Z. anal. Ch. 1880, 457.

eine Art Destillation von Eichenholzschnitzeln bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter Durchsaugen von mit Wasserdämpfen gesättigter Luft und nachfolgende Reinigung resp. Trennung der Destillationsproducte dar. Man erhält so den Indicator als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche man der Haltbarkeit wegen zweckmässig mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt und in geschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Werden wenige Tropfen dieser Lösung zu 50—100 ccm Wasser oder Alkohol gegeben und etwas Alkali zugefügt, so wird die Flüssigkeit intensiv und rein gelb gefärbt. Dieser Eigenschaft verdankt der Indicator seinen Namen (von *flavesco*, ich werde gelb).

Das Flavescin bildet, bei 40—50° getrocknet, eine zähe, durchsichtige, schwach bräunlich gefärbte Masse, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst; diese Lösungen sind schon bei mässig starker Verdünnung nahezu farblos.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet es intensiv gelb gefärbte Verbindungen, welche in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist leicht löslich sind und schon in sehr geringer Menge diesen Flüssigkeiten eine starke Gelbfärbung ertheilen, welche auch bei künstlicher Beleuchtung deutlich erkennbar ist.

Die kohlensauen Alkalien werden von dem Flavescin in Flavescinverbindungen und doppeltkohlensaure Salze zerlegt; es tritt desshalb auch auf Zusatz von kohlensauen Alkalien zu Flavescinlösungen Gelbfärbung ein. Dagegen werden die doppeltkohlensauen Salze der Alkalien von Flavescin nicht zerlegt, vielmehr die Verbindungen von Flavescin mit Alkalien umgekehrt durch überschüssige Kohlensäure in doppeltkohlensaure Salze und Flavescin umgesetzt; es tritt desshalb auf Zusatz von Kohlensäure zu durch Alkalien gelb gefärbter Flavescinlösung Entfärbung ein. Diese Umsetzungen des Flavescin mit kohlensauen Alkalien und der Flavescinverbindungen mit Kohlensäure gehen in rein wässriger Lösung etwas langsam, rascher dagegen in weingeisthaltiger Lösung und fast momentan in reinem Alkohol vor sich.

Wohl von den meisten anorganischen und organischen Säuren, sicher aber von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, den Fett- und Harzsäuren werden die Flavescinverbindungen zerlegt und daher die durch solche gelb gefärbte Flüssigkeit entfärbt.

Der directe Uebergang von Farblos in Gelb und umgekehrt (keine Zwischenfarben) und die hieraus resultirende Möglichkeit, auch bei künstlichem Lichte leicht und sicher titriren zu können, sind Vorzüge des Flavescins. Man titriert mit diesem Indicator stets auf Gelb, man wendet also bei alkalimetrischen Bestimmungen einen Ueberschuss titrirter Säure an, den man mit titrirtem Alkali bis zur eintretenden Gelbfärbung (deren

allmähliches Herannahen leichter zu erkennen ist als das plötzliche und unvermittelte Farbloswerden) wegnimmt.

Um Aetzalkali neben Alkalicarbonat zu bestimmen, fügt man in der Kälte und unter sanftem Rühren zur genügend verdünnten, mit Flavescin versetzten Lösung überschüssige titrirte Säure bis zum Farbloswerden und titirt mit Alkali auf Gelb zurück, wodurch man Aetzalkali + der Hälfte des als Carbonat vorhandenen Alkalis findet. Alsdann versetzt man weiter mit überschüssiger titrirter Säure, kocht die Kohlensäure aus und titirt mit Alkali bis zur gelben Färbung zurück. Im letzteren Falle ergiebt sich die Hälfte des vorhandenen Carbonates und hieraus und aus der ersten Titration in bekannter Weise das freie Alkali.

Hat man mittelst Flavescins Carbonat neben Bicarbonat zu bestimmen, so fügt man Säure im Ueberschusse bis zur Farblosigkeit hinzu und titirt mit Alkali auf Gelb zurück, es ist jetzt gerade die Hälfte des Carbonates unter Bildung von Bicarbonat aus der anderen Hälfte neutralisirt. Wird nun weiter Säure zugesetzt und die Kohlensäure durch Kochen vertrieben, so wird das ursprünglich vorhandene und das aus dem Monocarbonat entstandene Bicarbonat zersetzt und der Ueberschuss von Säure kann mit Alkali zurückgemessen werden.

Lux hat zum Unterschiede von Warder¹⁾, der fast gleichzeitig, aber später als Lux sich mit der Bestimmung von Alkalicarbonat neben freiem Alkali befasste, auch die Bestimmung von Carbonat neben Bicarbonat mittelst seines Indicators ausgeführt.

10. Fluoresceïn. Ziegelrother, von Krüger²⁾ empfohlener Farbstoff, welcher sich in verdünntem Ammoniak zu einer im durchfallenden Lichte röthlichen, im reflectirten Lichte grün fluorescirenden Flüssigkeit löst.

Man wendet das Fluoresceïn zuweilen bei Flüssigkeiten an, deren Färbung den Gebrauch sonstiger Indicatoren erschwert oder unmöglich macht. Man löst einige Körnchen des Farbstoffes in etwas Alkohol und verdünnt stark mit Wasser. Die zu prüfende, mehr oder weniger stark gefärbte Flüssigkeit (wie Gaswasser u. dgl.) wird stark in einem Becherglase (mit etwa 2 l Wasser) verdünnt und in die so erhaltene helle Flüssigkeit so lange von dem Indicator zugesetzt, bis die grüne Fluorescenz deutlich sichtbar ist. Nun setzt man titrirte Säure hinzu, bis beim Herabsehen in das Becherglas von oben die grüne Fluorescenz verschwindet und einer gelblichen Färbung der Flüssigkeit Platz macht.

11. Galleïn. Ein von Déchan³⁾ empfohlener, blassbrauner, aus Pyrogallol-Phtaleïn bestehender Farbstoff, welcher durch fixe Alkalien,

1) Am. chem. Journ. 1881, 55; Chem. N. 43, 228.

2) Ber. 1876, 1572.

3) Pharm. J. and Trans. 1885, 849; Chem. Z. 1885, 715.

Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser in Bläulichroth, durch Carbonate in Rosenroth und durch Bicarbonate noch in ein schwaches Rosenroth verwandelt wird. Man verwendet eine alkoholische Lösung des Indicators.

Selbst gegen Phenolphtaleïn neutrale Salze, wie Chlorammonium, essigsäures Ammon, essigsäures, citronensaures, weinsaures Kali, kohlen-saure Magnesia etc., zeigen mit Galleïn durch minimale Spuren von freiem oder kohlen-saurem Alkali verursachte alkalische Reaction. Auch Morphin, Brucin und Strychnin bewirken Röthung.

Galleïn ist unempfindlich gegen Kohlensäure, hat nach Déchan vor Phenolphtaleïn den Vorzug, auch bei Ammoniak-Bestimmungen und vor Methylorange den Vortheil, auch zur Titration organischer Säuren benutzt werden zu können. Die Empfindlichkeit des Galleïns soll grösser sein als die des Methylorange und Phenolphtaleïns.

Durch die praktische Erfahrung wurde bis jetzt dieses grosse, von Déchan dem neuen Indicator gespendete Lob im Allgemeinen nicht bestätigt.

12. Hämatoxylin (siehe auch S. 138 Blauholzinctur). Der Farbstoff gebende Körper des Blauholzes wird aus mit Sand verriebenem Blauholzextract durch wiederholte Extraction mit wasserhaltigem Aether, Krystallisirenlassen der verdunsteten ätherischen Lösung und wiederholtes Umkrystallisiren hergestellt. Weisse bis gelbliche Krystallnadeln, bei 100 bis 120° (je nach dem Wassergehalt, welcher wechselnd ist, da das Präparat leicht verwittert) schmelzend. In Wasser, Alkohol und Aether leicht und vollständig löslich (Trommsdorff).

13. Indigblauschwefelsäure. Man neutralisirt die Lösung des gewöhnlichen Indigos in rauchender Schwefelsäure mit kohlen-saurem Kalk, verdünnt mit 10 Volumen Wasser und filtrirt. Die so erhaltene, blaue Lösung wird durch kohlen-saure Alkalien nicht verändert, während Kali- oder Natronlauge dieselbe gelb färben. Zur Bestimmung von freiem Alkali neben Carbonat setzt man der betreffenden Lösung 1—2 Tropfen der Indicatorlösung zu und lässt titrirte Säure zufließen. Ist das freie Alkali fast ganz neutralisirt, so tritt zunächst eine grüne Färbung auf, die dann in ein reines Blau umschlägt. Wenn man in weissem Gefäss, resp. auf weisser Unterlage titrirt, so ist der Endpunkt nach Engel und Ville¹⁾, welche diesen Indicator empfehlen, ganz deutlich zu erkennen. Lunge²⁾ erhielt dagegen keine genauen Resultate.

14. Lehmann-Petri'scher Farbstoff³⁾. Die genannten beiden Chemiker empfehlen den durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf

1) C. r. **100**, 1073.

2) Ber. **18**, 3290.

3) Arch. Pharm. **23**, 243; Z. anal. Chem. **1888**, 44.

Phenol erhaltenen, im Verhalten dem Lackmus sehr ähnlichen Farbstoff, welcher empfindlicher als Phenolphthaleïn sein soll. Er ist gut zu verwenden bei Alkalien, alkalischen Erden, Mineralsäuren, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Gegen Kohlensäure ist er ähnlich wie Lackmus empfindlich. Für Ammoniak ist er nicht so gut zu gebrauchen als Lackmus. Er wird durch Säuren roth, durch Alkali wieder blau.

Zu seiner Darstellung werden 5 ccm Phenol unter Abkühlung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt und dieser Mischung werden 20 ccm Nitrosylschwefelsäure (durch Lösen von 5 g salpêtresäurem Kali in 100 g kalter concentrirter Schwefelsäure erhalten) tropfenweise hinzugefügt. Sodann erhitzt man die Farblösung im Wasserbade auf etwa 80° so lange, bis die Schmelze dunkelblauviolett geworden ist und eine herausgenommene Probe, mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Durchsichtigkeit gemischt, nicht mehr das für die Lösung des Liebermann'schen Farbstoffes¹⁾ in Schwefelsäure charakteristische Absorptionsspectrum liefert, sondern unter Umschlagen der Farbe in reines Blau bei geeigneter Verdünnung ein deutliches Absorptionsband von B $\frac{1}{2}$ C bis D $\frac{1}{3}$ E zeigt. Nun giesst man das Schwefelsäuregemisch in etwa 2 Liter kaltes Wasser. Der Farbstoff scheidet sich als dunkelvioletter, amorpher Körper aus. Man filtrirt, wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction aus und trocknet bei 100°. Durch Auflösen in Aether und Abdestilliren des letzteren erhält man den Farbstoff rein und als Indicator geeignet.

Er löst sich leicht in Aceton, Aether, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol mit gelber Farbe, weniger leicht löst er sich in Chloroform, noch schwerer in Benzol und Toluol, gar nicht in Petroleumäther.

15. Mesitylenchinon. Lange, rothe Nadeln, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwieriger löslich. Die gelbe Lösung wird durch Alkali oder alkalisch reagirende Körper tief violettroth gefärbt.

16. α -Naphtholbenzeïn. Ein von Zaloziecki²⁾ empfohlener Indicator, der in seinem ganzen chemischen Verhalten an Phenolphthaleïn erinnert, mit der Ausnahme, dass beim Zusatz von Säure zu einem Carbonat der Farbenumschlag bereits eintritt, ehe das saure Salz gebildet ist.

Zu seiner Darstellung werden 2 Molecüle α -Naphthol und 1 Molecül Benzotrichlorid in einem Kolben mit einer entsprechenden Menge Benzol verdünnt, wodurch die Heftigkeit der Reaction, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, stark gemildert wird und man eine grössere Ausbeute eines bedeutend reineren Körpers bekommt, als ohne Anwendung von Benzol. Nach 24 stündigem Stehenlassen wird die Reaction durch Erwärmen auf 30—40° beendet und Benzol und überschüssiges Benzo-

¹⁾ Ber. 7, 1098.

²⁾ Chem. Z. 15, 444.

trichlorid mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die Reinigung der Farbstoffmasse geschieht durch Lösen in verdünnter Natronlauge und fractionirtes Fällen mit Salzsäure. Dies wird öfters wiederholt und schliesslich der Farbstoff mit Wasser vollständig ausgewaschen.

Er stellt in diesem Zustande ein rothbraunes Pulver dar. Spuren von Alkalien lösen ihn mit intensiv grüner Farbe, welche durch verdünnte Säure in Rothgelb übergeht. Diese Wirkung übt auch Kohlensäure aus, gegen welche der Indicator äusserst empfindlich ist. Ein mit diesem Indicator grün gefärbter Wollstreifen wird schon beim Liegen an der Luft oder beim Ausspülen mit Brunnenwasser orange.

Man verwendet den Indicator zweckmässig in 1 proc. alkoholischer Lösung. Nach dem Verf. bietet α -Naphtolbenzeïn wegen der im Vergleiche zu den bisher üblichen Indicatoren abweichenden Farbentöne vielleicht für Manche Vortheile, deren Augen für diesen Farbenumschlag besonders empfindlich sind.

17. Nitrophenol. Von Langbeck¹⁾ empfohlen, bewirkt in alkalischen Flüssigkeiten deutliche Gelbfärbung. (Empfindlichkeit angeblich 1 : 100000.) Ist nur in farblosen oder sehr schwach gefärbten Flüssigkeiten anwendbar.

18. Ein Polysulfid-Indicator wurde in neuester Zeit von Bolton²⁾ empfohlen. Der Indicator bildet eine concentrirte Auflösung von Schwefelblumen in einem Alkalisulfid. Die Lösung muss concentrirt sein, um keine zu grosse Menge dieser alkalischen Flüssigkeit dem zu titirenden Alkali zuzusetzen und doch eine möglichst grosse Menge gelösten Schwefels in die Lösung zu bringen. Für 250 ccm der zu titirenden Flüssigkeit genügt es schon, wenn man einen Glasstab mit dem Indicator befeuchtet und diesen in die Lösung bringt. Der durch den alkalischen Indicator grösser gewordene Alkaligehalt lässt sich bei Betriebsanalysen vollkommen vernachlässigen; bei wissenschaftlich genauen Analysen kann man von dem Indicator aus einer Tropfflasche jedesmal einen Tropfen zusetzen und den in diesem Tropfen vorhandenen Alkaligehalt besonders ermitteln. Man erhitzt die mit dem Indicator versetzte Flüssigkeit zweckmässig in einem Erlenmeyer'schen Kolben zum Sieden und lässt die Säure unter starkem Schwenken der Titirgefässe hinzufliessen. So lange die Lösung noch alkalisch ist, löst sich der sich etwa ausscheidende Schwefel beim Umrühren oder Umschwenken sofort wieder auf; beim geringsten Ueberschuss an Säure jedoch scheidet sich der Schwefel sogleich aus und die Flüssigkeit wird milchig trübe.

Dieser natürlich nur auf das Titriren alkalischer Flüssigkeiten beschränkte

¹⁾ Chem. N. **43**, 161; Z. anal. Chem. **1882**, 100.

²⁾ Z. angew. Chem. **1891**, 492.

Polysulfid-Indicator ist hauptsächlich für die in den Händen der Titrirungen liegende tägliche titrimetrische Betriebscontrole bestimmt.

19. Tropäolin 00. Nebst dem Tropäolin 000 von Witt entdeckt und von v. Miller¹⁾ empfohlen. Man stellt sich eine Lösung von 0,5 g des Indicators pro 1 Liter Wasser oder eine kalt gesättigte alkoholische Lösung desselben her und fügt zu 50 ccm Wasser 2 ccm der wässerigen oder einige Tropfen der alkoholischen Tropäolinlösung. Die hierdurch entstehende hellgelbe Flüssigkeit färbt sich durch verdünnte Mineralsäure (auch Oxalsäure und einige andere organische Säuren) gelbroth und bei grösserem Säureüberschuss roth. Durch Alkali geht die rothe Farbe wieder in Gelb über. Freie Kohlensäure und saure kohlen saure Salze sind ohne Einwirkung.

Dieser in seinen Eigenschaften dem Methylorange ähnliche Indicator wird nicht selten unter dem Namen des letzteren in den Handel gebracht.

20. Tropäolin 000 wird umgekehrt durch Alkalien roth. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wässerige Lösung und setzt hiervon einen Tropfen der zu titirenden sauren Flüssigkeit hinzu, wodurch eine kaum merkliche Gelbfärbung eintritt, welche durch freies Alkali deutlich und scharf in Roth umschlägt. Ammonsalze stören nicht, wohl aber Kohlensäure.

C. Technisch-wichtige Indicatoren-Papiere.

1. Lackmuspapier. Zur Bereitung desselben im Grossen für die täglichen Betriebsanalysen benutzt man die nach S. 113 hergestellte Lackmustinctur. Wesentlich ist ausser der Anwendung dieser durch Schwefelsäurezusatz empfindlich gemachten Tinctur die Wahl eines geeigneten Papiere. Filtrirpapier oder sonstiges „fliessendes“ Papier darf für Lackmuspapier, das den höchsten Grad der Empfindlichkeit besitzen soll, nicht benutzt werden. Am geeignetsten ist weisses, gutes Briefpapier. Man legt dasselbe in Form halber Bogen in die in einer Porzellanschale befindliche Tinctur, wobei man durch Umwenden der Bogen Sorge trägt, dass beide Seiten des Papiere gleichmässig mit dem Farbstoffe durchtränkt werden. Alsdann nimmt man die Bogen nach einiger Zeit heraus, lässt sie abtropfen und hängt das Papier auf in einem von chemischen Einwirkungen (Ammoniak u. s. w.!) vollkommen freien Zimmer gespannte Bindfäden zum Trocknen.

Man erhält auf diese Weise ein äusserst empfindliches neutrales Lackmuspapier, welches ebenso gut zur Prüfung auf Säuren als auf Basen geeignet ist und welches man in Form der halben Briefbogen in geeigneten, dicht verschlossenen Couverts aufhebt. Für den Gebrauch schneidet man

¹⁾ Ber. **11**, 460; Z. anal. Chem. **17**, 474.

es in passende Streifen, welche man in absolut dicht schliessenden kleinen hölzernen Schiebkästchen aufbewahren muss. Diese Vorsicht ist in Fabriken mit ihrem stets vorhandenen feinen Staub oder mit den in der Luft in geringen Mengen befindlichen alkalischen oder sauren Gasen ganz unerlässlich, andernfalls würde sich das Papier in sehr kurzer Zeit roth oder blau färben, resp. mit sehr fein zertheiltem, chemisch meist nicht indifferentem Staub bedecken, welcher seine störende Wirkung beim Benetzen des Papieres mit Flüssigkeit äussert.

Betont sei hier nochmals, dass nur ein auf diese Weise, d. h. mit empfindlicher Tinctur und tadellosem Papier bereitetes Lackmuspapier wirklich empfindlich ist. Die aus der Tinctur feucht herausgezogenen Briefbogen müssen eher roth, als violett gefärbt erscheinen. Sie nehmen beim Trocknen trotzdem die gewünschte hellröthliche, fast fleischfarbene Nüance mit vorwaltendem röthlichen Farbenton an, während im feuchten Zustande violettes Papier beim Trocknen viel zu blau wird. Man überzeugt sich durch vorheriges Probetrocknen eines Bogens von der richtigen Beschaffenheit der Lackmuspapier.

Wie schon gesagt, macht derartig hergestelltes neutrales Lackmuspapier die gesonderte Anwendung von blauem und rothem Lackmuspapier ganz überflüssig, da es ebenso gut für beide Zwecke zu gebrauchen ist bei ausserordentlicher Empfindlichkeit in beiden Fällen. Wer etwa den Gebrauch von Briefpapier statt Filtrirpapier als Luxus betrachten sollte, wird eines Besseren belehrt sein, wenn er ein einziges Mal beide Art Papiere mit einander hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit verglichen hat. Beim Aufstreichen einer zu prüfenden Flüssigkeit mit einem gewöhnlichen Glasstabe entsteht auf Lackmus-Filtrirpapier ein etwa 15 mm breites Band durch Ausfliessen der aufgestrichenen Flüssigkeit, während auf Lackmus-Briefpapier in demselben Falle nur ein etwa 3 mm breiter, nicht ausfliessender Streifen sich bildet, die Reaction bleibt also auf den fünften Theil des Flächenraumes beschränkt und muss deshalb auch viel schärfer sichtbar sein. Zugleich aber kann man schmälere Papierstreifen anwenden und wird überhaupt der Verbrauch an denselben wesentlich beschränkt sein, da man weit weniger in Zweifel über eine statthabende (schwach saure oder schwach alkalische) Reaction geräth als bei Anwendung von mit Lackmus getränktem Filtrirpapier.

2. Curcumapapier. Der gepulverte Farbstoff der Wurzel wird mit kaltem Weingeist ausgezogen und die erhaltene Tinctur in einen flachen Teller gegossen. Man schneidet nun vollkommen weisses, nicht zu dünnes Filtrirpapier von lockerer Consistenz in schmale Streifen, zieht letztere durch die Lösung, lässt abtropfen und in einem dunklen Zimmer auf gespannten Bindfäden trocknen. Man bewahrt die trockenen gelben Streifen vor Licht geschützt auf.

Da die Curcumawurzel zwei gelbe Farbstoffe, einen in Wasser löslichen, gegen Alkalien unempfindlichen und einen in Weingeist löslichen, sehr empfindlichen enthält, so wird das Curcumapapier weit empfindlicher, wenn man die in viel Wasser eingeweichten Wurzelknollen so lange mit Wasser auszieht, als dieses noch gefärbt wird, alsdann (möglichst bei Abschluss directen Sonnenlichtes) trocknet und nun mit Weingeist extrahirt.

Curcumapapier wird ausser den bekannten qualitativen Prüfungen auf die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden sowie auf Borsäure namentlich bei der titrimetrischen Luftanalyse nach Pettenkofer zum Constatiren des Verschwindens der alkalischen Reaction angewendet. Zur eigentlichen Alkalimetrie eignet es sich nicht, da seine Farbenübergänge (durch Alkali braungelb, durch Säuren lichtgelb) nicht scharf genug sind.

Thomson¹⁾ benutzt ausser dem gewöhnlichen gelben Curcumapapier ein rothbraunes, das durch Tränken von Filtrirpapier mit einer durch Natronlauge alkalisch gemachten, alkoholischen Curcumalösung hergestellt wird. Dies Papier sieht nach dem Trocknen lichtrothbraun aus und wird durch Befeuchten mit reinem Wasser oder einer neutralen oder alkalischen Lösung intensiver gefärbt. (Diese Steigerung der Farbenintensität ist ebenso charakteristisch wie ein Farbenumschlag sein würde.) Taucht man es zum Theil in eine sehr verdünnte Säure, so erscheint der eingetauchte Theil gelb, darüber befindet sich ein durch aufgesogenes Wasser dunkler gefärbter Streifen. Besonders geeignet ist dies braunrothe Curcumapapier zur Prüfung von Alkohol auf einen schwachen Säuregehalt.

Das gelbe Curcumapapier erweist sich nach Thomson (l. c.) bei der Titrirung der organischen Säuren (Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure) mit fixen Alkalien als sehr werthvoll und übertrifft in dieser Beziehung gemeinschaftlich mit Phenolphthaleïn alle anderen Indicatoren. Liegen dunkel gefärbte Lösungen dieser organischen Säuren vor, so lässt sich Curcumapapier überhaupt nur allein verwenden.

Zur Titrirung freier Fettsäuren (im engeren Sinne) respective zur Ermittlung der Verseifungszahl von Oelen u. s. w. eignet sich das Curcumapapier nicht, da sowohl die Endreaction nicht ganz scharf ist, als auch die Seifen gegen Curcuma deutlich alkalisch reagiren. Dies kann also hierbei das Phenolphthaleïn nicht ersetzen.

Bei der Titrirung von Alkalicarbonaten, Alkalisulfiden, Sulfiten und Phosphaten der Alkalimetalle verhält sich Curcumapapier gerade so wie Phenolphthaleïn (S. 126), zeigt aber im Gegensatze zu diesem hierbei durchaus unsichere Endreactionen.

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 6, 175; Z. anal. Chem. 1888, 54.

Gleich dem Phenolphthaleïn ist Curcumapapier ungeeignet zur Bestimmung von Ammoniak (nur etwa 97 Proc. werden gefunden), von kiesel-saurem Natron und von Borax (von ersterem lassen sich etwa 90 Proc., von letzterem etwa 50 Proc. des gesammten Natrons mit Curcuma ermitteln).

3. Lackmoidpapier. Dasselbe wurde als blaues und rothes Papier von Thomson¹⁾ und Förster²⁾ empfohlen. Letzterer setzt zur Herstellung von blauem Lackmoidpapier zu einer alkoholischen Lösung von reinem Lackmoid soviel verdünnte Schwefelsäure, bis weisses Filtrirpapier hierdurch nicht mehr blau, sondern roth gefärbt wird. Hat man nicht zuviel Säure zugesetzt, so wird das Papier beim Trocknen blau. Die Concentration der Farbstofflösung wählt man so, dass damit getränktes Filtrirpapier nach dem Trocknen eine vergissmeinnichtblaue Farbe besitzt.

Um rothes Lackmoidpapier herzustellen, tränkt man zweckmässig das zu färbende Filtrirpapier vorher mit sehr verdünnter Schwefelsäure und trocknet es vor seiner Verwendung, da unpräparirtes Papier sich sehr hartnäckig gegen die Beibehaltung der rothen Farbe beim Trocknen zeigt. Die Farbstofflösung macht man so stark sauer, dass damit probeweise gefärbtes Filtrirpapier nach mehrstündigem Trocknen rosenroth erscheint, ohne jedoch diejenige Grenze zu überschreiten, welche einzuhalten ist, um die Empfindlichkeit des Papiers nicht zu beeinträchtigen.

Die Neigung des rothen Lackmoidpapiers, wenn richtig hergestellt, die blaue Farbe wieder anzunehmen, ist ausserordentlich gross. Deutlich roth gefärbtes Lackmoidpapier wird beim offenen Liegen an der Luft leicht wieder blau, so dass es in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt werden muss. Auch durch die Feuchtigkeit der Hand wird es gebläut, während blaues Lackmuspapier dadurch geröthet wird. Die Färbekraft des reinen Lackmoids in Bezug auf Filtrirpapier ist etwa viermal so gross als diejenige des reinen Lackmusfarbstoffes.

Blaues Lackmoidpapier besitzt gegenüber dem blauen Lackmuspapier den Vorzug, auch bei Gas- und Lampenlicht eine rein blaue Färbung zu haben, während letzteres violett erscheint. Der Lackmoidfarbstoff haftet im Gegensatze zu Lackmus sehr fest an dem Papier.

Blaues gewöhnliches und mit reinem Farbstoff hergestelltes Lackmuspapier steht dem blauen Lackmoidpapier an Empfindlichkeit wenig nach; dagegen wird rothes Lackmuspapier von rothem Lackmoidpapier an Empfindlichkeit bei Weitem übertroffen. Zwar wird die Rothfärbung bei blauem Lackmoidpapier schon durch geringere Mengen von Säure bewirkt,

¹⁾ Chem. News 52, 18.

²⁾ Z. angew. Chem. 1890, 165.

dieselbe ist aber bei Lackmuspapier schöner und heller, während bei rothem Lackmoidpapier nicht nur der Umschlag schärfer, sondern auch die Blaufärbung schöner ist. Dieser Umstand erklärt sich aus dem Bestreben des Lackmusfarbstoffes, sich zu röthen, sowie des Lackmoids, sich zu bläuen.

Förster (l. c.) schlägt vor, zur Ermittlung der Natur von sehr schwachen Reactionen in Flüssigkeiten mit reinem Farbstoff gefärbtes blaues Lackmuspapier und rothes Lackmoidpapier zu benutzen. Kommt es aber nicht sowohl auf die Schnelligkeit als die Sicherheit der Ermittlung der Reaction an, so ist unter allen Umständen Lackmoidpapier vorzuziehen, da es den Farbstoff bei längerer Berührung mit Wasser nicht so leicht loslässt wie Lackmuspapier.

Die schon erwähnte Eigenschaft des Lackmoides, fest auf dem Papier zu haften, ist namentlich bei der Titrirung stark gefärbter Flüssigkeiten von Werth. Zum Titriren in der Kälte ist das Lackmoidpapier sehr geeignet; das rothe zeigt, selbst wenn die Flüssigkeit am Ende des Titirens ganz mit Kohlensäure gesättigt ist, noch die letzten Spuren des Alkalis an, während das blaue Papier, so lange noch etwas Alkali vorhanden ist, durch die freie Kohlensäure nur ganz schwach geröthet wird, und auch diese Färbung verschwindet schon innerhalb einiger Secunden, wenn man das Papier der Luft aussetzt. Man erhält auf diese Art ganz scharfe Resultate.

Schwefel-Natrium, -Kalium und -Ammonium lassen sich mit Lackmoidpapier ganz scharf titriren, während Lackmoidlösung durch den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff entfärbt wird (S. 131).

Die Prüfung auf neutrales Chromat sowie auf freie Chromsäure in Bichromaten mittelst Lackmoidpapieres (Lackmuspapier ist hierzu nicht geeignet) wurde bereits S. 131 besprochen.

Mit Lackmoidpapier (nicht aber mit Lackmoidtinctur) kann man Alkalisulfite (am besten ist hierzu bekanntlich Methylorange!) titriren. Ebenso lassen sich Alkalicarbonate zwar mit Lackmoidpapier, nicht aber mit Lackmoidtinctur titriren. Auch hier ist selbstverständlich Methylorange der richtige Indicator.

Es wurde ferner bereits S. 131 bemerkt, dass Lackmoidpapier sich gut (eher noch besser als die Tinctur) zur Bestimmung der Basis in den Boraten der Alkalien und alkalischen Erden und in den Alkalisilicaten eignet. Endlich lässt sich auch in arsenigsäuren Alkalien die ganze Menge des vorhandenen Alkalis mit Lackmoidpapier (ebenso wie mit Tinctur) sehr scharf titriren, da arsenige Säure neutral auf Lackmoid reagirt.

D. Technisch weniger wichtige Indicatoren-Papiere.

In diesen Abschnitt seien auch der Einfachheit halber einige Papiere gereiht, die zwar nicht „Indicatoren-Papiere“ im strengen Sinne des Wortes (d. h. für titrimetrische Bestimmungen), sondern Reagenspapiere für qualitative Prüfungen auf das Vorhandensein gewisser Stoffe sind.

1. Alkannapapier. Man bereitet sich einen Extract der Alkannawurzel mit absolutem Alkohol und trinkt in der rothen, mässig concentrirten Lösung Streifen schwedischen Filtrirpapieres, welche man in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahren muss. Durch geringe Spuren von Ammoniak wird das Papier grün gefärbt.

2. Benzopurpurinpapier. Die mit Säure violett gemachte Lösung von Benzopurpurin *B* (S. 136) giebt ein ausserordentlich empfindliches Reagenspapier auf freies Ammoniak. Schon die geringsten Spuren des letzteren in der Luft verwandeln die blauviolette Farbe des Papieres beim Trocknen wieder in Roth.

3. Bleipapier wird in allgemeiner bekannter Weise mittelst einer 10proc. Lösung von Bleiacetat an absolut schwefelwasserstofffreiem Orte hergestellt und aufbewahrt.

4. Böttger's Reagenspapier wird durch Tränken von Streifen weissen Filtrirpapieres mit einer neutralen Goldchloridlösung erhalten. Färbt sich durch Ozon violett.

5. Congopapier. (Vgl. Congoroth S. 139.) Man wendet rothes und blaues Congopapier an. Zur Bereitung des ersteren färbt man in eine kochende, stark verdünnte Lösung des Congoroths eingetragene Papierstreifen darin aus. Auf gleiche Weise stellt man sich das blaue Papier her. Letzteres ist empfindlicher als das rothe, zeigt aber Neigung, roth zu werden.

Das blaue Congopapier wird geröthet durch Anilin und Alkaloide. Das rothe Papier dient nach Herzberg, wie schon S. 139 erwähnt, zur Prüfung des Papieres auf freie Säure.

Ein Vorzug des Congopapieres ist das feste Haften des Farbstoffes auf dem Papier. Jacobsen¹⁾ geht aber viel zu weit, wenn er dasselbe als entschieden besser als Lackmuspapier und geradezu als das alleinige Reagenspapier der Zukunft bezeichnet. Vulpius²⁾ tritt dieser Ueberschätzung entgegen und zeigt, dass Congopapier beispielsweise nicht im Stande ist, bei der Prüfung des Aethers und des Spiritus aetheris nitrosi das Lackmuspapier zu ersetzen.

¹⁾ Industrie-Blätter durch Pharm. Centr. 8, 293.

²⁾ Z. allg. Oest. Apoth.-Ver. 1887, 18; Pharm. Centr. 8, 525.

6. Gujakkupfersulfatpapier. Mit der Lösung von 1 Th. Gujakharz in 100 Th. Alkohol tränkt man Streifen schwedischen Filtrirpapiers und zieht sie nach dem Trocknen durch eine Kupfersulfatlösung, die 1:2000 verdünnt ist. Das Papier wird blau durch geringe Spuren Blausäure. (Bekanntlich dient eine 1proc. Lösung des Gujakharzes in 60proc. Alkohol als Gujaktinctur zur Erkennung des Blutes, des Ozons und Wasserstoffsüberoxydes, der Blausäure und Chromsäure.)

7. Hämatoxylinpapier (siehe auch S. 138 und 143). Das zur Aufnahme des Farbstoffes bestimmte Papier wird zuvor mit Salzsäure und destillirtem Wasser von den geringen Mengen kohlen sauren Kalkes befreit, welche bei der Empfindlichkeit des Farbstoffes ein Blaufärben des Papiers verursachen würden. Hämatoxylinpapier ist ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak. Es muss wegen seiner Empfindlichkeit durchaus unter Luftabschluss aufgehoben werden.

8. Irispapier wurde neuerdings von Greenawalt¹⁾ als Reagenspapier für Alkalimetrie und Acidimetrie empfohlen. Dasselbe wird hergestellt durch Tränken von Filtrirpapier mit dem heiss bereiteten wässerigen Auszug von *Iris versicolor*. Es zeigt im neutralen Zustande eine blaue Färbung und wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt.

9. Jodkaliumstärkepapier. Man tränkt Streifen weissen Filtrirpapiers mit einer mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzten Stärkelösung. Die getrockneten Streifen müssen sorgfältig unter Luftabschluss aufbewahrt werden. Dient (ebenso wie die Lösung) zum Nachweis oxydirender Substanzen (Chlor, salpetrige Säure etc.) (Jodzinkstärkelösung siehe S. 170).

10. Kobaltpapier. Filtrirpapier wird mit fast neutraler Kobaltchlorürlösung (in 100 ccm etwa 0,3 g CoO enthaltend) getränkt und getrocknet. Indicator für die Zinkbestimmung mittelst Natriumsulfides.

11. Palladiumchlorürpapier, erhalten durch Tränken von Filtrirpapier mit einer Lösung von Palladiumchlorür oder Natriumpalladiumchlorür. Reagens für Kohlenoxyd und Leuchtgas.

12. Phenolphtaleinpapier (siehe Phenolphtalein S. 123). Von der Eigenschaft dieses Papiers, seine durch einen Tropfen verdünntes Kalkwasser hervorgerufene Röthung an der Luft desto rascher zu verlieren, je grösser der Kohlensäuregehalt derselben ist, hat Schäffer Gebrauch gemacht zur annähernden Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in Fabrikräumen, Schulzimmern, Krankensälen etc. Man muss für diesen Zweck ein besonders geeignetes Papier (weisses englisches Saugpapier erster Qualität) anwenden.

¹⁾ Am. Journ. Pharm. 1888, 955, durch Chem. Z. Rep. 13, 15. Vergl. hierzu auch Z. anal. Chem. 1876, 447.

13. Thalliumoxydulpapier. Man versetzt Thalliumsulfatlösung mit der zur Fällung der Schwefelsäure nothwendigen Menge Barytwasser und tränkt mit der filtrirten Lösung Streifen weissen, ungeleimten Papierses und trocknet bei 100°. Färbt sich durch Ozon unter Bildung von Thalliumoxyd braun.

14. Ultramarinpapier. Ultramarin wird mit Wasser ausgewaschen, mit Carragheenschleim (erhalten durch Abkochen von 1 Th. Carragheen mit 30—40 Th. Wasser) angerührt und die flüssige Masse mittelst breiten Haarpinsels auf ungeleimtes Papier gleichmässig aufgetragen. Das Papier wird durch freie Säure (im Alaun, Aluminiumsulfat u. dgl.) entfärbt.

Verwiesen kann hier nur werden auf eine ganze Reihe anderer Papiere, wie Brasilin-, Carmin-, Chrysoidin-, Dahlia-, Diazo-, Eiweiss-, Georginen-, Gries'sches Reagens-, Heidelbeer-, Rheum-, Tropäolinpapier etc.

Alle diese verschiedenartigen Papiere werden in bester Beschaffenheit von der chemischen Fabrik Dr. Th. Schuchardt in Görlitz geliefert.

II. Die in der Technik gebräuchlichsten Lösungen von bestimmtem Titer oder bestimmter Concentration.

Allgemeines.

Winkler¹⁾ hat mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass es inconsequent ist, dem titrimetrischen System die veraltete dualistische Auffassung von der Constitution der Verbindungen und die Aequivalentenlehre zu Grunde zu legen, dass es vielmehr das Richtige ist, von der unitären Auffassung und Schreibweise und dem Moleculargewicht des Wasserstoffes als Einheit auszugehen. Man hätte demnach bei der Darstellung von je 1 l Normallösung in Grammen abzuwägen:

1 Mol.	(98·0 g)	H ₂ SO ₄ ,	entsprechend	2 At.	H
2 -	(126·0 -)	HNO ₃	-	2 -	H
1 -	(94·0 -)	K ₂ O	-	2 -	K
2 -	(112·0 -)	KOH	-	2 -	K
1 -	(106·0 -)	Na ₂ CO ₃	-	2 -	Na
2 -	(168·0 -)	NaHCO ₃	-	2 -	Na

u. s. w.

Wenn wir im Folgenden dieses neue Winkler'sche System nicht berücksichtigen, sondern das alte, so geschieht es lediglich aus dem praktischen Grunde, weil letzteres in der Technik fast ausschliesslich noch verbreitet ist. Es scheint uns deshalb angezeigt, abzuwarten, bis eine grosse Mehrheit von Chemikern, etwa der Verein Deutscher Chemiker für ange-

¹⁾ Die Maassanalyse. Freiberg 1883.

wandte Chemie, das Winkler'sche System officiell adoptirt, resp. zur allgemeinen Annahme empfohlen hat.

Sehr häufig nimmt man von der Herstellung eigentlicher Normallösungen, d. h. solcher Lösungen, welche genau ihr Aequivalentgewicht in Grammen pro 1 l enthalten, Abstand und begnügt sich mit titrirten Lösungen beliebiger Gewichtsmengen Substanz.

Die titrirten Lösungen, welche für die tägliche Controle bestimmt sind, werden stets in grösseren Mengen hergestellt und in grossen Flaschen von mehreren Litern Inhalt oder in den bekannten Schwefelsäureballons von 25—50 l Inhalt oder in mit Blei ausgefütterten, grossen, mit Ausflusshahn versehenen Holzreservoirs aufbewahrt. Letztere beiden Aufbewahrungsarten finden hauptsächlich für die titrirte Salz- oder Schwefelsäure, — die weitaus am häufigsten gebrauchten aller Lösungen — Anwendung.

Erwähnt sei hier noch, dass zur grösseren Bequemlichkeit der Titrirenden auch häufig das mit dem betreffenden Indicator bereits gefärbte Wasser in mit Blei ausgekleideten Holzkästen aufbewahrt und von da mittelst eines Ausflusshahnes entnommen wird.

1. Titrirte Schwefelsäure.

a) Die Herstellung der gewöhnlichen „Fabriksäure“.

Man kann zur Bereitung dieser Säure, welche für die überaus häufigen täglichen Titrationsen der chemischen Fabriken — soweit sie nicht sich der titrirten Salzsäure¹⁾ bedienen — die Concentration so wählen, dass eine Normal-Lösung resultirt, von welcher 1 ccm genau 0,053 g kohlen saurem Natron entspricht. Viel bequemer aber ist es (für Titrationsen von Soda), eine Säure herzustellen, von welcher 100 ccm genau 10 g kohlen saurem Natron entsprechen. Man löst alsdann bei Ermittlung der Sodatiter 5 g Soda auf und findet durch einfache Multiplication der hierfür verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit 2 den Titer der Soda.

Angenommen nun, man wolle ca. 50 l dieser Säure darstellen, so vermische man 50 l destillirtes Wasser²⁾ mit 2877 ccm conc. Schwefelsäure

¹⁾ Die oft gehörte Behauptung, dass man den Titer von Schwefelsäure nicht so scharf stellen könne, als den durch Chlorsilberbestimmungen controlirbaren von Salzsäure, ist nicht richtig. Wie jeder, der sich mit derartigen Operationen viel beschäftigt hat, zugestehen wird, giebt es überhaupt keine genauere Titerstellung für beide Säuren, als die mit reinem kohlen saurem Natron und mit Methylorange als Indicator (unter gleichzeitiger Anwendung von Lackmuspapier als Endindicator — siehe S. 121). Dagegen hat allerdings die titrirte Salzsäure Vorzug einer etwas grösseren Verwendbarkeit.

²⁾ Derartig grössere Mengen destillirten Wassers werden in Fabriken sehr leicht von im Laboratorium aufgestellten Dampfcondensationsvorrichtungen geliefert.

des Handels (von ca. 1,82 spec. Gew.) und prüfe die gut durchgemischte Flüssigkeit so lange mit je 5 g reinem kohlen-sauren Natron, bis hierfür genau 50 ccm Säure verbraucht werden.

Hat man statt 50 ccm Säure weniger, z. B. nur 49,8 ccm gebraucht, so müssen 50 l der Säure mit $0,2 \times 1000 = 200$ ccm Wasser noch verdünnt werden. Hat man umgekehrt mehr (z. B. 50,2 ccm verbraucht), so multiplicirt man die angewendeten 2877 ccm Säure mit $\frac{50,2}{50}$. Dies giebt 2888,5 ccm,

welche man statt der 2877 ccm hätte anwenden sollen. Folglich hat man noch $2888,5 - 2877 = 11,5$ ccm conc. Schwefelsäure der Flüssigkeit hinzuzusetzen. Man prüft nach dem erneuten Zusatz von Wasser, resp. Säure von Neuem mit 5 g kohlen-saurem Natron, bis hierfür genau 50 ccm Säure verbraucht werden.

Die Herstellung der titrirten Schwefelsäure nach dieser Methode bietet bei einiger Uebung keinerlei Schwierigkeiten. Die Herstellung ist Sache des ältesten Laboratoriumstitrirjungen, welcher in dieser Operation — einschliesslich der Berechnungen der noch nöthigen Zusätze an Wasser, resp. Säure — nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung vollkommen bewandert zu sein pflegt. Selbstverständlich bleibt es trotzdem Pflicht des Chemikers, von Zeit zu Zeit die Richtigkeit der Lösungen zu controliren.

b) Die Darstellung von $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure¹⁾.

Man verdünnt ca. 30 g concentrirte reine Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l, lässt die Flüssigkeit auf $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. erkalten und stellt den Titer folgendermaassen fest:

20 ccm der Schwefelsäure lässt man in eine Porzellanschale fliessen, fügt einige Tropfen Corallin- oder Cochenillelösung hinzu und titirt mit einer kohlen-säurefreien Natronlauge, welche im Liter ungefähr 20 g Natronhydrat enthält; die verbrauchten ccm dieser Natronlauge werden notirt. Man pipettirt jetzt 50 ccm einer titrirten Lösung von kohlen-saurem Natron (siehe unten) in ein Kochfläschchen, färbt mit Corallin und setzt eine abgemessene überschüssige Menge (etwa 30 ccm) der zu bestimmenden Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und titirt mit der vorhin angewendeten Natronlauge bis zur Rothfärbung.

Nachdem durch mehrmalige Wiederholung des Versuches die Resultate sichergestellt sind, geschieht die Berechnung des Schwefelsäuretiters nach folgendem

Beispiel: Angenommen, man habe 21,4 ccm Natronlauge zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure verbraucht, es seien ferner den 50 ccm der titrirten Lösung von kohlen-saurem Natron 30 ccm Schwefelsäure zu-

¹⁾ P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabr. 1877, 173.

gesetzt und zum Rücktitriren der überschüssigen Schwefelsäure 9 ccm Natronlauge verbraucht, so entsprechen diese 9 ccm Natronlauge:

$$21,4 : 20 = 9 : x, x = 8,41$$

8,41 ccm Schwefelsäure, welche von den 30 ccm Säure in Abzug zu bringen sind.

50 ccm der titrirten kohlensauren Natronlösung sind mithin durch
30 minus 8,41 = 21,59

21,59 ccm Schwefelsäure gesättigt worden. Angenommen, in 50 ccm der titrirten kohlensauren Natronlösung seien 0,650 g Na_2CO_3 enthalten, so berechnen sich daraus

$$106 : 80 = 0,65 : x, x = 0,4906$$

0,4906 g SO_3 , welche in 21,59 ccm der Schwefelsäure enthalten sind. Um nun die Schwefelsäure auf $\frac{1}{2}$ Normalsäure (welche in 20 ccm = 0,400 g SO_3 enthält) zu bringen, sind je 21,59 ccm derselben auf

$$0,40 : 20 = 0,4906 : x, x = 24,53$$

24,53 ccm mit Wasser zu verdünnen, oder man hat auf 1 l der Säure 136,2 ccm Wasser hinzuzufügen.

Mit der nach dieser Rechnung verdünnten Säure wird eine abermalige Titration in oben beschriebener Weise vorgenommen, eventuell durch Wasser und Säurezusatz der Titer der Schwefelsäure so gestellt, dass 20 ccm genau 0,400 g SO_3 enthalten.

2. Normal-Salzsäure.

Dieselbe ist gemäss einer in Herausgabe des bekannten Lunge'schen Taschenbuches¹⁾ zum Ausdruck gelangenden analytischen Convention deutscher Soda- und Potaschefabrikanten in den meisten bezüglichen deutschen Fabriken an Stelle der Schwefelsäure eingeführt.

Lunge giebt zu ihrer Herstellung in dem erwähnten Taschenbuche (S. 176) folgende Vorschrift:

Man verdünnt zunächst reine Salzsäure auf ca. 1,020 spec. Gewicht, so dass man eine Säure erhält, welche etwas über die Normalstärke (36,5 g HCl pro Liter) enthält. Diese füllt man in eine Bürette und titirt damit eine frisch geglühte Probe chemisch reiner Soda vom Gewichte w, wozu man x ccm Säure braucht.

Wenn die Säure wirklich normal wäre, so müsste $x = \frac{w}{0,053}$ sein, was aber kaum eintreffen wird; vermuthlich wird man weniger Säure

¹⁾ Taschenbuch für die Soda-, Potasche und Ammoniakfabrikation. Berlin 1883. J. Springer.

brauchen. Man berechnet nun nach der obigen Formel, wie viel Cubikcentimeter wirkliche Normalsäure gebraucht werden sollten; diese Zahl y ist also $= \frac{w}{0,053}$ und x wird kleiner als y sein. Um nun zu erfahren, wie stark man die interimistische Säure verdünnen muss, damit sie normal wird, setzen wir $u = \frac{1000x}{y}$. u ist dann die Zahl der Cubikcentimeter der interimistischen Säure, welche man in den Mischcylinder einfüllt und durch Zusatz von reinem Wasser auf 1000 ccm bringt.

Wenn man brauchbare Normalnatronlauge vorrätig hat, kann man diese dazu benutzen, um durch eine völlig analoge Methode die interimistische Säure zu untersuchen und auf Normalsäure zu bringen.

Die fertig gemischte Normalsäure muss nun aber jedenfalls durch Titiren neuer Proben von geglühter reiner Soda darauf untersucht werden, ob sie völlig richtig, also $x = y$ ist. Sehr wünschbar ist noch eine weitere Controle durch Bestimmung des Chlorgehaltes mittelst Silbernitrat. 10 ccm der Säure ($= 0,365 \text{ HCl}$) sollen 1,435 g Ag Cl ergeben.

3. Normalsalpetersäure

wird in der Technik zuweilen für gewisse Zwecke angewendet. So kann man beispielsweise den Gehalt an kohlensaurem Kalk im Kalkstein u. dgl. sehr rasch ermitteln, wenn man die gepulverte Substanz in Wasser zertheilt, mit gemessener Normalsalpetersäure (oder Normalsalzsäure) versetzt, filtrirt und mit einer titrirten Sodalösung zurücktitirt. Allerdings setzt dies — ebenso wie beim Gebrauche des Scheibler'schen Apparates für denselben Zweck — voraus, dass der Magnesiumgehalt des Kalksteins ein so geringer ist, dass er als Kalk verrechnet werden kann.

4. Normal-Oxalsäure.

Man löst 63,0 g reine, nicht verwitterte, krystallisirte Oxalsäure zu 1 l Wasser und prüft den Titer mit Normalnatronlauge. Die Lösung muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden, ist aber auch bei Lichtabschluss nicht vollkommen haltbar. Man wendet sie an zur Bestimmung von Kalk und (namentlich früher, wo die S. 125 beschriebene „Phenolphthalein-Methode“ noch nicht bekannt war) zur Bestimmung von ätzendem neben kohlensaurem Alkali. Methylorange ist bei Oxalsäure bekanntlich nicht anwendbar (S. 122).

Hat man Grund, seiner Oxalsäure nicht vollkommen zu trauen, so ist es immer besser, vorher eine Reinigung durch Umkrystallisiren vorzunehmen, wobei man sich an die Vorschrift von Winkler¹⁾ zweckmässig hält.

¹⁾ Winkler, die Maassanalyse. Freiberg 1883 S. 29.

Man löst reinste Oxalsäure des Handels in einer unzureichenden Menge lauwarmen Wassers, filtrirt und concentrirt das Filtrat durch Abdampfung soweit, dass beim Erkalten ein reicher Krystallanschuss entstehen würde. Statt aber die Krystallisation sich ungestört vollziehen zu lassen, setzt man die Schale, welche die heiss gesättigte Oxalsäurelösung enthält, in kaltes Wasser und bringt ihren Inhalt unter unausgesetztem Umrühren zur raschen Abkühlung.

Die Oxalsäure scheidet sich dann als feines, weisses Krystallmehl ab, welches man auf einem Glasrichter sammelt und nach dem Absaugen der Mutterlauge auf einer Lage Filtrirpapier der freiwilligen Abtrocknung bei Zimmertemperatur überlässt, bis es von einem Papierblatt glatt abrollt. Das erhaltene, schimmernde Pulver wird dann gehörig gemengt und in einem dichtverschlossenen Glase aufbewahrt. Sein Gehalt an reiner, krystallisirter Säure wird in den meisten Fällen 98 bis 99 Proc. betragen. Ist derselbe einmal durch Urprüfung genau ermittelt, so lässt sich das so vorgerichtete Material bei späteren Darstellungen von Normal-Oxalsäure ohne Weiteres verwenden.

Die nach obiger Vorschrift gereinigte Oxalsäure findet auch beste Verwendung zum Titerstellen der Chamäleonlösung (siehe weiter unten).

Die Oxalsäurelösung muss im Dunkeln aufbewahrt werden. Man bereitet sie immer nur in relativ nicht grossen Mengen und prüft ihren Titer zeitweise mit Normalnatronlauge.

Verwendung findet die Normal-Oxalsäure in der Technik namentlich zur Bestimmung der „Basis“ bei der Braunstein-Regenerierung.

5. Titrirte Natronlauge ($\frac{1}{4}$ Normalnatron).

Circa 11 g reines kohlenstoffsaurefreies Natronhydrat werden in 1 l destillirtem Wasser gelöst.

Zur Titerstellung bringt man 20 ccm $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure¹⁾ in eine Porzellanschale, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit der auf eine Temperatur von 17,5⁰ gebrachten Natronlauge bis zur Rothfärbung. Die Natronlauge verdünnt man dann so weit mit destillirtem Wasser, dass 40 ccm derselben genau 20 ccm der $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure entsprechen.

Beispiel: Waren zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure 38,5 ccm

¹⁾ Hart und Croasdale (Chem. N. **63**, 93; Z. angew. Chem. **1891**, 253) wenden zur Titerstellung reines Kupfersulfat an, dessen durch elektrolytische Zersetzung erhaltenes Kupfer sie wägen. Man hat dann in der elektrolysirten Flüssigkeit eine ganz genau bestimmte Menge freier Schwefelsäure, welche zur Titerstellung benutzt werden kann.

Natronlauge erforderlich, so sind je 38,5 ccm Natronlauge mit 40 minus 38,5 = 1,5 ccm Wasser, oder 1000 ccm Natronlauge mit

$$38,5 : 1,5 = 1000 : x, x = 39,0$$

39,0 ccm Wasser zu verdünnen.

Durch mehrmalige Wiederholung der Titration ist die Natronlauge auf die Richtigkeit ihres Titors zu prüfen, eventuell durch Wasser oder Natronzusatz zu corrigiren.

Die Natronlauge ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

6. Titrirte Lösung von kohlensaurem Natron zur Titerstellung der Schwefelsäure.

13,2 bis 13,5 g wasserfreies, reines kohlensaures Natron werden in 1 l Wasser gelöst. 50 ccm dieser Lösung werden in eine mit Deckel gewogene, halbkugelige Platinschale gebracht, im Wasserbade verdampft, bei allmählich gesteigerter Temperatur im Luftbade getrocknet, darauf vorsichtig über der Flamme, schliesslich bis zum starken Glühen erhitzt. Man lässt im Exsiccator erkalten, wägt rasch, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt wieder.

Der Versuch wird noch zweimal mit je 50 ccm der Lösung wiederholt und das Mittel aus den drei Versuchen, falls ihre Resultate genügend übereinstimmen, als der Titer der Lösung notirt.

7. Halbnormal-Ammoniak¹⁾.

Man verdünnt eine käufliche, reine, mit Chlorbarium keine Trübung gebende Ammoniakflüssigkeit bis auf ca. 0,995 spec. Gew., bestimmt ihren Gehalt durch Titriren mit Normalsalzsäure und verdünnt sie so weit, dass sie im Liter 8,500 g NH₃ enthält. Sie hält sich in verschlossenen Flaschen einige Zeit unverändert, muss aber doch häufig durch Titriren controlirt werden. (Zehntelnormalammoniak hält sich fast unverändert.)

Die Lösung dient hauptsächlich zur Bestimmung der Bicarbonat-Kohlensäure.

Ueber die Verwendung von Ammoniaklaugen zum Titriren vgl. Z. anal. Ch. 1890, 179.

8. Nicht normale Schwefelsäure und Barythydrat.

Da die Herstellung von $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Normallösungen immer umständlich und zeitraubend ist, auch der Titer mit der Zeit leicht eine kleine Veränderung zeigt, welche eine besondere Correctur der Normalflüssigkeit erfordert, zieht man es in der Praxis, wie schon erwähnt, meist vor, mit

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 178.

nicht normalen Flüssigkeiten zu arbeiten. Die kleine, nach Beendigung der Analyse auszuführende Rechnung lässt sich durch einmalige Berechnung der Factoren noch bedeutend vereinfachen. An Stelle der Natronlauge nimmt man jetzt auch häufig Barythydrat und lässt in der That diese Methode, was Genauigkeit anbelangt, bei der Anwendung von Lackmустinctur als Indicator¹⁾ nichts zu wünschen übrig. Man verfährt dabei folgendermaassen:

a) **Bereitung der Schwefelsäure.** 200 g concentrirte Schwefelsäure (80 proc.) werden mit destillirtem Wasser zu 10 l verdünnt. Nach dem Erkalten auf 17¹/₂^o ermittelt man den Gehalt an Schwefelsäure mit einer titrirten Lösung von kohlensaurem Natron (6), genau wie dies bei der Normalschwefelsäure (1) angegeben.

Beispiel: Angenommen, man habe eine Lösung von kohlensaurem Natron angewandt, die im Liter 13,5 g Na₂CO₃, also in 50 ccm 0,675 g Na₂CO₃ enthält und für diese 50 ccm kohlensauren Natrons 32,3 ccm Schwefelsäure gebraucht, um die Neutralisation herbeizuführen, dann entspricht 1 ccm Schwefelsäure

$$32,3:0,675 = 1 : x, x = 0,0209$$

0,0209 g Na₂CO₃ oder für Stickstoff berechnet:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (106) : \text{N}_2 (28) = 0,0209 : x, x = 0,0055208$$

0,0055208 g Stickstoff.

b) **Bereitung des Barythydrats.** 400 g Aetzbaryt werden zu 10 l gelöst, die Lösung erkalten gelassen und der Gehalt an Aetzbaryt durch Titration mit Schwefelsäure unter Zusatz von Lackmустinctur bestimmt.

Beispiel: Angenommen, es wären zur Neutralisation von 22 ccm Schwefelsäure 36 ccm Barythydrat verwendet worden. 1 ccm Schwefelsäure entsprach, wie oben gefunden, 0,0055208 g N, also entsprechen 20 ccm 0,110416 g N; folglich

$$36 : 0,110416 = 1 : x, x = 0,003067.$$

Also 1 ccm Barythydrat = 0,003067 g N.

Nach Stutzer²⁾ verfährt man bei der Bereitung von Barytwasser wie folgt. 35 g Aetzbaryt und 5 g Chlorbarium werden zu einem Liter gelöst. Beim Filtriren des Barytwassers beobachtet man, um dasselbe ganz klar zu erhalten, folgende Vorsichtsmaassregeln: Die zum Aufbewahren der Titerflüssigkeit dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf den Boden der Flasche eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen, dann in den Hals ein Glastrichter gesetzt, dessen Rohr bis zur Petroleum-

¹⁾ Wendet man Corallin als Indicator an, so ist ¹/₄ Normalnatron dem Barythydrat vorzuziehen.

²⁾ Gef. Privatmittheilung.

schicht verlängert ist, in den Trichter ein an den Wänden dicht anliegendes glattes Filter gebracht, in welches nach dem Anfeuchten mit destilliertem Wasser ebenfalls etwas Petroleum gegossen wird. Die Flasche mit dem zu filtrierenden Barytwasser setzt man höher als die den Trichter tragende und bringt aus der ersteren mittelst eines Hebers, an welchem man durch einen Schraubenhahn den Zufluss reguliren kann, das Barytwasser auf's Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wird, ohne sie viel mit Luft in Berührung zu bringen, geschüttelt, indem man sie in starke rotirende Bewegung versetzt.

9. Silberlösung.

Dieselbe wird in der Technik sehr häufig gebraucht, da die Aufgabe, einen (meist relativ geringen) Chlorgehalt irgend einer Substanz zu bestimmen, ausserordentlich oft vorkommt. So bestimmt man den Chlornatriumgehalt der calcinirten, kaustischen und Krystallsoda und der Mutterlaugen letzterer, des Chilisalpeters, des Trinkwassers, des Speisewassers der Dampfkessel, des Sulfates, des Stein- und Kochsalzes, der Salzsolen u. s. w., u. s. w.

Man giebt sich meistens nicht die Mühe, eine $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung herzustellen, sondern man löst eine gewisse, nicht zu grosse Menge (etwa 5 g salpetersaures Silberoxyd pro Liter) auf und bestimmt ihren Titer mit einer Lösung von etwa 6 g chemisch reinem Chlornatrium (siehe „Prüfung der Reagentien“) in 1 Liter Wasser. Man pipettirt 10 ccm der letzteren in ein Kelchglas, verdünnt auf 100 ccm, fügt etwa 10 Tropfen einer 10proc. Lösung von gelbem, chromsaurem Kali hinzu und titirt. Man muss durch einen besonderen Versuch die zur schwachen Rothfärbung der mit 10 Tropfen Chromatlösung versetzten 100 ccm destillirten Wassers nöthigen Zehntel-Cubikcentimeter Silberlösung ermitteln und vom Resultate abziehen.

10. Chamäleonlösung.

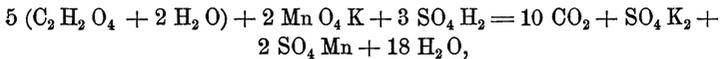
Sie wird ebenso häufig wie die Silberlösung in technischen Laboratorien und gleich dieser meist nur zur Bestimmung relativ geringer Mengen gebraucht.

Für die Bestimmung des Eisens in der calc. Soda, in Wasser u. dgl. benutzt man eine Chamäleonlösung, welche etwa 1 g im Liter gelöst enthält. Für Bestimmung relativ grösserer Mengen Eisen wendet man eine Lösung von 5 g übermangansaurem Kali im Liter an.

Den Titer stellt man mittelst Clavierdrahtes oder reinsten Oxalsäure (S. 157) oder endlich mittelst Wasserstoffsuperoxydes. Letztere Art der Gehaltsermittlung wolle man im Abschnitte „Chlorkalk“ nachlesen. Hier sei die Titerstellung mittelst reiner Oxalsäure erwähnt. Man wägt 3,000 g

Oxalsäure ab, löst sie zu 1000 ccm und entnimmt hiervon pro je 1 g KMnO_4 , welche die Chamäleonlösung im Liter enthält, 20 ccm (= 0,060 g) Oxalsäure. (Beim Titerstellen einer 0,5 proc. Chamäleonlösung verwendet man also $5 \times 20 = 100$ ccm obiger Oxalsäurelösung und wird dafür verbrauchen etwa 33 ccm 0,5 proc. Chamäleonlösung.)

Die abgemessene Menge Oxalsäurelösung lässt man in ein Becherglas fließen und fügt alsdann, ohne mit Wasser zu verdünnen, unter Umschwenken so lange reine conc. Schwefelsäure hinzu, bis die Flüssigkeit beginnt, schwache Dämpfe auszustossen. In die warme Lösung lässt man die Chamäleonlösung anfangs langsam, später rascher einfließen. Die Reaction verläuft, wenn sie einmal im Gange ist, rasch. Sie vollzieht sich nach der Gleichung:



hieraus folgt, dass 9 Gewichtstheile Oxalsäure genau 8 Gewichtstheilen Eisen in Bezug auf die Reduction des Chamäleons äquivalent sind¹⁾.

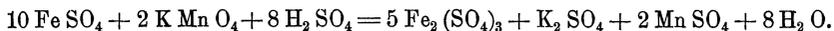
Man hat anfangs die Beobachtung, dass bei Gegenwart eines Mangansalzes das Titiren von Eisenoxydul direkt in der salzsauren, stark verdünnten Lösung (Zusatz von etwa je 20 ccm einer 20 proc. Lösung von krystallisirtem Mangansulfat) möglich sei, sehr freudig begrüsst. Allein die Endreaction leidet unter diesen Umständen doch sehr an Schärfe und ziehen wir es vor, die salzsaure Eisenlösung mit Ammoniak auszufällen, den gewaschenen Niederschlag in verdünnter reiner Schwefelsäure (1:4) feucht zu lösen und die reducirte Lösung zu titiren.

11. Unterschweifigsäures Natron.

(Thioschweifigsäures Natrium.)

Da dasselbe bekanntlich 5 Mol. Krystallwasser enthält, so entspricht eine $\frac{1}{10}$ N.-Lösung 24,8 g des Salzes pro 1 Liter. Man löst statt dessen etwa 25 g auf, bestimmt den Wirkungswerth der Flüssigkeit durch $\frac{1}{10}$ -Jodlösung (No. 12) und verdünnt mit der aus dieser Titration sich ergebenden noch nothwendigen Menge Wassers.

¹⁾ Die Formel für die Reduction des Chamäleons durch Eisenoxydul heisst bekanntlich:

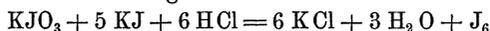


Es werden also 2 Mol. KMnO_4 durch 5 Mol. Oxalsäure (630 Gewichtsth.) und durch 10 Mol. FeSO_4 (= 560 Gewichtsth. Eisen) reducirt. Folglich sind in dieser Beziehung 9 Theile Oxalsäure äquivalent 8 Theilen Eisen = 11,428 Th. Fe_2O_3 = 1,1428 Th. Sauerstoff = 5,0712 Th. Chlor (für Chlorkalk-Titrirung mit H_2O_2 und Chamäleon nach Baumann). Folglich ist 1 Th. Oxalsäure = 0,8888 Eisen = 1,2698 Eisenoxyd = 0,12698 Sauerstoff = 0,5635 Chlor.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons muss im Dunkeln aufbewahrt werden, erleidet aber trotzdem nach einigen Wochen Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. Der früher von Fr. Mohr zur Haltbarmachung empfohlene Zusatz von kohlen-saurem Ammonium ist nach Winkler¹⁾ auf das Entschiedenste zu verwerfen. Dagegen wird nach H. Bornträger²⁾ die Haltbarkeit der Lösung durch Zusatz einer Messerspitze Salicylsäure pro Liter wesentlich erhöht. (Bornträger schreibt die Zersetzung vieler Normallösungen den Mikrokokken des destillirten Wassers zu, die entweder durch Kochen oder durch Salicylsäure zerstört werden können.)

Gröger³⁾ empfiehlt zur Gehaltsbestimmung der Thiosulfatlösung (so wie auch der $\frac{1}{10}$ -Normalsäure) und Normallauge das Kaliumjodat, da dasselbe leicht völlig rein darzustellen und auf seine Reinheit zu prüfen ist, dabei wasserfrei krystallisirt und luftbeständig ist, somit allen Anforderungen entspricht, die man an eine als Urmaass dienende Substanz zu stellen hat. Zur Darstellung des Salzes trägt man sublimirtes Jod in mässig starke, möglichst kohlen-säurefreie, erhitzte Kalilauge so lange ein, als es sich noch farblos auflöst, dampft die Lösung zur Trockene ein, zieht den Trockenrückstand mit Weingeist aus und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus kochendem Wasser um, so lange, bis die Lösung auf empfindliches Lackmuspapier nicht mehr einwirkt und sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkelösung auch bei längerem Stehen nicht mehr bläut. Hierauf wird das Salz getrocknet und für die spätere Verwendung aufbewahrt. — Der alkoholische Auszug wird zur Darstellung von Jodkalium benutzt. Man verdampft ihn, löst den Rückstand in Wasser, setzt etwas Jod bis zur starken Gelbfärbung zu, leitet Schwefelwasserstoff zur Zerstörung des Kaliumjodats durch, filtrirt, verdampft bis zur Krystallisation und reinigt das Jodkalium durch wiederholtes Umkrystallisiren. Die Lösung muss auf Lackmus völlig neutral reagiren und darf auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkelösung sich gleichfalls nicht mehr bläuen.

Zur Gehaltsbestimmung der $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung nun werden in einem Wägefäschchen ungefähr 0,15 g Kaliumjodat bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten im Exsiccator genau abgewogen, in wenig Wasser gelöst, etwa mit der sechsfachen Menge reinen Kaliumjodides und überschüssiger reiner Salzsäure versetzt und aus einer Bürette die Thiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung zufließen gelassen, worauf man nach Zusatz von etwas Stärkelösung zu Ende titrirt. Nach der Gleichung:



entsprechen 126,54 g Jod (1 At.) 35,575 g Kaliumjodat ($\frac{1}{6}$ Mol.). Hat

¹⁾ „Die Maassanalyse“. Freiberg 1883 S. 57.

²⁾ Z. anal. Chem. 1888, 641.

³⁾ Z. angew. Chem. 1890, 385.

man also für p g Kaliumjodat v ccm Thiosulfatlösung gebraucht, so zeigt je 1 ccm derselben $\frac{126,54 p}{35,575 v}$ g Jod an und ihr Normalfactor ist $\frac{1000 p}{35,575 v} = a$.

Zur Gehaltsbestimmung von Zehntelnormalsäure — um dies gleich hier zu erwähnen — setzt man eine gemessene Menge (gegen 50 ccm) derselben zu einer Lösung von etwa 2 g Kaliumjodat und 12 g Kaliumjodid in Wasser und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung, deren Normalfactor a auf die eben beschriebene Art vorher ermittelt worden ist. Braucht man w ccm Thiosulfatlösung für s ccm Säure, so ist $(w \cdot a) : s = b$ deren Normalfactor. Durch die Säure von bekanntem Gehalt wird dann die Zehntelnormallauge in der üblichen Weise gestellt.

Bequemer ist es, wenn man sich ein für alle Mal eine $\frac{1}{10}$ N.-Kaliumjodatlösung bereitet, welche 3,5575 g KJO_3 im Liter enthält und für jede Bestimmung einen gemessenen Theil derselben verwendet.

Für die Jodometrie, wo es nicht darauf ankommt, dass die Kaliumjodat-Jodidlösung neutral ist, kann man sich auch durch Auflösung einer genau gewogenen Menge Jods in überschüssiger reiner Kalilauge und Verdünnung auf ein bestimmtes Volumen eine Lösung bereiten, aus welcher durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure die gesammte Jodmenge wieder frei wird. Eine solche „jodirte Kalilauge“ hat vor der zur Titerstellung des Thiosulfates gebräuchlichen Lösung von Jod in Jodkaliumlösung den Vortheil, dass sie sich, wenn sie stark alkalisch reagirt, ohne Jodverlust aufbewahren lässt.

12. Jodlösung¹⁾.

Man wägt 12,7 g reines umsublimirtes Jod (welches man schon im Handel beziehen oder durch Verreiben von rohem Jod mit 10 Proc. Jodkalium und Umsublimiren darstellen kann) auf einer mindestens 5 mg sicher zeigenden Tarirwage genau ab, schüttet es in einen Literkolben, in dem sich bereits eine ziemlich concentrirte Lösung von 15—18 g Jodkalium befindet, verschliesst den Kolben bis zur vollständigen Lösung und verdünnt bis zur Marke. Man erhält so eine Zehntelnormallösung, deren Titer durch die, ihrerseits auf reines Jod gestellte, Arsenlösung controlirt wird. Die beiden Lösungen sollen einander genau gleich sein.

Speciell für Bestimmungen kleiner Mengen Schwefelnatrium verwendet man zuweilen eine besondere Jodlösung, welche pro Cubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt.

Sie wird dargestellt durch Auflösen von 3,256 g reinem Jod mit 5 g Jodkalium zu einem Liter.

Die Jodlösungen, namentlich die verdünnteren, halten sich in gut ver-

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 179.

schlossenen Flaschen an kühlen Orten längere Zeit, sollten aber doch monatlich einmal mit Arsenlösung controlirt werden.

Bereitung der Stärkelösung siehe S. 170.

13. Arsenlösung¹⁾.

Man verwendet käufliche reine gepulverte arsenige Säure, welche man prüft, ob sie beim Sublimiren aus einem Schälchen in ein Uhrglas nicht anfangs ein gelbliches Sublimat (von As_2S_3 , das leichter flüchtig ist) giebt und sich bei stärkerem Erhitzen ganz verflüchtigt. Vor dem Gebrauche lässt man das Pulver einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und kann es dann ohne besondere Vorsichtsmaassregeln abwägen, da es nicht hyroskopisch ist.

Zur Bereitung einer Zehntelnormallösung wägt man 4,950 g arsenige Säure genau ab, kocht mit ca. 10 g reinem doppeltkohlensauren Natron und ca. 200 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bicarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter. Die Lösung ist durchaus haltbar und äquivalent mit 0,00355 g Chlor oder 0,0127 g Jod pro Cubikcentimeter.

Bei Anwendung von reiner und trockener arseniger Säure wird diese Lösung von vornherein richtig sein. Man kann sie aber noch controliren, was man namentlich bei Bereitung grösserer Mengen nicht verabsäumen sollte, indem man ca. 0,5 g reines Jod mit 0,1 g Jodkalium verreibt, in einem Schälchen auf einem Sandbad oder auf Asbestpappe erhitzt, bis sich reichliche Dämpfe erheben, dann mit einem trockenen Uhrglas bedeckt, den grösseren Theil, aber nicht das Ganze des Jods hineinsublimiren lässt, das Uhrglas mit einem zweiten bedeckt, welches darauf luftdicht passt und mit ihm gewogen ist und wägt. Dann lässt man die Uhrgläser in eine Lösung von 1 g Jodkalium (frei von jodsaurem Kali) in 10 g Wasser gleiten, wartet ein wenig bis zur Auflösung des Jods, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titrirt mit der Arsenlösung. Wenn die Farbe nur noch hellgelb ist, setzt man ein wenig Stärkelösung zu und titrirt genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die verbrauchte Menge Arsenlösung in Cubikcentimetern, multiplicirt mit 0,0127, soll genau gleich dem angewendeten Gewichte von Jod sein.

14. Die bei Untersuchung der künstlichen Dünger gebräuchlichen Lösungen.

Die Untersuchung der künstlichen Dünger ist für eine sehr grosse Zahl praktisch thätiger Chemiker von Wichtigkeit. Die Düngerfabrikation wird nicht nur von eigenen Fabriken, sondern auch als Nebenweig von

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 180.

vielen chemischen Fabriken, welche Schwefelsäure etc. fabriciren, ausgeübt. Es werden deshalb Untersuchungen von Guano, Mineralphosphaten, Superphosphaten u. s. w., Bestimmungen der Phosphorsäure, des Stickstoffs und des Kalis verhältnissmässig häufig an einen Fabrikchemiker herantreten können. Von noch viel grösserer Wichtigkeit sind die Düngeruntersuchungen für die Versuchsstationen, zu deren Hauptthätigkeiten die Düngercontrole gehört. Diejenigen Düngerfabriken, welche sich dieser Controle unterziehen, garantiren gewisse Minimalgehalte ihrer künstlichen Dünger und die Versuchsstationen controliren im Interesse der Mitglieder des betreffenden landwirthschaftlichen Provinzialverbandes, ob diese garantirten Gehalte wirklich vorhanden sind, wobei gewisse Analysenlatitüden gestattet werden. Auch für die Handelschemiker sind Düngeruntersuchungen von Wichtigkeit. Manche Handelschemiker, wie in Hamburg und anderen Seeplätzen, beschäftigen sich fast ausschliesslich mit Düngeruntersuchungen.

Ganz abgesehen von diesen eigentlichen Düngeruntersuchungen sind die Bestimmungen von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff so häufig angewendet, dass die hierzu nöthigen Lösungen für jeden Chemiker wichtig sind. Einen Theil dieser Lösungen (wie titrirte Schwefelsäure und Barytwasser) habe ich bereits im Vorhergehenden erwähnt.

a) Molybdänlösung.

Zur Herstellung der concentrirten Molybdänlösung werden 150 g molybdänsaures Ammoniak in 1 l Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten in 1 l Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 gegossen. (Nicht umgekehrt die Salpetersäure in die Salzlösung!) Die Lösung wird nach einigen Tagen, wenn nöthig, klar abgehebert und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Die verdünnte Molybdänlösung (Waschflüssigkeit) erhält man durch Vermischen von 1 Vol. conc. Molybdänlösung mit 1 Vol. destillirten Wassers. Oder man vermischt auch 80 Th. conc. Lösung mit 20 Th. Salpetersäure und 100 Th. Wasser.

b) Ammoniumnitratlösung.

Concentrirte Lösung: Man löst 750 g Ammoniumnitrat in Wasser zu 1 l.

Verdünnte Lösung: Dieselbe ist eine 10proc. Lösung von Ammoniumnitrat.

c) Magnesiamixtur.

Man löst 110 g Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium in 1300 ccm Wasser und füllt die Lösung mit Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zu 2 l auf.

d) Citronensäurelösung für die Citrat-Methode.

500 g krystallisirter Citronensäure mit 1 Mol. Krystallwasser (von solcher mit 4 Mol. Krystallwasser entsprechend mehr) werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

1 g der Säure mit 1 Mol. H_2O beansprucht nach Wein¹⁾ 14,5 ccm Normalkali zur Neutralisation (mit Phenolphthalein als Indicator).

e) Essigsäure Natronlösung.

100 g essigsäures Natron, 100 g Essigsäure von 50 Proc. werden in Wasser gelöst und zu 1 l verdünnt, wenn nöthig, filtrirt.

f) Titrirte Kalkphosphatlösung zur Titerstellung der Uranlösung.

Ungefähr 5,5 g reinen dreibasisch phosphorsauren Kalkes werden in einem Literkolben mit hinreichender Menge Salpetersäure gelöst, mit destillirtem Wasser auf 1 l verdünnt und filtrirt. In dieser Lösung wird der Phosphorsäuregehalt, bis zu absolut übereinstimmenden Resultaten, in je 50 ccm mit ungefähr 130 ccm Molybdänlösung, nach der Molybdänsäuremethode bestimmt und das Resultat als Titer der Lösung angenommen.

Oder man löst 10 g aufgeschlossenen (echten) Perugano in 1 l Wasser und verfährt wie oben.

g) Titrirte Uranlösung.

I. Normallösung. 100 g feingeriebenes essigsäures Uranoxyd werden unter Zusatz von 15 ccm Essigsäure (50 Proc.) in ca. 2 $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst, einige Tage stehen gelassen und filtrirt. Zur Titerstellung werden 50 ccm der titrirten Kalkphosphatlösung in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen gebracht und 10 ccm essigsäure Natronlösung zugesetzt. Die Titration wird so lange wiederholt, bis die Resultate absolut übereinstimmend sind. Hierauf wird die Uranlösung mit so viel Wasser verdünnt, dass

$$1 \text{ ccm Uran} = 0,005 \text{ g P}_2\text{O}_5$$

entspricht.

Beispiel. Die titrirte Kalkphosphatlösung enthalte in 50 ccm 0,116 g P_2O_5 . Zur Ausfällung dieser Phosphorsäure sind 23,2 ccm Uranlösung, von welcher 1 ccm 0,005 g P_2O_5 entspricht, erforderlich. Sind nun von der Uranlösung nur etwa 22,1 ccm verbraucht worden, so ist auf 22,1 ccm dieser Lösung noch 1,1 ccm Wasser zuzufügen, um den normalen Titer zu erhalten.

¹⁾ Agriculturehemische Analyse. Stuttgart 1889, 185.

Beträgt die vorhandene Menge der in eine trockene Flasche genau eingemessenen Uranlösung etwa 2400 ccm, so sind derselben

$$22,1 : 1,1 = 2400 : x, \quad x = 119,5$$

119,5 ccm Wasser hinzuzufügen.

Nachdem die so verdünnte Lösung durch nochmalige sorgfältige Titration mit der Kalkphosphatlösung geprüft und der Titer genau als der richtige befunden, entsprechend 0,005 g P_2O_5 , bewahrt man die Flasche unter einer dünnen Petroleumschicht, vor Licht geschützt, auf. Anderenfalls ist das letzte Verfahren zu wiederholen.

II. Nicht normale Uranlösung. 200 g essigsäures Uranoxyd werden in destillirtem Wasser zu 8 l gelöst, die Lösung filtrirt und mindestens 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in einem geschwärzten Glase stehen gelassen. Dann wird ein eisenfreies Ammoniak-Superphosphat (aufgeschlossener Perugano) in der gewöhnlichen Weise gelöst, der Gehalt an Phosphorsäure bis zu übereinstimmenden Resultaten nach der Molybdänsäuremethode bestimmt und andererseits die Lösung mit obiger Uranlösung titirt.

Beispiel. Der Gehalt der Superphosphatlösung habe nach zwei übereinstimmenden Resultaten ergeben 11,50 Proc. lösliche Phosphorsäure. Bei der Titration von 100 ccm, entsprechend 1 g der Lösung, wurden bis zum Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium verbraucht 26,4 ccm Uranlösung.

Hiernach entsprechen 26,4 ccm Uranlösung = 0,115 g P_2O_5

oder 1 ccm Uranlösung = 0,004356 g P_2O_5 .

Die Berechnung einer Analyse geschieht nun einfach in der Weise, dass bei Anwendung von 1 g Substanz, abgewogen oder in Lösung gemessen, die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter mit dem festgestellten Titer multiplicirt und auf Procente gebracht wird.

h) Citratlösung nach Wagner zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.

Concentrirte Lösung. 150 g Citronensäure werden in einem 1000 ccm-Kolben mit Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Alsdann gießt man zur neutralisirten Lösung eine wässrige Lösung von 10 g Citronensäure und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Die verdünnte Lösung wird hergestellt, indem man 1 Vol. conc. Lösung mit 4 Vol. Wasser verdünnt.

i) Citratlösung nach Petermann.

Man stellt sich durch Auflösen von Citronensäure in Ammoniak eine entschieden, aber nicht übermäßig stark alkalisch reagirende Lösung her und verdünnt auf 1,09 spec. Gewicht.

k) Bromnatronlauge.

100 g Natronhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1,25 l verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt wird die Bromlauge in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

l) Platinlösung.

Reines trockenes Platinchlorid wird in Wasser gelöst, filtrirt und so verdünnt, dass 100 ccm = 5 g Platin entsprechen.

Anhang A.**Einige sonstige technisch viel gebrauchte Lösungen.****1. Fehling'sche Lösung.**

a) Die Kupferlösung. Reinstes Kupfervitriol des Handels wird zunächst einmal aus verdünnter Salpetersäure, dann dreimal aus Wasser umkrystallisiert, zwischen Filtrirpapier trocken gepresst und 12 Stunden an der Luft liegen gelassen. Von dem so erhaltenen chemisch reinen Kupfervitriol löst man 69,278 g in Wasser und verdünnt zu 1 l.

b) Seignettesalz-Natronlauge. 173 g weinsaures Natronkali werden in 400 ccm destillirtem Wasser gelöst und 100 ccm einer Natronlauge hinzugefügt, die 516 g Natronhydrat im Liter enthält.

2. Nessler's Reagens.

Man stellt dasselbe am bequemsten nach folgender Vorschrift¹⁾ her: 13 g Quecksilberchlorid löst man in 800 ccm kochendem Wasser, fügt nach und nach 35 g Jodkalium zu, wobei zuerst ein zinnberrother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht, der sich aber bei genügendem Zusatze von Jodkalium löst. Zu der klaren Flüssigkeit tropft man eine Lösung von Quecksilberchlorid, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, löst dann 160 g Kalihydrat darin, verdünnt zum Volumen von 1 l und giesst die gelblich gefärbte klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab.

3. Schaffgot'sche Lösung.

235 g kohlen-saures Ammoniak und 180 ccm Aetzammoniak von 0,92 spec. Gew. werden zu 1 l verdünnt. Diese Lösung wird bekanntlich bei

¹⁾ Krauch, „Die Prüfung der chem. Reagentien“. Berlin, Springer 1891, 124.

der so häufigen Bestimmung der Alkalien gebraucht, um die Magnesia ohne Zusatz eines fixen Alkalis vollständig auszufällen.

4. Stärkelösung¹⁾.

3 g Stärke wird mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrührt und allmählich in 300 g in einer Porzellanschale kochendes Wasser eingetragen; man erhitzt weiter, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Man lässt diese in einem hohen Glase absetzen, giesst das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Die Lösung, im Kühlen aufbewahrt, hält sich längere Zeit; sobald man Pilzvegetation in derselben bemerkt, ist sie zu verwerfen.

Sehr bequem ist die nach Zulkowsky dargestellte wasserlösliche Stärke, welche im Zustande von dickem Brei, den man nicht eintrocknen lassen darf, aufbewahrt wird und von welcher man jedesmal eine kleine Menge mittelst eines Glasstabes entnimmt. Dieselbe ist von Dr. Theod. Schuchardt, Görlitz (Pr. Schlesien), zu beziehen.

5. Jodkaliumstärkelösung.

Man fügt zur Stärkelösung (No. 4) einige Tropfen Jodkaliumlösung. (Jodkaliumstärkepapper siehe S. 152.)

6. Jodzinkstärkelösung.

Man zerreibt 4 g Stärkemehl mit wenig Wasser und giebt die milchige Flüssigkeit nach und nach zu einer siedenden Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 ccm Wasser. Man erhitzt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Lösung fast klar geworden ist, verdünnt mit etwas Wasser, setzt 2 g reines Zinkjodid hinzu, verdünnt auf 1000 ccm und filtrirt. Die Lösung muss an dunklem Orte aufbewahrt werden. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, darf sie sich nicht blau färben.

7. Eisenammoniakalaun-Lösung.

Dieselbe wird in conc. Zustande beim bekannten Volhard'schen Silbertitrirverfahren angewendet. Man löst 6 Th. Eisenvitriol in Wasser, fügt zur Lösung 2 Th. conc. Schwefelsäure und erwärmt auf Zusatz von etwas Salpetersäure so lange, bis eine Probe mit rothem Blutlaugensalz keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Hierauf setzt man 6 Th. Ammoniumsulfat hinzu und dampft zur Krystallisation ein, worauf sich die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet.

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 180.

8. Phosphormolybdänsäure.

Phosphormolybdänsaures Ammoniak wird mit Königswasser wiederholt eingedampft und der Rückstand schliesslich in Wasser gelöst.

9. Phosphorwolframsaures Natron.

100 g wolframsaures Natron und 70 g phosphorsaures Natron werden in 500 ccm mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst. Dient als Reagens auf organische Basen und zur Bestimmung des Theobromins.

10. Schweitzer's Reagens.

Intensiv lasurblaue Flüssigkeit, erhalten durch Lösen von basischem Kupfersulfat oder Kupferoxydhydrat in Ammoniak. Lösungsmittel für Baumwolle und Cellulose überhaupt, sowie für Seide. (Für Wolle nur beim Erwärmen.)

Anhang B.

Die Verarbeitung einiger Rückstände.

In den technischen Laboratorien werden die häufiger gebrauchten Lösungen in grossen Mengen consumirt. Es ist deshalb die Frage der Wiedergewinnung der kostspieligeren Reagentien aus den angesammelten Rückständen von nicht zu unterschätzender pecuniärer Bedeutung.

1. Platinrückstände¹⁾.

Man reducirt dieselben ganz allgemein mit Soda. Erhitzt man Kaliumplatinchlorid mit Alkohol, Wasser und Soda, so wird das mit dem Chlorkalium verbundene Platinchlorid zersetzt; es bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure Chlornatrium, und das dabei oxydirte Platin wird durch den Alkohol unter Bildung von Aldehyd, Essigsäure etc. desoxydirt. Es entsteht Platinmohr, der durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure vollkommen gereinigt werden kann.

Man hebt die Platinrückstände in zwei Gefässen getrennt auf, in dem einen die das Kaliumplatinchlorid enthaltenden Filter, in dem anderen die alkoholischen Waschflüssigkeiten, welche Platinchlorid und dessen Verbindungen mit Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorbarium etc. enthalten.

¹⁾ P. Wagner, „Lehrbuch der Düngerfabrikation“ 1877 S. 191. G. Krause, „Die Industrie von Stassfurt und Leopoldshall“ 1877 S. 113.

Man beginnt die Wiedergewinnung damit, dass man die alkoholischen Waschflüssigkeiten mit so viel gesättigter wässriger Lösung von reinem Chlorkalium, als zum Ausfällen des vorhandenen Platins erforderlich ist, versetzt. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden absetzen, hebert dann den überstehenden Alkohol ab und spült den Bodensatz mit einem Theil des abgeheberten Alkohols in eine Porzellanschale. Hierzu schüttet man das in den Filtern befindliche Kaliumplatinchlorid und kocht die leeren Filter in einer zweiten Schale einige Male mit Wasser aus, giesst auch diese Auszüge in die Porzellanschale, fügt endlich noch kohlen-saures Natron bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und lässt die Schale unter öfterem Umrühren 5—10 Stunden auf dem Dampfapparat stehen.

Es hat sich alsdann der Platinmohr gut abgesetzt, während die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich (von organischen Substanzen herrührend) gefärbt ist¹⁾. Man giesst die Flüssigkeit ab und lässt sie durch ein Filter laufen. Hierauf kocht man den Platinmohr mit Wasser aus, lässt 1—2 Stunden stehen und zieht die klare Flüssigkeit abermals ab. Man kocht jetzt mit Wasser aus, dem ein Drittel Salzsäure zugefügt ist. Alsdann kocht man einmal mit reiner Salzsäure und zweimal mit destillirtem Wasser aus. Schliesslich wird der Mohr auf ein Filter gebracht und nochmals ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet (bei höherer Temperatur würde das Filter verglimmen).

Zum Lösen des so gereinigten Platinmohres benutzt man ein Königswasser, welches aus 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure besteht. Man bringt erstere in eine Spritzflasche und spritzt den Platinmohr vom Filter in eine geräumige Porzellanschale, welche man alsdann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nun erst wird die Salpetersäure hinzugefügt und zwar tropfenweise. In einer Stunde ist die Lösung beendet. Man lässt sie etwas erkalten, filtrirt sie durch schwedisches Filtrirpapier und verdampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so weit, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe zu erstarren anfängt. Man setzt dann kleine Mengen Salzsäure vorsichtig hinzu, verdampft wieder und wiederholt dies so oft, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

Nach dem letzten Eindampfen darf sich kein Geruch nach Chlor oder Salzsäure zeigen. Es bildet sich eine Krystallhaut auf der Oberfläche der Flüssigkeit und das Platinchlorid erstarrt schliesslich zu einem rothbraunen, krystallinischen Salzkuchen. Man löst ihn in 2 Th. Wasser, filtrirt durch ein ausgesüsstes Filter und wäscht dieses nach der Filtration mit einer geringen Menge Wasser nach.

¹⁾ Eine citronengelbe Färbung des Filtrates würde unzersetztes Salz anzeigen.

2. Molybdänrückstände.

Man wendet am besten das P. Wagner'sche Verfahren an. Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden in einer etwa 10 l fassenden Flasche (*A*), die ammoniakalischen Filtrate in einer eben solchen (*B*) angesammelt. Sind die Flaschen gefüllt, so wird ein an einem zugigen Orte aufgestellter Windofen geheizt und ein kleiner Kessel mit Wasser, der eine etwa 5 l fassende Porzellanschale trägt, darauf gesetzt¹⁾. Der Inhalt der Flasche *A* wird klar abgehebert, in die Porzellanschale gegossen und bis auf etwa 1½ l eingedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man lässt die Porzellanschale etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, das man in die Flasche *A* zurückgiesst, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt nun die aus der Flasche *B* inzwischen abgeheberte ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man lässt abdampfen, bis schliesslich sämtliche Flüssigkeit *B* in die Schale gebracht und auf etwa 1½ l eingeeengt worden ist; man filtrirt heiss durch ein Faltenfilter in eine andere Schale und lässt einige Tage kalt stehen.

Die Mutterlauge trennt man jetzt von dem auskrystallisirten molybdänsauren Ammoniak, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, reinigt das Salz durch Umkrystallisiren und verwendet es dann zur Bereitung der Molybdänlösung (S. 166).

Die Mutterlauge engt man bis auf ½ l ein, lässt auskrystallisiren, giesst die zweite Mutterlauge fort, lässt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge wieder auf.

Der Verlust an Molybdänsäure ist bei Anwendung der Wagner'schen Methode sehr gering.

3. Uranrückstände.

Man wendet meist das Verfahren von Reichardt²⁾ an. Das phosphorsaure Uranoxyd wird in conc. roher Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure (um etwa vorhandenes Eisenoxydul zu oxydiren) gelöst. Man verdünnt dann das Filtrat, erwärmt, fügt so lange Soda hinzu, bis das Eisenoxyd sich in Flocken abscheidet, filtrirt wieder und versetzt das Filtrat mit Magnesiamixtur. Nach 12—24 Stunden prüft man,

¹⁾ Wird die Porzellanschale über freiem Feuer mit untergelegtem Drahtnetz oder selbst im Sandbade erhitzt, so zerspringt sie in Folge der sich abscheidenden Kruste von Molybdänsäure regelmässig.

²⁾ Z. anal. Chem. 1874, 310.

ob sämtliche Phosphorsäure ausgefällt ist, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, entfernt durch längeres Erwärmen die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure, fügt noch etwas Salmiak hinzu und fällt darauf aus warmer Lösung das Uranoxyd durch Zusatz von Ammoniak. Das Uranoxydhydrat wäscht man, zuletzt unter Zusatz von etwas Salmiak, aus und löst es in Essigsäure.

Laube¹⁾ hat dieses Verfahren wesentlich vereinfacht und empfiehlt es in folgender Modifikation.

Die bei den Titrationsen von Phosphorsäure mittelst Uranlösung abfallenden Flüssigkeiten werden in einem grossen Topfe unter zeitweiligem Abgiessen der darüber stehenden klaren Lösung so lange angesammelt, bis derselbe zu $\frac{2}{3}$ mit den uranhaltigen Niederschlägen angefüllt ist. Nun erhitzt man die breiige Masse entweder im Topfe selbst mit directem Dampf oder in einem eisernen Kessel über freiem Feuer zum Sieden und setzt solange gewöhnliche Krystallsoda zu, bis der Niederschlag im Wesentlichen gelöst erscheint. Ohne zu filtriren, fügt man nach dem Erkalten der Flüssigkeit soviel Aetzammon hinzu, dass sie deutlich darnach riecht, hierauf unter Umrühren so lange von einer aus gleichen Theilen Ammonsulfat und Magnesiumsulfat bestehenden Mischung, bis alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt ist. Nachdem sich die Flüssigkeit nach etwa 12 Stunden geklärt hat, hebert man dieselbe ab. Den Rückstand wäscht man unter wiederholtem Abgiessen mit ammoniakalischem Wasser aus, filtrirt die Waschwässer und bringt den Rückstand zuletzt auf's Filter.

Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden jetzt in geräumigen, zur Hälfte damit angefüllten Töpfen mit Salz- oder Schwefelsäure neutralisirt und durch Kochen von gelöster Kohlensäure vollständig befreit. Nun fällt man siedend heiss das Uran mit Aetzammon als Uranoxydammon. Der Niederschlag lässt sich anfangs mit heissem Wasser durch Decantiren leicht auswaschen, später muss man dem Waschwasser eine geringe Menge eines Ammonsalzes zufügen, weil sich sonst der Niederschlag nicht vollständig absetzt.

Nach beendetem Auswaschen kann der Niederschlag, falls man Urannitrat wünscht, in einem Ueberschuss von Salpetersäure gelöst werden. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung scheiden sich Krystalle aus, welche man auf einem Trichter sammelt und mit wenig kaltem Wasser deckt. Das so erhaltene Salz ist chemisch rein, enthält vielleicht Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Ammoniak. Das Ammon und andere Verunreinigungen befinden sich in der Mutterlauge, die man am besten bis zur nächsten Aufbereitung aufbewahrt.

¹⁾ Z. angew. Chem. 1889, 575.

4. Silberrückstände.

Zu ihrer Verarbeitung empfiehlt sich folgendes Verfahren. Man giesst zunächst von dem Gefässe, in welchem die Rückstände sich befinden, die überstehende Flüssigkeit möglichst ab, versetzt unter Umrühren mit lauwarmem Wasser, decantirt und wiederholt dies mehrere Male. Alsdann bringt man die von den Filtrerrückständen zuvor möglichst befreiten Rückstände auf ein grosses, glattes Filter und wäscht sie auf demselben vollkommen mit heissem Wasser aus.

Alsdann belegt man den Boden einer grossen Porzellanschale mit einer starken Schicht von Zink, setzt auf letzteres eine das ausgewaschene Chlorsilber enthaltende Platinschale von etwa 12—14 cm Durchmesser, füllt die grosse Schale derart vorsichtig mit Wasser an, dass dasselbe die kleinere samt Inhalt vollkommen bedeckt und fügt nun conc. Schwefelsäure hinzu, bis eine mässig starke Gasentwicklung beginnt. Von Zeit zu Zeit setzt man conc. Schwefelsäure von Neuem hinzu.

Das Chlorsilber wird, ohne sich in seiner äusseren Beschaffenheit viel zu ändern, zu Silber reducirt. Man wäscht letzteres vollkommen aus, löst es im Kochkolben in nicht zu starker Salpetersäure (von etwa 1,18 spec. Gew.), kocht die salpetrigen Gase möglichst weg, verdünnt mit Wasser, filtrirt von Resten unzersetzten Chlorsilbers ab, verdampft in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und trocknet auf kochendem Wasserbade, bis der Geruch nach Säure vollkommen verschwunden ist. Die neutrale Lösung in Wasser wird filtrirt und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Das auskrystallisirte salpetersaure Silber wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus den beiden Mutterlaugen wird durch abermaliges Eindampfen eine weitere Menge salpetersaures Silberoxyd gewonnen. Die nunmehr resultirenden Mutterlaugen wandern in die Gefässe, in welchen die Silberrückstände angesammelt werden, zurück und werden in denselben mit Chlorbariumlösung völlig ausgefällt.

Die Prüfung der Messutensilien und chemischen Reagentien.

I. Die Prüfung der Messutensilien auf Richtigkeit.

Von

Dr. Böckmann.

Während die Prüfung der chemischen Reagentien durch das vortreffliche Buch von Krauch¹⁾ ganz bestimmte Vorschriften und Untersuchungsprincipien erhalten und in Folge dessen auch rasch allgemeinere Verbreitung gefunden hat, fehlt es für die nicht minder wichtige Prüfung der Messutensilien bisher an solchen allgemein, wenn auch nur stillschweigend angenommenen und in einer Druckschrift jedermann zugänglich gemachten Prüfungsmethoden. Ja die technischen Laboratorien, welche regelmässige Prüfungen ihrer sämtlichen Messutensilien auf Richtigkeit vornehmen, dürften augenblicklich noch gewiss in der Minorität sein. So lange es aber nicht zum feststehenden Grundsatz aller Laboratorien geworden ist, bei jedem Bezug chemischer Reagentien und chemischer Messutensilien eine geeignete, wenn auch in vielen Fällen zweckmässig abgekürzte Controle sämtlicher einzelner Objecte vorzunehmen, so lange haben wir eben einen nicht zu Recht bestehenden Zustand.

Das Bedürfniss nach gut controlirten, zuverlässigen und im Handel beziehbaren Messutensilien hat sich indessen in den letzten Jahren immer mehr geltend gemacht. Es würde aber sicherlich schon längst zu weit lebhafterem Ausdrücke gelangt sein, wenn eben jedes Laboratorium regelmässig sich von der Richtigkeit seiner bezogenen Thermometer, Aräometer, Büretten, Pipetten und Messflaschen (Literkolben) überzeugte. Der solideste Ruf einer Handlung chemisch-physikalischer Utensilien bietet augenblicklich keine absolut sichere Gewähr dafür, dass man correcte Messutensilien erhält. Diese Firmen sind ja auch in den selteneren Fällen die Verfertiger

¹⁾ „Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“. 2. Aufl. Berlin 1891. Julius Springer.

der Messutensilien, und da die regelrechte Controle der Laboratorien fehlt, so fehlt die nachhaltige Reclamation und damit der Antrieb für die Handlung zur eigenen scharfen Controle und Reclamation.

Wer gewohnt ist, regelmässig solche Controle vorzunehmen, weiss, wie oft die verschiedenen Messutensilien auch bescheideneren Anforderungen nicht entsprechen. Geradezu enorme Fehler zeigen zuweilen beispielsweise die billigeren Aräometer, wie sie in allen chemischen Fabriken massenhaft verbreitet sind. Ich gebe hier das Prüfungsergebniss von einem Dutzend solcher in $\frac{1}{10}^0$ getheilten Aräometer an, wobei ich die beobachteten Differenzen von dem richtigen Grad mit +, resp. — anführe.

+ 0,15, + 0,40, + 0,50, + 0,30, + 0,20, \pm 0,0, + 0,10, + 0,30, + 0,30,
 \pm 0,0, + 0,20, + 0,30.

Aber auch beste Aräometer aus besten chemischen Handlungen bezogen, ergaben mir oft entschiedene Unrichtigkeiten. Ich führe hierfür als Beispiel das Ergebniss der Controle von 10 solchen Aräometern (ebenfalls in $\frac{1}{10}^0$ getheilt) an.

Dreimal \pm Null, dreimal +, resp. — 0,05, einmal + 0,10, zweimal +, resp. — 0,15 und einmal + 0,20.

Wie viele in ihren Angaben geradezu gräuliche Thermometer fristen unbeanstandet jahrelang ihr Dasein in technischen Laboratorien! Die Entschuldigung, dass solche unrichtige Thermometer ja nur für die Temperaturangaben der Trockenschränke u. dgl. dienen, ist nicht stichhaltig. Und wie oft wird dies auch vergessen und ein solches Thermometer mit vielleicht $1\frac{1}{2}$ — 2^0 Differenz von den richtigen Angaben zu Schmelzpunktbestimmungen, zu Ermittlungen der Normaltemperatur u. dgl. benutzt! Auch bei den Thermometern, gerade so wie Aräometern, Büretten, Pipetten und Messkolben laute deshalb die Parole „unter allen Umständen keinen Schund, sondern nur wirklich gute Waare im Laboratorium dulden!“

Natürlich wird man bei Bemessung der zulässigen Fehlergrenzen für technische Laboratorien wesentlich mildere Normen aufstellen können, als für streng wissenschaftliche Versuche. So sind beispielsweise die von Winkler¹⁾ als durchschnittlich zulässig angegebenen Schwankungen von

0,010 g bei der	10	ccm-Pipette
0,040 - - -	50	- -
0,050 - beim	250	- -Messkolben
0,070 - - -	500	- -
0,100 - - -	1000	- -

nach meinen Erfahrungen mit dem augenblicklich im Handel cursirenden Materiale für den Massengebrauch in technischen Laboratorien, wo oft ein

¹⁾ „Die Maassanalyse“. Freiberg 1883 S. 19.

halbes hundert Büretten, Pipetten, Messkolben und darüber gleichzeitig in Gebrauch stehen, zu enge bemessen. Man müsste zu viele Waare als unbrauchbar opfern, ohne dass dies zur Erreichung technisch genauer Resultate nothwendig wäre. Mit Recht sagt Winkler (l. c.): „Uebrigens ist solche (absolut genaue) Uebereinstimmung nicht unbedingtes Erforderniss; es kann der Wasserinhalt eines Literkolbens statt 1000 g recht wohl einmal 999 g wiegen und es hat dies nichts auf sich, wenn auch nur der Inhalt der übrigen Messgefäße kleiner und zwar im nämlichen Verhältnisse kleiner ist.“

Der technische Chemiker wird auch heute schon, wo hinsichtlich der Genauigkeit der chemischen Messutensilien keineswegs ideale Zustände herrschen, mit leichter Mühe unter den von ihm controlirten Objecten eine genügende Anzahl solcher auswählen können, die auch grösseren Ansprüchen an Genauigkeit genügen und die er sich desshalb für seine eigenen Arbeiten, resp. für den möglichste Genauigkeit erfordernden Theil seiner Arbeiten reservirt. Für die übrigen „technischen Analysen“ im engeren Sinne, wo man höchste Genauigkeit nicht zu erstreben hat, genügen aber Messutensilien mit relativ geringerer Genauigkeit. Ich schlage vor, vorläufig für technische Analysen folgende Fehlergrenzen als gestattet anzunehmen.

Für Pipetten von:

	1	2	5	10	20	25 Cubikcentimetern
±	0,002	0,004	0,010	0,020	0,040	0,050

Dies würde also $\pm \frac{1}{500}$ des Volumens entsprechen.

Für die grösseren Volumina als 25 (seien es nun Pipetten, Büretten oder Messkolben) dürfte $\frac{1}{1000}$ des Volumens als zulässige äusserste Fehlergrenze für technische Analysen zu gestatten sein. Man hätte also bei einem Volumen von:

	50	100	200	250	400*)	500	800*)	1000	1500	2000
±	0,05	0,10	0,20	0,25	0,40	0,50	0,80	1,00	1,50	2,00

Was dann nicht innerhalb dieser Fehlergrenzen fällt, muss verworfen werden. Sowie einmal erst die beständige, regelrechte Controle der sämtlichen Messutensilien der Laboratorien eingeführt sein wird — was sie augenblicklich noch keineswegs ist —, wird man wohl auch die Ansprüche an die Exactheit der Messgefäße entsprechend erhöhen können. Man hüte sich aber, in dieser Beziehung für die technischen Analysen zu strenge Anforderungen zu stellen, die lediglich das Arbeitsmaterial unnöthig vertheuern und die technischen Chemiker von der beständigen eigenen Controle abschrecken würden. Derartige Prüfungsmethoden müssen, falls sie

1) C. Desaga, Heidelberg, fertigt auf meine Veranlassung Messkolben von 400 und 800 ccm an, die ein bequemes Arbeiten mit 1 resp. 10 g Substanz (1,25, resp. 12,5 zu 1000, resp. 500 und hiervon 800, resp. 400 ccm) gestatten.

allgemeine Anwendung in den technischen Laboratorien finden sollen, möglichst einfach sein. Detailirte, peinlich genaue Arbeitsvorschriften bleiben den amtlichen Prüfungsstätten allein vorbehalten.

Wir besprechen nun der Reihe nach einfache, aber für den technischen Gebrauch vollkommen genügende Prüfungen der Thermometer, Messkolben, Aräometer, Büretten und Pipetten auf ihre Richtigkeit.

a. Thermometer.

Seit dem Jahre 1885 übernahm die kaiserliche Normal-Aichungs-Commission die amtliche Prüfung von Quecksilberthermometern in grösserem Umfange. Diese Befugniss wurde zwei Jahre später der neu in's Leben getretenen Physikalisch-technischen Reichsanstalt, Abtheilung II übertragen¹⁾.

Die Prüfung von Thermometern für höhere Temperaturen hat erst seit Einführung des von dem glastechnischen Laboratorium (Schott u. Gen.) in Jena hergestellten Normalthermometer-Glases erheblich an Bedeutung gewonnen. Durch die nunmehr fast allgemein gewordene Verwendung dieses Glases bei der Herstellung besserer Thermometer ist es erst möglich geworden, eine bestimmte Unveränderlichkeit der thermometrischen Angaben auf Jahre hinaus zu gewährleisten. Es ist das Verdienst von Rudolf Weber, zuerst auf die Beziehungen der chemischen Zusammensetzung des Glases zur thermischen Nachwirkung hingewiesen und gezeigt zu haben, dass man entweder ein reines Kaliglas oder ein reines Natronglas zur möglichsten Vermeidung genannter unangenehmer Erscheinungen für Anfertigung der Thermometer wählen müsse.

Seit dem Jahre 1887 etwa werden von der Firma Warmbrunn, Quilitz und Co. in Berlin auf Veranlassung von Allihn²⁾ amtlich geprüfte Normalthermometer von 0—50°, 0—100°, 0—200° und 0—360° mit verschieden feiner Theilung hergestellt. Das zu diesen Thermometern verwendete Jenaer Normalglas hat nach Allihn³⁾ die Schmelzungsnummer XVI^{III} und folgende Zusammensetzung:

Zinkoxyd	7	Procent.
Calciumoxyd	7	-
Natron	14 $\frac{1}{2}$	-
Thonerde	2 $\frac{1}{2}$	-
Borsäure	2	-
Kieselsäure	67	-

¹⁾ Vergl. Wiebe, „Ueber die amtliche Prüfung von Thermometern“, Z. anal. Chem. 1891, 1.

²⁾ Chem. Z. 1888, 1555.

³⁾ Z. anal. Chem. 1889, 436.

Das auf Weber's Veranlassung von Greiner und Friedrichs in Stützerbach hergestellte Thermometerglas zeigt zwar ebenfalls ein gutes Verhalten, steht jedoch dem Jenaer Glase nach.

Die sogenannten Nachwirkungserscheinungen¹⁾ äussern sich theils in einer vorübergehenden Erniedrigung, theils in einer bleibenden Erhöhung des Eispunktes. Die erstere tritt jedesmal ein, wenn ein Thermometer einige Zeit erhitzt und darauf schnell abgekühlt wird. Das gläserne Quecksilbergfäss, welches beim Erhitzen ausgedehnt worden ist, nimmt erst nach und nach seine alte Gestalt wieder an. Sobald dies geschehen, hat auch der Nullpunkt wieder seine frühere Lage erreicht. Die Ausgleichung der vorübergehenden Erniedrigung findet bei Thermometern aus Jenaischem Normalglase schon nach 2 bis 3 Tagen, bei solchen aus anderen Glassorten erst nach Wochen oder Monaten statt. Es beträgt die Depression des Eispunktes nach Erwärmung auf 100° bei Thermometern aus Jenaer Glas durchschnittlich nur etwa 0,06°, während sie bei Thermometern aus dem gewöhnlichen Thüringer Glas mehr als den zehnfachen Betrag erreichen kann.

Die Erhebung („der Anstieg“) des Eispunktes wird durch den Ausdehnungsrest verursacht, welcher in dem Quecksilbergfäss von der hohen Erhitzung bei der Anfertigung her noch vorhanden ist und nur sehr allmählich (nach Jahren) verschwindet. Der Anstieg des Eispunktes beträgt bei Jenaer Normalglas durchschnittlich 0,03° nach 3 Jahren, bei gewöhnlichem Thüringer Glas das Zehnfache dieses Betrages.

Aus den neueren Untersuchungen von Allihn geht hervor, dass man durch 30stündiges Erhitzen der Thermometer aus Jenaischem Glas auf etwa 300° bei der Anfertigung die so überaus störende Erhöhung des Eispunktes, die sonst während des Gebrauches allmählich eintritt, auf einmal herbeiführen kann. Die Firma Warmbrunn, Quilitz und Co. unterwirft in Folge dessen alle ihre Normalthermometer vor Herstellung der Scala einer solchen 30stündigen Erhitzung auf 300°²⁾.

Die Prüfung der Thermometer auf diese Nachwirkungserscheinungen fällt also zusammen mit der Ermittlung des Eispunktes, welche auf folgende einfache Weise geschieht. Man füllt einen grossen Trichter, unter welchem ein Becherglas zur Aufnahme des abtropfenden Wassers steht, mit klein zerstoßenem Eis und führt in letzteres das Thermometer derart ein, dass gerade noch sein Nullpunkt deutlich ablesbar herausragt. Man lässt das Thermometer etwa 15 Minuten im Eise stehen, dann liest man (am besten mittelst eines Kathetometers) ab.

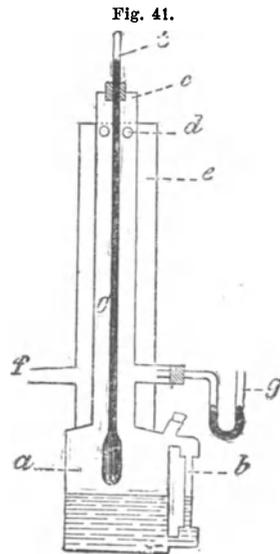
¹⁾ Vergl. Pernet in Carl's Rep. der physikal. Technik **11**, 308; Z. anal. Ch. **1883**, 67; Allihn, ibidem **1889**, 435 u. **1890**, 381.

²⁾ Ueber das „Ansteigen des Eispunktes“ siehe Crafts (C. r. **91**, **94**, **95**), Wiebe (Z. f. Instrumentenkunde **1888**, 373), R. Weber (D. Chem. Z. v. 9. Oct. 1888), Allihn (Z. anal. Chem. **1890**, 381).

Die Bestimmung des Siedepunktes pflegt man in den technischen Laboratorien in bekannter Weise vorzunehmen, indem man in einem geeigneten Destillationsgefässe (z. B. einem grösseren Fractionirkolben), in welches das zu prüfende Thermometer mit einem möglichst grossen Theile seiner Scala hineinragt, Wasser zum Sieden erhitzt und im Uebrigen wie weiter unten verfährt. Selbstverständlich hat man auch bei einer derartigen einfachen, mehr improvisirten Ermittlung des Siedepunktes die Siedetemperatur des Wassers bei dem auf 0° reducirten Barometerstande zu vergleichen mit der gefundenen Versuchszahl.

Die exacte Prüfung des Siedepunktes¹⁾ wird wie folgt vorgenommen. Man bringt das Thermometer in ein sog. Hypsometer, in dem es ganz von strömendem Dampf umgeben ist, so dass nur der Scalenthail von 90° bis 100° aus dem Apparat herausieht.

Dieser Dampfentwickler (Fig. 41) besteht aus einem Siedegefäss (*a*) mit Wasserstandszeiger (*b*), in dem Wasser zum Kochen gebracht wird, und einem darauf gesetzten Cylinder (*c*) für das Quecksilberthermometer (*t*). Dieser Cylinder ist mit einem Dampfmantel (*e*) umgeben, um jede Abkühlung von aussen her zu verhindern. Der in *a* entwickelte Dampf strömt in *c* in die Höhe, dann durch die Oeffnungen *d* in den Dampfmantel *e* und verlässt diesen bei *f*. Ausserdem ist ein Manometer (*g*) angebracht, um eine Ueberhitzung zu vermeiden. Die Kugel des Thermometers darf nicht in das Wasser tauchen, da siedendes Wasser keine constante Temperatur hat, sondern muss frei im strömenden Dampf hängen. Man kocht 10 Minuten, worauf man den Siedepunkt des Thermometers, den Barometerstand und die Temperatur der Luft an einem beim Barometer hängenden Thermometer abliest.



Wegen der Ausdehnung der Quecksilbersäule durch die Wärme (Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers für 1° und $1\text{ mm} = 0,00018\text{ mm}$) hat man zunächst den Barometerstand auf 0° zu reduciren²⁾ und alsdann mit Hülfe beistehender Tabelle den diesem reducirten Barometerstand entsprechenden Siedepunkt des Wassers aufzusuchen und mit Hülfe dieser und der bei der

¹⁾ Emmerich u. Trillich, „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen“. München, M. Rieger, 1889 S. 5.

²⁾ Im 3. Bande dieses Werkes findet sich eine diese Reduction der Barometerstände auf 0° ersparende Tabelle angegeben.

Prüfung des Thermometers direct gefundenen Zahl, falls beide nicht absolut übereinstimmen, die entsprechende Correctur für den Siedepunkt anzubringen.

Siedepunkte des Wassers
bei verschiedenen Barometerständen (nach Regnault).

mm	° Cels.						
580	92·62	677	96·80	710	98·11	743	99·37
585	84	3	84	1	15	4	41
590	93·07	9	88	2	19	5	44
595	30	680	92	3	22	6	48
600	52	1	96	4	26	7	52
605	75	2	97·00	5	30	8	56
610	97	3	04	6	34	9	59
615	94·19	4	08	7	38	750	63
620	41	5	12	8	42	1	67
625	62	6	16	9	46	2	71
630	84	7	20	720	50	3	74
635	95·05	8	24	1	53	4	78
640	27	9	28	2	57	5	82
645	48	690	32	3	61	6	85
650	69	1	36	4	65	7	89
655	90	2	40	5	69	8	93
660	96·10	3	44	6	73	9	96
1	14	4	48	7	76	760	100·00
2	19	5	52	8	80	1	04
3	23	6	56	9	84	2	07
4	27	7	60	730	88	3	11
5	31	8	64	1	92	4	15
6	35	9	68	2	95	5	18
7	39	700	72	3	99	6	22
8	43	1	76	4	99·03	7	26
9	47	2	79	5	07	8	29
670	51	3	83	6	11	9	33
1	55	4	87	7	14	770	37
2	59	5	91	8	18	775	55
3	64	6	95	9	22	780	73
4	68	7	99	740	26		
5	72	8	98·03	1	29		
6	76	9	07	2	33		

Beispiel. Ein Laboratoriumsthermometer zeigte den Siedepunkt 98,2°; der Barometerstand war 713 mm, die Temperatur des am Barometer befindlichen Thermometers +15°.

Der auf 0° reducirte Barometerstand ist demnach

$$713 - (713 \times 0,00018 \times 15) = 713 - 1,9 = 711,1 \text{ mm.}$$

Nach unserer Tabelle ist die Siedetemperatur

$$\text{bei 711 mm } 98,15^\circ$$

$$\text{- 712 - } 98,19^\circ$$

$$\text{also bei 711,1 mm} = 98,15 + 1 \times 0,004 = 98,154^\circ.$$

Da unser Thermometer $98,20^{\circ}$ zeigt, so zeigt es $0,05^{\circ}$ zu hoch, die Correctur für den Siedepunkt ist also $-0,05^{\circ}$.

Bei den Thermometern für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch kann man es bei der Prüfung des Eis- und Siedepunktes bewenden lassen. Handelt es sich aber um feinere Thermometer, so hat man noch die Prüfung der Punkte des Fundamentalabstandes¹⁾ vorzunehmen.

Man versteht darunter die Prüfung der Richtigkeit der Grade zwischen 0 und 100 durch Vergleichung mit einem Normalthermometer (am besten aus Jenaer Normalglas).

Man bringt die beiden Thermometer in ein ca. 10 Liter haltendes Holzgefäß mit Wasser und zwar so, dass die Kugeln in gleicher Höhe und von Boden und Wandungen 10 cm weit entfernt sind, mischt das Wasser durch Einblasen von Luft mittelst eines Schlauches gut durch und beobachtet nach 10 Minuten den Stand beider Thermometer. Dann gießt man warmes Wasser zu, mischt gut durch und beobachtet wieder nach 10 Minuten etc.

Das Ablesen geschieht am besten mittelst Kathetometers. Die Ablesungen notirt man dann und berechnet daraus, falls sich Abweichungen zeigen, eine Correctionstabelle. Falls sich zwischen 2 Punkten Abweichungen in den Angaben zeigen, macht man entweder eine dritte Beobachtung zwischen beiden Punkten oder man verfährt folgendermaassen:

Man habe z. B. gefunden, dass das zu prüfende Thermometer bei 10° vom Normalthermometer um $+0,1^{\circ}$ abweicht, bei 20° aber um $+0,4^{\circ}$. Zweifellos verändert das Thermometer somit zwischen 10 und 20° seine Angaben.

Man nimmt nun an, die Grösse der Aenderung vertheile sich gleichmässig über den ganzen Zwischenraum. Von 10 bis 20° ändert sich die Correctur von $0,1^{\circ}$ auf $0,4^{\circ}$, also um $\frac{4}{10}$. Es werden nun im Zwischenraum von 10° bis 20° Punkte liegen, bei denen die Correctur $0,2^{\circ}$ und $0,3^{\circ}$ beträgt. Man findet diese Punkte rechnerisch, indem man den Abstand von 10° bis 20° in 4 Th., entsprechend der Aenderung um $\frac{4}{10}$ theilt, also $10:4=2,5^{\circ}$; nach je $2,5^{\circ}$ verändert sich die Correctur demnach um $0,1^{\circ}$.

Die Correctur	$0,1^{\circ}$	reicht von	10°	bis	10°	$+2,5^{\circ}=12,5^{\circ}$
-	-	$0,2^{\circ}$	-	-	$12,6^{\circ}$	$-12,5^{\circ}+2,5^{\circ}=15,0^{\circ}$
-	-	$0,3^{\circ}$	-	-	$15,1^{\circ}$	$-15,0^{\circ}+2,5^{\circ}=17,5^{\circ}$
-	-	$0,4^{\circ}$	-	-	$17,6^{\circ}$	$-20,0^{\circ}$

Zu solchen Correcturen dürfen aber so weit abliegende Temperaturdifferenzen, wie von 10° bis 20° , nicht benutzt werden, in diesem Falle müsste vielmehr eine Ablesung mindestens bei 15° oder je nach dem Zweck von Grad zu Grad eingeschoben werden.

¹⁾ Emmerich u. Trillich l. c. S. 8.

Beispiel. Es wurden die folgenden Ablesungen gemacht:

Normal-	zu controlirendes	
	Thermometer	Correctur
	0	± 0
	5,7	+0,1
	10,4	+0,4
	15,4	+0,2
	21,5	+0,2
	26,1	+0,1
	29,8	-0,2

Man erhält hieraus eine Correctionstabelle durch folgende Rechnungen:

von 0° bis	$\frac{0 + 5,6}{2}$	= 2,8° die	Correctur	± 0
- 2,9° -	5,6°	-	-	+ 0,1
- 5,7° -	$\left(5,6 + \frac{10 - 5,6}{4}\right)$	= 6,7° -	-	+ 0,1
- 6,8° -	(6,7 + 1,1)	= 7,8° -	-	+ 0,2
- 7,9° -	(7,8 + 1,1)	= 8,9° -	-	+ 0,3
- 9,0° -	10°	-	-	+ 0,4
- 10,1° -	$\left(10 + \frac{15,2 - 10}{3}\right)$	= 11,7° -	-	+ 0,4
- 11,8° -	(11,7 + 1,7)	= 13,4° -	-	+ 0,3
- 13,5° -	15,2°	-	-	+ 0,2
- 15,3° -	21,3°	-	-	+ 0,2
- 21,4° -	$\left(21,3 + \frac{26 - 21,3}{2}\right)$	= 23,6° -	-	+ 0,2
- 23,7° -	26°	-	-	+ 0,1
- 26,1° -	$\left(26 + \frac{30 - 26}{4}\right)$	= 27° -	-	+ 0,1
- 27,1° -	(27 + 1)	= 28° -	-	± 0
- 28,1° -	(28 + 1)	= 29° -	-	- 0,1
- 29,1° -	30°	-	-	- 0,2

Daraus ergibt sich durch Zusammenfassung der gleichen Correcturen die folgende Correctionstabelle:

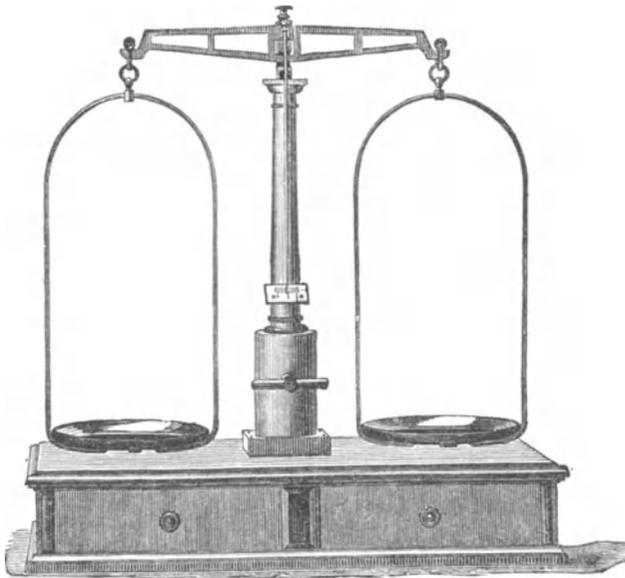
Von 0° bis	2,8° ist einzutragen	$t \pm 0^0$
- 2,9° -	6,8° -	- +0,1 ⁰
- 6,9° -	7,9° -	- +0,2 ⁰
- 8,0° -	9,0° -	- +0,2 ⁰
- 9,1° -	11,7° -	- +0,4 ⁰
- 11,8° -	13,4° -	- +0,3 ⁰
- 13,5° -	23,6° -	- +0,2 ⁰
- 23,7° -	27,0° -	- +0,1 ⁰
- 27,1° -	28,0° -	- $\pm 0^0$
- 28,1° -	29,0° -	- -0,1 ⁰
- 29,1° -	30,0° -	- -0,2 ⁰

b) Messkolben.

Die Prüfung derselben ist ausserordentlich einfach, wenn man sich — was ich zur Ausführung derartiger Versuche für fast unumgänglich notwendig halte — einer Wage, die bei einer Tragkraft von 5 kg mindestens noch 0,05 g (also den hunderttausendsten Theil ihrer Maximalbelastung) anzeigt, bedient.

Eine solche geeignete Wage ist beispielsweise No. 1989 im Preisverzeichnisse von C. Desaga, Heidelberg, angeführt. Dieselbe hat bei einer Tragkraft von 5 kg eine Säulenhöhe von 52 cm; die abnehmbaren Schalen

Fig. 42.



haben 22 cm Durchmesser und kostet diese Wage in sehr eleganter Ausstattung (Fig. 42) mit Kasten Mk. 80, ohne Kasten Mk. 65. Die Empfindlichkeit ist in der Regel noch eine beträchtlich grössere als garantirt. Ausser dem Kasten noch mit elegantem Glaskastenaufsatz versehen, kosten diese Wagen, welche bis zu 20 kg Maximalbelastung bei entsprechend höheren Preisen geliefert werden, je nach Grösse Mk. 25—50 mehr. Hat man diesen Glaskastenaufsatz nicht dazu gekauft, so versäume man es nicht, in solchen technischen Laboratorien, wo keine vor Säuredämpfen etc. geschützte besondere Räume für Aufstellung der Wagen vorhanden sind, diese Wage sofort nach Gebrauch in einen geeigneten Schrank oder dgl. zu stellen,

weil sonst unfehlbar nach kurzer Zeit die Empfindlichkeit Noth gelitten haben würde.

Da eine derartige Tarirwage zu einer ganzen Reihe anderer chemischer Arbeiten höchst praktisch ist, so kann ich nur wiederholt empfehlen, sich eine solche anzuschaffen. Man erleichtert sich damit die zahlreichen Prüfungen der Messkolben ganz ausserordentlich. Hat man eine solche Wage nicht zur Verfügung, so muss man sich damit helfen, dass man mittelst einer vorher geprüften und möglichst exacten 50- und 100 ccm-Pipette den Raum der verschiedenen Messkolben entsprechend oft ausmisst und alsdann mit solchen controlirten Messkolben von 200, 250, 400 ccm etc. die grösseren Kolben von 800, 1000, 1500, 2000 ccm controlirt. Es braucht nicht betont zu werden, wie mühsam und relativ unzuverlässig hierdurch diese Prüfungen werden, wenn man Dutzende von Messkolben auf einmal zu controliren hat, was beim Massenbezüge grosser technischer Laboratorien der Fall sein wird.

Will man eine grössere Zahl Messkolben prüfen, so hält man sich eine oder mehrere grössere Flaschen mit auf 17,5^o gebrachtem, destillirtem Wasser bereit, füllt die vorher vollkommen getrockneten und der Reihe nach genau abgewogenen und mit ihrem Taragewicht notirten Messkolben wieder der Reihe nach mit destillirtem Wasser von 17,5^o (eine Differenz von $\pm 0,5^o$ in der Temperatur des Wassers ist im Nothfalle noch zulässig) und bestimmt die Gewichtszunahme, hierdurch also auch den Rauminhalt der Kolben bis zur Marke. Werden dabei die auf S. 178 angegebenen äusserst zulässigen Fehlergrenzen überschritten, so sind die betreffenden Messkolben zu werfen.

Nicht selten ziehen Laboratorien vor, die Messkolben ohne angebrachte Marke zu beziehen und die exacte Ausmessung sowie die Anbringung der Marke selbst vorzunehmen.

Es haben sowohl der Verein deutscher Eisenhüttenleute als der Vorstand der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie bei der physikalisch-technischen Reichsanstalt die Aichung von Messflaschen, Büretten und Pipetten beantragt¹⁾.

Bereits im October 1890 regte die kaiserl. Normal-Aichungs-Commission die Frage an, ob es nicht an der Zeit sei, für die Maassanalyse statt des jetzt gebräuchlichen Mohr'schen Liters das wahre Liter als Maasseinheit einzuführen²⁾.

Es seien der genannten Commission Anträge zugegangen, Messflaschen, Büretten und Pipetten amtlich zu prüfen und zu beglaubigen; es erscheine ihr aber nicht thunlich, „dass im Widerspruch zur Maass- und Gewichts-

¹⁾ Z. angew. Chem. 1891, 159.

²⁾ Vergl. den Aufsatz von Prof. Ost in Chem. Z. 1890, 1747.

ordnung und zu den Vorschriften der Commission ein Gefäss als ein Liter beglaubigt werde, welches um etwa 2 ccm grösser als ein (wahres) Liter sein solle“.

Das wahre Liter erhält man durch Abwägen von destillirtem Wasser von $+ 4^{\circ}$ C. im luftleeren Raume mittelst eines Kilogrammgewichtes. Bringt man, wie das jetzt zur Herstellung einer Literflasche nach Mohr geschieht, auf die eine Schale einer Wage eine leere Glasflasche nebst einem Messingkilogramm und tarirt, entfernt dann das Kilogrammgewicht und füllt dafür Wasser von $+ 17,5^{\circ}$ C. in die Flasche, bis wieder Gleichgewicht in der Luft hergestellt ist, so ist der vom Wasser erfüllte Raum grösser als ein Liter. Da das Wasser sich beim Erwärmen von $+ 4^{\circ}$ auf $17,5^{\circ}$, von 1 Vol. auf rund 1,00126 Vol. ausdehnt, so ist das „Mohr'sche“ Liter, wegen Abwägens bei $17,5^{\circ}$ statt bei 4° , um 1,26 ccm zu gross. Es ist ferner um den weiteren Betrag zu gross, welcher sich aus den Gewichten der durch die Flasche und das Kilogrammgewicht verdrängten ungleichen Luftmengen ergibt. Die durch ein Kilogramm Wasser verdrängte Luft wiegt im Mittel 1,20 g, die durch das Messingkilogramm (spec. Gew. 8,4) verdrängte Luft $\frac{1,20}{8,4} = 0,14$ g; mithin sind wegen Vernachlässigung des Luftgewichtes $1,20 - 0,14 = 1,06$ g Wasser zu viel abgewogen worden. Danach wäre das Mohr'sche Liter um $1,26 + 1,06 = 2,32$ ccm grösser als das wahre Liter. Endlich fordert die Normal-Aichungs-Commission noch, ihren Grundsätzen gemäss, dass das geprüfte Gefäss den angenommenen Fassungsraum bei 0° besitze; in Folge dessen sind für die Zusammenziehung des Glasgefässes von $17,5$ bis 0° abzuziehen 0,44 ccm, so dass das neu einzuführende wahre Liter um 1,88 ccm kleiner werden würde als das jetzige Mohr'sche. Um das wahre Liter nach dem Mohr'schen Abwägeverfahren herzustellen, sind statt 1 kg nur 998,12 g Messinggewichte auf die Wagschale zu legen.

c. Aräometer¹⁾.

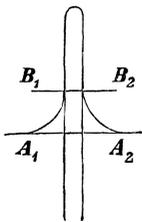
Hat man sich mittelst der einfachen Prüfungen, wie sie unter b beschrieben wurden, von der Richtigkeit seiner Messkolben überzeugt, so ist die (ja nie zu versäumende!) Prüfung der Aräometer eine ebenso einfache Sache. Man wählt für die Aräometer — seien dieselben nun solche mit willkürlicher oder rationeller Scala, sog. Densimeter — Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure (oder auch Lösungen von reinem Salz u. dgl.), resp. unverdünnte concentrirte Schwefelsäure für die Dichtigkeiten über Eins und Mischungen aus Wasser und Alkohol, bzw. aus Benzin und

¹⁾ Vergl. Weinstein, „Ueber die Bestimmung von Aräometern“. Berlin, Julius Springer

Petroleum für Dichtigkeiten unter Eins, ermittelt in geprüften Messkolben das wirkliche Gewicht und hieraus das wirkliche spezifische Gewicht dieser auf $17,5^{\circ}$ abgekühlten, resp. erwärmten Flüssigkeiten und vergleicht diese Angaben mit den direct durch die betreffenden Aräometer erhaltenen, event. unter Benutzung der Tabellen, welche die verschiedenen üblichen Grade auf spezifisches Gewicht umrechnen.

Dass die Aräometer vor ihrer Prüfung auf's Sorgfältigste mit Wasser zu reinigen und abzutrocknen sind, dass das Einsinkenlassen derselben in die Flüssigkeit vorsichtig und dass das Ablesen von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels $A_1 A_2$, nicht bei $B_1 B_2$ zu erfolgen hat, darf als selbstverständlich vorausgesetzt werden.

Fig. 43.



Nach meinem Vorschlage möge man für zu genaueren Bestimmungen dienende, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilte Aräometer eine Differenz von $\pm 0,05^{\circ}$ gegen die richtigen Angaben, bei Aräometern für die technische Fabrikscontrole einen Fehler von $\pm 0,1^{\circ}$ gestatten, wobei man aber diese Correctur auf dem Instrumente durch eine entsprechende Etikette vermerkt. Ich halte auch für diese technische tägliche Controle die mit eingeschmolzenem Thermometer versehenen

Aräometer für zweckmässiger als die kein Thermometer besitzenden, weil dies das einzige Mittel ist, einen gewöhnlichen Arbeiter an die so nothwendige Berücksichtigung der Normaltemperatur, resp. eigener Correctionstabellen für davon abweichende Temperaturen bei seinen Ablesungen zu gewöhnen.

d) Büretten.

Sehr wesentlich zum Erhalten exacter Resultate ist die vorherige sorgfältige Reinigung der Bürette. Atwater und Woods¹⁾ füllen zu diesem Zwecke die Büretten mit einer starken Alkalilauge, lassen sie einige Minuten stehen, dann leer laufen, waschen mit Wasser, dann mit Salzsäure, wieder mit Alkali und wieder mit Wasser aus und fahren damit so lange fort, bis beim Auslaufen von Wasser keine einzelnen Tropfen mehr an den Wandungen haften bleiben. Auch mit Chromsäure und Schwefelsäure erhielten die Verfasser gute Resultate. Sie geben dann schliesslich noch die ihnen von der Firma für Präcisionsmechanik Fauth und Co. in Washington mitgetheilte Reinigungsmethode (Behandlung mit Salpetersäure, dann mit Wasser, zuletzt mit Aether) an. — C. Mohr²⁾ empfiehlt zur Reinigung der Büretten, dieselben mit einer ziemlich starken Chamäleonlösung gefüllt 1—2 Tage stehen zu lassen, sie dann zu entleeren und mit verdünnter Salzsäure und Wasser auszuwaschen.

¹⁾ Journ. of analytical chemistry **1**, 373; Z. anal. Chem. 1888, 494.

²⁾ Chem. Z. **11**, 561.

Möge Jeder die ihm am besten zusagende Art der Reinigung wählen, auch dieselbe — wenn es der zu erreichende Zweck erlaubt — entsprechend vereinfachen, nur ist absolut darauf zu sehen, dass beim langsamen Abfliessen des destillirten Wassers keine sofort sichtbaren Tropfen an den Wandungen der Bürette hängen bleiben. Man wende bei diesen Prüfungen stets einen beim Abfliessen oder Zufließen des Wassers in der Bürette leicht und genau senkrecht mitgleitenden, nicht zu grossen und nicht zu kleinen Schwimmer an, dessen Stand man zweckmässig mit Hülfe einer Lupe möglichst genau abliest. Man lasse das möglichst genau 17,5° warme destillirte Wasser möglichst langsam und gleichmässig aus der Bürette ausfliessen und warte, wenn der gewünschte Standpunkt der Marke des Schwimmers erreicht ist, nochmals etwa 1½ Minuten, bevor man abliest.

Natürlich kann keine Rede davon sein, dass man jene zahlreichen, zu den gewöhnlichen titrimetrischen Prüfungen der Titrirungen dienenden Büretten von 1 zu 1, oder auch nur von 5 zu 5 ccm prüft. Derartige Büretten zu technischem Gebrauch prüft man zweckmässig wie folgt.

Als Aufnahmegefässe für das abgeflossene zu wägende Wasser empfehlen sich hier wie auch bei der Prüfung der Pipetten vorher sorgfältig getrocknete 100 ccm-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel und mit breitem Halse. Man prüft nun zunächst bei einer 50 ccm-Bürette den ganzen Raum zwischen 0 und 50 ccm auf Richtigkeit, indem man diese ganze Flüssigkeitsmenge auf einmal abfliessen lässt und wägt. Findet man grössere Differenzen, als auf S. 178 angegeben, so kann man sich alles Weitere sparen und hat die Bürette als unbrauchbar auszuschneiden¹⁾. Besteht die Bürette diese erste Fundamentalprüfung, so prüft man den Raum zwischen 0 und 25 ccm und zwar wieder durch einmaliges Abfliessenlassen. Sodann kommt etwa 0—10, 10—25, 25—40 und 40—50 an die Reihe. Oft wird man es auch schon mit weniger Prüfungen bewenden lassen können. Wenn beispielsweise Büretten stets für einen und denselben Zweck benutzt wurden, wo man stets zwischen 24 und 25 oder zwischen 49 und 50 ccm der betreffenden Normalflüssigkeit verbraucht, so ist offenbar die wichtigste Prüfung in diesem Falle, ob die Bürette von 0—25, resp. von 0—50 ccm richtige Angaben macht und kann man sich einige der obigen weiteren Prüfungen sparen. Man hüte sich überhaupt, zu strenge Anforderungen in dieser Beziehung an die Zeit des technischen Chemikers zu stellen, sonst werden diese Prüfungen sich niemals rasch und allgemein einbür-

¹⁾ Ich möchte hier aber doch bemerken, dass bei dem augenblicklichen Zustande, wo eine beständige Controle der in Gebrauch genommenen Büretten leider eher noch die Ausnahme bildet, die von mir angegebene zulässige Fehlergrenze von $\pm 0,05$ für 50 ccm-Büretten fast etwas zu rigoros erscheint, namentlich wenn es sich um Büretten „für techn. Gebrauch“ handelt.

gern. Niemand wird dem Vorstande eines technischen Laboratoriums oder seinen zuverlässigeren Gehülfen zumuthen, beim Neubezug von 40 „Büretten zu technischem Gebrauch“ jede einzelne Bürette von 1 zu 1 ccm, oder auch nur von 10 zu 10 ccm zu prüfen, also mindestens 2000, resp. 200 Einzelprüfungen auszuführen. Es wird in diesem Falle schon sehr viel gewonnen, wenn die Richtigkeit von 0—50 und 0—25 ccm controlirt wird, was immerhin die ganz respectable Zahl von 80 Einzelversuchen erfordert.

Selbstverständlich hat man an die Prüfung derjenigen Büretten, welche zum eigenen Gebrauch des Chemikers und hier wieder für besonders genaue Bestimmungen dienen, strengere Anforderungen zu stellen. Im Allgemeinen dürfte aber auch hier eine Controle von 10 zu 10, oder höchstens von 5 zu 5 ccm genügend sein.

e. Pipetten.

Bekanntlich hat man zu unterscheiden auf freien Abfluss mit Abstrich und auf freien Abfluss mit Ausblasen eingerichtete Pipetten. In beiden Fällen fasst also beispielsweise der eigentliche, durch die Marke begrenzte Raum einer 10 ccm-Pipette 10 ccm Wasser + dem kleinen Antheil Wasser, welcher durch Abstrich, resp. durch Ausblasen nicht entfernt werden kann. Man darf also niemals eine Pipette nachwaschen.

Ob eine Pipette auf Abstrich oder auf Ausblasen angefertigt ist, erkennt man sofort, wenn man dieselbe nach beiden Methoden auf ihre Richtigkeit durch Abwägen der betr. Wassermenge (genau in der bei „Büretten“ sub b beschriebenen Weise) prüft. Ich möchte hier nur bemerken, dass — entgegengesetzt der häufig verbreiteten anderen Ansicht — die mir unter die Hände gekommenen Pipetten meistens auf Ausblasen (nicht auf Abstrich) angefertigt sind, was mir auch die Firma C. Desaga in Heidelberg auf Befragen für ihre Pipetten bestätigte.

Es bleibt hier nur noch übrig, genauer die Art und Weise zu beschreiben, wie man das Ausfliessenlassen der Pipetten nach den beiden genannten Methoden bei diesen Controlprüfungen vorzunehmen hat, um zu möglichst exacten Resultaten zu gelangen.

1. Abfliessenlassen mit Abstrich. Man lässt zunächst bei vollkommen ruhiger und senkrechter Haltung der äusserlich an ihrer Spitze vollkommen von der betr. Flüssigkeit abgetrockneten Pipette das Wasser frei, ohne jede merkbare Erschütterung, in den oben erwähnten 100 ccm-Kolben ausfliessen. Hierbei hat man zu Anfang des Ausfliessenlassens einen Augenblick die Ausfliessspitze an die innere Wandung des Messkolbens angelegt, so dass hier eine mit Wasser benetzte Fläche entsteht. An diese legt man nun nach vollkommen beendetem freien Ausfluss drei-

mal hintereinander die Ausfliessspitze der Pipette an. Der Wassertropfen, welcher alsdann noch in der Pipettenspitze hängen bleibt, wird nicht berücksichtigt.

2. Abfliessen mit Ausblasen. Man verfährt zunächst ganz wie in 1 und legt, wenn der freie Abfluss aufgehört hat, an die feuchte Stelle der inneren Wandung des Messkolbens die Pipettenspitze an. Indem man die Pipette nun langsam im Kreise dreht, bläst man etwa 10 Secunden lang in dieselbe.

II. Die Prüfung der Reagentien.

Von

Dr. Böckmann.

Bis zum Erscheinen des trefflichen Buches von Dr. C. Krauch „Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“ (2. Aufl. Berlin, J. Springer. 1891) wurde diesem eben genannten wichtigen Gebiete analytischer Controle keineswegs die gebührende Aufmerksamkeit in den chemischen Laboratorien geschenkt. Das genannte Buch hat darin einen recht erfreulichen Wandel geschaffen und es dürfte wohl bald feststehender Grundsatz eines jeden gut geleiteten Laboratoriums geworden sein, die einlaufenden Reagentien, wenn auch nicht in der ganzen Ausführlichkeit des Krauch'schen Buches, so doch mittelst einiger rasch ausführbarer wichtiger Reactionen einer constanten Controle auf die erforderliche Reinheit zu unterwerfen.

Neben der Anleitung von Krauch erscheint eine annähernd ausführliche Besprechung der Prüfung der Reagentien insofern zwecklos, als letztere sich in allen wesentlichen Punkten ohnehin der genannten Schrift anzulehnen haben würde. Wir haben desshalb auch im Folgenden das Vorhandensein von Krauch's „Prüfung der chemischen Reagentien“ in jedem grösseren Laboratorium vorausgesetzt und stets auf dieselbe verwiesen.

Die chemische Fabrik H. Trommsdorff in Erfurt¹⁾ hatte die Freundlichkeit, mir für diesen Abschnitt ihre Erfahrungen, soweit dieselben als Ergänzungen oder Modificirungen der bestehenden Prüfungsvorschriften sich verwenden liessen, zur Verfügung zu stellen und spreche ich Herrn Director Dr. Alex. Ehrenberg, als Referenten der genannten Firma, für die gemachten Mittheilungen meinen besten Dank aus; diese Angaben sind im Folgenden durch Petitschrift kenntlich gemacht.

¹⁾ Dieselbe übernimmt für die Reinheit der von ihr gelieferten Präparate nach den hier und im Buche von Krauch besprochenen Untersuchungs-Methoden volle Garantie.

Im Uebrigen — soweit also keine directen Zusätze hinzukamen — haben wir uns aus den schon angegebenen Gründen bemüht, möglichst kurz zu sein und alle leichter ausführbaren qualitativen Prüfungen, bei welchen das Gelingen der Reaction, resp. die Feststellung der Tauglichkeit des betreffenden Reagenses für einen bestimmten Zweck nicht von einer genaueren Beobachtung einer detaillirten Vorschrift abhängt, ganz summarisch meist (oft nur unter einfacher Anführung in der Rubrik „Mögliche Verunreinigungen“) zu behandeln.

Um derartige Prüfungen der Reagentien auf ihre Reinheit jederzeit, wie es gerade der Bezug und Empfang derselben mit sich bringt, mühelos ausführen zu können, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich hierauf ein für alle Mal einrichtet. 2—3 Reagensgläsergestelle mit kleinen, mittleren und grossen Reagensgläsern (letztere zweckmässig mit entsprechenden Volumenmarken versehen), kleine Fusscylinder mit Eintheilung von 0—10, resp. 20 ccm und Unterabtheilungen von je 0,2 ccm, grössere Messcylinder bis etwa 250 ccm, mit Zwischentheilung von 2 zu 2 ccm, ein transportables kleines, durch eine Gasschlange heizbares Sandbad zum Abdampfen etwa von den Dimensionen 40×20 cm, eine Reihe kleiner porzellanener Abdampfschälchen, ein stets zum Einleiten fertig stehender Schwefelwasserstoffapparat, eine genügende Zahl disponibler Wasserbäder, eine speciell zu diesen Zwecken benutzte und rasches Abwiegen gestattende einfache chemische Waage, wie solche sammt Glasgehäuse zu etwa 50—60 Mark von den bekannten Handlungen geliefert wird, u. dgl. m. gehören zum nothwendigen Inventar für derartige Prüfungen.

Viele Reactionen wiederholen sich bei der Prüfung zahlreicher Reagentien, so z. B. die Untersuchung auf schwere Metalle und Erden (Zusatz von Ammoniak, Schwefelammonium und oxalsaurem Ammon zu der genügend verdünnten Lösung), auf Schwefelsäure und Chlor, auf einen wägbaren Verdampfungsrückstand u. dgl. m.

In der Regel hat man vor Prüfung auf die einzelnen Verunreinigungen die Lösung des Reagenses resp. die betreffende Flüssigkeit entsprechend zu verdünnen (z. B. im Verhältniss von 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20 u. s. w.). Bei concentrirten Säuren genügt für empfindliche Prüfungen oft eine entsprechende Verdünnung allein nicht, vielmehr muss man vor derselben noch den grösseren Theil der Säure verdampfen (z. B. bei Prüfung von Salzsäure auf Schwefelsäure u. dgl.).

Um zu entscheiden, ob eine gewisse Verunreinigung vorhanden ist, hat man sehr oft die zu prüfende Lösung nach vorherigem Aufkochen und nach Zusatz des betreffenden Reagenses (z. B. Chlorbarium, Ammoniumoxalat) eine Anzahl Stunden bei Seite zu stellen, ehe man ein sicheres Urtheil fällen kann.

Da der vorliegende kurze Abschnitt unmöglich den Gebrauch des

Krauch'schen Buches entbehrlich machen kann, so ist hier auch im Allgemeinen von der Benutzung eines Hauptvorzuges desselben, der Angabe bestimmter Gewichts- und Volumenverhältnisse bei den einzelnen Prüfungen, Abstand genommen worden. 5 oder 10 g resp. ccm werden in den meisten Fällen geeignete Mengen zur Anstellung der Prüfungen sein. Bei sehr empfindlichen Reaktionen wird schon der zehnte Theil der genannten Mengen und oft noch viel weniger genügen, während beim Nachweis von Spuren zuweilen 50 ccm resp. g und darüber erforderlich sein werden.

Uebung in qualitativer Analyse kommt dem Chemiker bekanntlich gerade in seiner späteren praktischen Thätigkeit sehr zu statten. Die Prüfungen der chemischen Reagentien auf ihre Reinheit bieten nun unserer Ansicht nach ein vortreffliches Mittel, um auch die in vorgerückten Semestern stehenden Laboranten der Hochschulen in der qualitativen Analyse nicht ausser Uebung kommen zu lassen.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der einzelnen wichtigeren Reagentien und ihrer wesentlichen Prüfungen über.

Acidum aceticum puriss. glaciale (Krauch).

Prüfung auf Rückstand mit 10 g.

Mögliche Verunreinigungen: Schwere Metalle und Erden, Schwefelsäure, Salzsäure, Empyreuma.

Zur Prüfung auf letzteres werden 5 g mit 15 ccm Wasser verdünnt und 3 ccm $\frac{1}{100}$ Chamäleonlösung hinzugefügt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde darf keine Entfärbung stattgefunden haben.

Acidum arsenicosum purissimum.

Es seien weisse porzellanartige Stücke, oder ein weisses Pulver, ohne Rückstand sublimirbar, in 10 Th. erwärmter Ammonflüssigkeit löslich. Zur Prüfung auf Schwefelarsen, welches manchmal in dem Präparate gefunden wird, werden 10 g in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung darf beim Versetzen mit 2 Tropfen Bleiacetatlösung sich nicht trüben — oder besser noch: nicht verändert werden.

Acidum chromicum puriss. (Krauch).

Sie sei schwefelsäurefrei.

Acidum citric. albiss. puriss. (Ph. germ. III).

Acidum hydrobromicum puriss.

Spec. Gew. 1,38.

Sei nach dem Verdünnen mit Wasser geruchlos (Phosphorverbindungen), enthalte kein H_2S , hinterlasse beim Verdunsten einen minimalen Rückstand, sei farblos, höchstens schwach gelblich. Bezüglich

des Schwefelsäuregehaltes dürfte die bei Acid. hydrochloric. pur. conc. angegebene Probe (Krauch) auch hier ausgeführt werden, ebenso die Prüfungen auf Metalle etc.

Zum Nachweis von Salzsäure fällt man eine geringe Menge der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Silbernitratlösung und digerirt den Niederschlag in der Wärme mit Ammoniumcarbonatlösung, worin das Chlorsilber löslich ist. Das mit Salpetersäure übersättigte Filtrat darf sich höchstens schwach trüben.

Acidum hydrochloric. pur. conc. (Krauch).

Prüfungen auf Rückstand, Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor, schwere Metalle, Kalk, Thonerde, Arsen (Bromwasserstoff) (siehe unter „Salzsäure“ im späteren Abschnitte „Sulfat- und Salzsäurefabrikation“).

Acidum hydrofluoric. fumans puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Schwefelsäure, Arsen, schwere Metalle und Erden.

Wird chemisch reine Flusssäure in den üblichen Gefäßen aus Hartgummi aufbewahrt, so wirkt sie nach einiger Zeit auf Chamäleon entfärbend, indem sie organische Substanzen aufgenommen hat. Aus manchen Hartgummigefäßen nimmt die Flusssäure auch kleine Mengen von Alkalien auf, wodurch sie für die Bestimmung der letzteren in Silicaten unbrauchbar wird¹⁾.

Acidum hydrojodicum pur.

Spec. Gew. 1,5. Prüfungen: Rückstand, Metalle und Erden, Chlor- und Bromwasserstoff, Schwefelsäure.

Sie sei möglichst farblos, beim Verdünnen mit Wasser nicht riechend etc. (wie bei HBr); sie kann völlig frei von Schwefelsäure verlangt werden.

Zur Prüfung auf Chlor- und Bromwasserstoffsäure neutralisirt man nach Krauch die Jodwasserstoffsäure mit reinem Kalihydroxyd, verdampft zur Trockene und behandelt das auf diese Weise erhaltene Jodkalium, nachdem es zerrieben und getrocknet ist, mit 12 Th. 92proc. Spiritus, worin es sich lösen muss. Bromkalium und besonders Chlorkalium bleiben als in Spiritus schwer löslich hierbei zum grössten Theil zurück.

Acid. hydro-silicico-fluoric. puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Metalle.

¹⁾ Chem. Z. 1890, 1777.

Acid. jodicum pur.

Sei frei von Schwefelsäure, Barium und Salpetersäure.

Farblose Krystalle. Prüfung auf Rückstand und klare Löslichkeit.

Acid. molybdaenic. purum.

Enthalte mindestens 85 Proc. Molybdänsäure-Anhydrid und höchstens 15 Proc. salpetersaures Ammon, gute Handelsproducte enthalten meist 90 Proc. Anhydrid.

Prüfungen: Klare Löslichkeit in verdünntem Ammoniak (1:5), schwere Metalle und Phosphorsäure.

Zum Nachweis von Phosphorsäure werden nach Krauch 10 g des Präparates in 25 ccm Wasser und 15 ccm Ammon (0,910) gelöst und diese Lösung mit 150 ccm Salpetersäure (1,20) vermischt; auch nach 2stündigem Stehen in gelinder Wärme darf sich hierbei kein gelber Niederschlag (phosphormolybdänsaures Ammon) bilden.

Acid. molybdaenic. puriss. ammoniakfrei (Krauch).

Ausser den eben genannten Prüfungen auch auf Ammoniaksalze.

Acid. nitricum pur.

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Schwefelsäure, Chlor, schwere Metalle, Erden, Jod (siehe im späteren Abschnitte „Salpetersäure“).

Acid. nitricum fum. pur. (Krauch).

Verunreinigungen wie bei Acid. nitric. pur.

Acid. oxalic. puriss. cryst. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Ausser Rückstand Schwefelsäure, Ammoniak und schwere Metalle.

Acid. oxalic. sublimat. puriss.

Prüfungsvorschriften wie vorstehend, aber Forderung eines Gehaltes von mindestens 99,5 Proc. Oxalsäure. Rückstandsfrei flüchtig.

Stammer¹⁾ betont bei Besprechung der Aschenbestimmungsmethode der Zucker von Grobert²⁾, modificirt von Stift³⁾, dass ein Hinderniss für dieses Verfahren „die Unmöglichkeit der Lieferung vollkommen chemisch reiner Oxalsäure von unseren renommirtesten Chemikalienfabriken sei“.

¹⁾ Dingl. 280 (1891), 282.

²⁾ J. fabr. sucre 1889, No. 27.

³⁾ Oest. Z. Zuckerind. 1890, 484.

Acid. phosphomolybdaenic. cryst.

Gelbes Krystallpulver.

Sei frei von HCl und HNO₃, in Wasser klar löslich.

Prüfung auf Löslichkeit, schwere Metalle und Erden (nach Krauch). 2 g lösen sich in 10 ccm Wasser vollständig. Diese Lösung giebt nach Zusatz einer geringen Spur Ammoniak einen starken Niederschlag; sie wird durch Hinzufügen von einer grösseren Menge Ammoniak vollständig klar; versetzt man die mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Schwefelammon und oxalsaurem Ammon, so zeigt sich keine Veränderung.

Acid. phosphowolframic.

Hellgelbe Krystallmasse, welche in Wasser klar 1 : 10 löslich und vollständig frei von Ammoniak und Salpetersäure sei.

Acid. phosphor. 1,2 (Pharm. germ. III).**Acid. phosphor. glaciale (Metaphosphorsäure).**

Beide Säuren sind auf Salpetersäure, Schwefelsäure, schwere Metalle und Erden, sowie auf Arsen zu prüfen.

Acid. phosphoric. anhydric.

Weisses lockeres Pulver, das wegen seiner Verwendung zu Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl frei von Ammoniak und Salpetersäure sei. Es löse sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit.

Acid. picronitric. puriss.

Hellgelbe Krystallblättchen, in Wasser, Alkohol und Petroläther völlig löslich, ohne Rückstand flüchtig.

Acid. pyrogallic. pur. sublim. (Krauch).

Klare, neutrale und farblose Lösung in 2 Th. Wasser. Ohne Rückstand bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar.

Acid. sulfuric. puriss. 1,84.

Siehe im Abschnitt „Schwefelsäurefabrikation“.

Entspreche den Krauch'schen Prüfungsvorschriften und bestehe auch Diphenylamin- und Brucin-Probe auf Salpetersäure.

Acid. sulfuric. pur. fumans.

Prüfung auf Salpetersäure (nach Krauch): 20 g der Säure werden mit 4 bis 5 Tropfen der mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung versetzt und hierzu vorsichtig 20 ccm Wasser zugefügt; die Flüssigkeit muss auch nach einigen Minuten eine deutliche blaue Färbung zeigen.

Die sonstigen Verunreinigungen wie unter Acid. sulfuric. puriss.

In Folge der Verwendung für Kjeldahl-Analysen ist eine völlig stickstofffreie, also auch ammoniakfreie Säure zu verlangen.

Acid. tannicum pur. (Pharm. germ. III).

Acid. tartaric. puriss. (Pharm. germ. III).

Aether puriss. 0,720 (Krauch, Pharm. germ. III).

Wegen der besonderen Wichtigkeit des Gegenstandes geben wir hier die Krauch'schen Prüfungsvorschriften vollständig wieder:

Fremde Riechstoffe (Weinöl, Fuselöl): Filtrirpapier, welches mit Aether getränkt wurde, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Rückstand: 50 g Aether hinterlassen, wenn sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade vorsichtig und langsam verdunstet werden, keinen Rückstand.

Säure (Schwefelsäure): Werden ca. 10 ccm Aether mit ca. 3 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Wasser keine saure Reaction annehmen.

Wasserstoffsuperoxyd, Vinylverbindungen¹⁾, Ozon und Aldehyd: a) 10 ccm Aether mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen.

b) 30 ccm Aether werden mit ca. 5 g festem Kali einen Tag unter zeitweiligem Umschütteln in's Dunkle gestellt; es zeigt sich hierbei keine braune Abscheidung (Vinylalkohol).

Ca. 10 ccm Aether werden mit 0,5 ccm Nessler's Reagens geschüttelt, es darf nur eine Gelbfärbung oder Trübung des Reagens eintreten, nicht aber ein Niederschlag. Vergl. auch L. Crismer, Chem. Ztg. 13, R. 198.

Die Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Aldehyd ist besonders wichtig, weil ihre Bildung im Aether, welche durch Aufbewahren desselben an hellen, nicht kühlen Orten in grösseren das Verdunsten begünstigenden Flaschen hervorgerufen wird, Anlass zu sehr gefährlichen Aether-Explosionen geben kann.

Schwefelverbindungen: ca. 10 ccm Aether werden in einem Glasfläschchen mit 1 Tropfen reinen Quecksilbers geschüttelt, wobei das Quecksilber seine blanke Oberfläche behalten muss und keine Abscheidung eines schwarzen Pulvers stattfinden darf.

Wasser: Entwässertes Kupfervitriol darf beim Schütteln mit Aether nicht grün oder blau werden.

¹⁾ Arch. Pharm. 227, 964.

Aether puriss., wasserfrei, über Natrium destillirt (Krauch).

Spec. Gew. 0,718—0,720; Siedepunkt 34—36°.

Wasserfrei: 15 ccm Aether werden in ein vollständig trockenes Reagensglas gegeben und ein erbsengrosses Stück reines metallisches Natrium zugefügt; es darf höchstens sehr schwache Gasentwicklung eintreten und das Natrium muss nach 6stündigem Stehen deutlichen Metallglanz behalten (Krauch).

Aether petrolei bis rectific.

Sei klar, farblos, im Wasserbade völlig flüchtig.

Nach Evers¹⁾ finden sich jetzt öfters „Petroleumäther“ im Handel, welche zwar das von der Pharmacopoe vorgeschriebene spec. Gew. zeigen, aber zwischen 32—110° sieden und mit Salpeterschwefelsäure einen deutlichen Bittermandelölgeruch — Gegenwart von Benzol — geben. Diese angeblichen „Petroleumäther“ bezw. „Petroleumbenzine“ sind die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche von den Gasanstalten der Eisenbahnen als Nebenproduct bei der Compression des Oelgases unter dem Namen „Hydrocarbon“ gewonnen werden.

Alcohol absolut. pur. (Pharm. germ. III).

1. Prüfungen auf Bestandtheile des Rohsprits: a) Mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure vermischt, darf keine gelbe Färbung eintreten, die Flüssigkeit muss vielmehr vollständig farblos bleiben.

b) Wenn man 10 ccm Alc. absol. mit 1 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) vermischt, so darf die rothe Flüssigkeit ihre Farbe nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb verändern. (Eine theilweise Reduction tritt hierbei auch beim reinsten Alkohol ein.)

2. Rückstand. 50 g dürfen bei langsamem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

3. Die Prüfung auf Aldehyde geschieht entweder nach Gnyon²⁾ mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung (äusserst empfindliche Reaktion!) oder nach Windisch³⁾ mit Metadiamidobenzol, dessen Lösung sich mit aldehydhaltigem Alkohol gelb färbt.

Weitere Prüfungen siehe bei Krauch.

Alcohol amylic. pur. (Pharm. germ. III).

Siedepunkt 131,6. Spec. Gew. 0,814. Ohne Reaction auf Lackmuspapier. Sei flüchtig ohne Rückstand. Mit gleichem Volumen conc. Schwefelsäure vermischt darf er höchstens eine schwach gelbliche oder röthliche Färbung zeigen (Furfuro).

¹⁾ Pharm. Z. 1891, 246.

²⁾ Chem. Ind. 1888, 315.

³⁾ Z. anal. Chem. 1888, 514.

Alcohol methylicus puriss. (Krauch).

Siedepunkt 65°; spec. Gew. 0,796. Ohne Reaction auf Lackmuspapier. Prüfung auf Rückstand und gelbe Färbung mit (nach und nach zuzusetzender) conc. Schwefelsäure wie bei Aethylalkohol.

Aceton: 1 ccm wird mit 10 ccm Natronlösung versetzt und alsdann mit einigen Tropfen Jodlösung vermischt, wodurch keine Trübung eintreten darf.

Aluminium metallic. pur. foliat. et pulv. (Krauch).

Es sei möglichst frei von Arsen, Schwefel und Phosphor und muss für analytische Zwecke mit Natron- oder Kalilauge lebhaft Wasserstoffentwicklung zeigen. Gerade das reinere Aluminium ist nach Stutzer¹⁾ widerstandsfähiger gegen Natronlauge. Zur Prüfung auf die genannten 3 Verunreinigungen lässt man den aus Aluminium entwickelten Wasserstoff nach Flückiger²⁾ auf Silbernitratpapier einwirken (kein gelber oder schwarzer Fleck).

Ammonium aceticum pur.

Soll völlig flüchtig sein und sonst den Prüfungen auf Reinheit für Natrium acetic. Stand halten.

Ammonium carbonic. puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Schwefelsäure, Halogene, schwere Metalle und Anilin (Prüfung auf letzteres nach Krauch: 1 g mit Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft, wobei ein weisser, nicht gelber Rückstand verbleiben muss).

Ammonium chlorat. puriss. (Pharm. germ. III).

Prüfungen auf Rückstand, schwere Metalle und Erden, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Rhodan und anilinartige Stoffe (letztere wie beim vorhergehenden).

Ammonium fluoratum puriss. (Krauch).

Prüfung wie bei Acid. hydrofluoric. fum. Es sei bleifrei. Krauch fand in einem als „puriss.“ bezogenen Präparate nahezu $\frac{1}{2}$ Proc. Blei. Spuren von Rückstand (2—3 mg beim Verflüchtigen von 10 g) sind nach ihm nicht zu beanstanden.

Ammonium molybdaenic. puriss. (Krauch).

Glüht man das Salz schwach bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so betrage der Rückstand ca. 81 Proc. MoO₃. Es sei frei von schweren Metallen und Phosphorsäure. Auf letztere prüft man nach Krauch

¹⁾ Z. angew. Chem. 1890, 695.

²⁾ Arch. Pharm. 1889, 17.

sehr genau wie folgt: 10 g geben mit 25 ccm Wasser und 15 ccm Liq. ammon. caust. 0,910 eine klare Lösung. Dieselbe wird mit 150 g Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. vermischt und zeigt diese Flüssigkeit auch nach 2stündigem Stehen in gelinder Wärme keine gelbe Ausscheidung.

Ammonium nitric. puriss. (Krauch).

Prüfungen wie bei Ammon. chlorat.

Die Präparate des Handels enthalten oft geringe Spuren Eisen.

Ammonium oxalicum puriss. (Krauch).

Prüfung auf Rückstand, Schwefelsäure und schwere Metalle.

Ammon. phosphoric. puriss.

Siehe Natrium phosphoric.

Abwesenheit von Fe, Ca und Schwefelsäure zu fordern, im Uebrigen wie Ammon. acetic. mit Ausnahme der Flüchtigkeit.

Ammon. rhodanat. puriss.

Soll völlig flüchtig sein und enthalte höchstens 2 Proc. Wasser. Sonst Prüfung wie bei Kal. rhodanat.

Prüfungen auf schwere Metalle, Schwefelsäure und Löslichkeit in Alkohol. 1 g löse sich nach Krauch klar in 10 ccm absolutem Alkohol.

Ammon. sulfuric. puriss.

Mögliche Verunreinigungen: Chloride, Rhodan, schwere Metalle, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsensäure.

5 g sollen nach Krauch beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

Argentum nitricum pur. (Krauch).

Wir erwähnen folgende von Krauch angegebene Prüfungen:

Salpeter und Chlorsilber: 0,5 g werden mit 0,5 g Wasser gelöst, 20 ccm absoluter Alkohol zugefügt und einige Minuten geschüttelt; die Lösung ist klar.

Verunreinigungen im Allgemeinen: 2 g werden mit ca. 60 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird auf 70° erwärmt, mit der nothwendigen Menge Salzsäure das Chlorsilber nach und nach ausgefällt, nach dem Absetzen des Niederschlages warm filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat zur Trockene verdunstet und schwach geglüht, wobei nur Spuren von Rückstand verbleiben.

Die Prüfung auf Verunreinigungen nach der Methode der „Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt“ siehe bei Krauch.

Baryum carbonic. puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Bariumchlorid oder -nitrat, Kalk, Alkalien, schwere Metalle.

Absolut kalkfreie Barytpräparate scheinen im Handel bisher noch nicht zu erlangen zu sein.

Baryum chlorat. puriss.

Ausser den bei Baryum carbonic. angegebenen Verunreinigungen kann noch chlorsaures Salz vorhanden sein.

Auch ist Indifferenz gegen eine Permanganatlösung zu verlangen¹⁾. (Bariumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd).

Baryum hydric. cryst. puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Chloride, Kalk, Strontian, Alkalien und schwere Metalle.

Hintz und Weber²⁾ fanden in einem technischen Barythydrat 94,3 Proc. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, 0,52 Proc. BaSO_4 , 0,07 Proc. BaSO_3 , 0,70 Proc. BaS_2O_3 , 1,75 Proc. BaCO_3 und 0,04 Proc. BaS .

Bromum (Ph. germ. III).

Es hinterlasse keinen Rückstand und sei frei von Schwefel. Auf diesen prüft man nach Krauch wie folgt: Man versetzt überschüssiges wässriges Ammoniak mit einigen Grammen Brom, verdampft die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene, nimmt den Salzurückstand mit Wasser auf und prüft durch Hinzufügen von wenig Salzsäure und Chlorbarium auf Schwefelsäure.

Die bei dieser Prüfung durch Eintragen von Brom in überschüssiges Ammoniak erhaltene Flüssigkeit muss klar sein (Bromoform, Bromkohlenstoff).

Zur Prüfung auf Chlor fällt man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Silberlösung und digerirt den Niederschlag mit heisser Ammoniumcarbonatlösung, worin das Chlorsilber zum Unterschiede von Bromsilber löslich ist. Das Filtrat darf nach dem Zusatz von Salpetersäure bis zur sauren Reaction höchstens eine schwache Trübung zeigen.

Zur Prüfung auf Jod löst man in 40 Theilen Wasser, schüttelt etwa eine Minute mit überschüssigem Eisenpulver und versetzt mit einem Tropfen Eisenchlorid und mit etwas Chloroform, das sich nach dem Umschütteln der Flüssigkeit nicht violett färben darf.

¹⁾ Vergl. Blum, Z. anal. Chem., 1890, 139.

²⁾ Z. anal. Chem. 1891, 24.

Calcium carbonic. praecip. puriss. (Ph. germ. III).**Calcium chlorat. cryst. puriss.****Calcium chlorat. pur. sicc. und Calcium chlorat. pur. fus. (Krauch).**

Es löse sich klar in Wasser und absolutem Alkohol (1:10), die wässerige Lösung reagire vollkommen neutral.

Mögliche Verunreinigungen: Schwefelsäure, schwere Metalle, Ammoniak und Baryt.

Calcium oxydatum e marmora (Krauch).

Er enthalte nur geringe Mengen Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Thonerde und Eisenoxyd.

Calcium oxydatum aus isl. Doppelspath (Krauch).

Er enthalte keine oder höchst geringe Spuren von Schwefelsäure. Fernere Prüfungen: Phosphorsäure und Chlor.

Calcium sulfurat. puriss.

Ist, da es zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff in der forensischen Analyse Anwendung findet, auf absolute Abwesenheit von Arsen zu prüfen.

Calcium sulfuricum pur. praec.

Prüfung auf fremde Stoffe (nach Krauch): 2 g geben beim Erwärmen mit 10 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser eine klare Lösung, welche auf Zusatz von Ammon und Schwefelammon in der Hitze nicht verändert wird. Die Lösung wird mit oxalsaurem Ammon ausgefällt und filtrirt. Dieses Filtrat hinterlässt beim Erhitzen in der Platinschale höchstens minimale Spuren von Rückstand.

Carbo animalis puriss.

Ein eisenfreies Präparat ist sehr schwer herzustellen, dagegen darf wohl gefordert werden: der unter Zusatz von Salzsäure bewirkte wässerige Auszug sei farblos und gebe auf Zusatz von Ammoniak nur eine Trübung, welche durch Säurezusatz wieder verschwinde.

Man prüft auf Salzsäure und Entfärbungsvermögen (siehe für letzteres Krauch).

Chloroformium puriss. (Pharm. germ. III; Krauch).

Säure: Mit 2 Raumtheilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch eine Trübung nicht hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silberlösung geschichtet wird.

Chlor: Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf keine Bläuung derselben eintreten.

Fremde Chlorverbindungen: 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben.

Cobaltum nitricum puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Schwefelsäure, Blei, Kupfer, Alkalien. Auf letztere prüft man nach Krauch, indem man 2 g in 100 ccm Wasser löst, aus dieser Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium das Kobalt fällt und das Filtrat hiervon eindampft und glüht, wobei kein wägbarer Rückstand bleiben darf.

Cuprum metallic. puriss. (Krauch).

Prüfungen: Eisen, Blei, Silber, Arsen und Kupferoxydat. Die Bestimmung des letzteren nach Rep. Chem. Z. 1889, 96.

Cuprum bichlorat. cryst. pur. und Cuprum chlorat. alb.

Prüfung wie bei Cuprum sulfuric.

Das Kupferchlorid ist auf Schwefelsäure zu prüfen, es sei ferner in Wasser und Alkohol völlig löslich. Das Kupferchlorür lässt nach Krauch sich schon durch sein Aeusseres beurtheilen. Ein Präparat, welches mangelhaft hergestellt oder aufbewahrt wurde, ist nicht weiss, sondern grün oder braun.

Cuprum oxydatum pur. pulv. (Krauch).

Krauch theilt folgende Prüfungen mit:

a) 100 g entwickeln bei Erhitzen und Ueberleiten von feuchter, kohlenstofffreier Luft keine Dämpfe, welche Lackmuspapier röthen oder Kalkwasser trüben.

b) 2 g werden mit Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; die Lösung sei fast klar. Sie wird mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag verdampft man zur Trockene und glüht, wobei nur ein geringer Rückstand (wenig Eisen) verbleibt.

c) Die salzsaure Lösung (1 : 50) wird weder durch Chlorbarium, noch durch Schwefelsäure getrübt.

d) 20 g zieht man mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure aus, fällt im sauren Auszuge das gelöste Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Trockene ein und glüht, wobei nur ein geringer Rückstand (Eisen) verbleiben darf. Derselbe ist auf Kalk (event. quantitativ) und auf Alkalien zu prüfen.

Neuerdings werden auch Spuren Calcium- und Eisenoxyd beanstandet.

Cuprum sulfuricum puriss. (Pharm. germ. III).

Prüfung auf fremde Stoffe. Man löse einige wenige Gramme in der etwa 30fachen Menge Wasser, fälle das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, dampfe das Filtrat zur Trockene und glühe, wobei nur Spuren von Rückstand sich ergeben dürfen.

Ferner ist zu fordern absolute Abwesenheit von Salpetersäure, die schon häufig zu constatiren war.

Ferro-Kalium cyanatum puriss.

Es sei klar löslich in Wasser und enthalte kein Sulfat und Chlorkalium. Letzteres weist man nach, indem man gleiche Theile Blutlaugensalz und reinen Salpeter im Porzellantiegel verpufft, die Schmelze mit Wasser auszieht, mit Salpetersäure ansäuert und mit Silberlösung versetzt (Krauch).

Ferri-Kalium cyanatum puriss.

Es soll sich klar in Wasser lösen und kein Ferrosalz und keine Schwefelsäure enthalten.

Ferrum chloratum oxydulat.

Kupfer, Arsen, Schwefelsäure siehe unter Ferrum sesquichloratum.

Oxychlorid. Nach Krauch enthält jedes Eisenchlorür geringe Mengen von Eisenoxychlorid. Ein grösserer Gehalt würde sich durch die gelbgrüne (statt blass grüne) Farbe der wässerigen Lösung (gleich viel Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure) und durch starke Ausscheidung von Schwefel (nicht nur eine geringe weissliche Trübung) beim Mischen der Lösung mit dem mehrfachen Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers zu erkennen geben.

Ferrum sesquichloratum cryst. (Pharm. germ. III).

Man benutzt eine Lösung von 1 Th. Eisenchlorid in 1 Th. Wasser.

Salzsäure und Chlor: Bei Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes oder eines mit Jodzinkstärkelösung getränkten Papierstreifens dürfen weder Nebel entstehen, noch darf der Papierstreifen blau gefärbt werden.

Arsen: 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, darf innerhalb einer Stunde keine Färbung geben.

Eisenchlorür: Keine blaue Färbung mit Kaliumferricyanidlösung in der mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung.

Kupfer und Salpetersäure: Obige, nochmals 4 fach verdünnte Eisenchloridlösung muss nach dem Ausfällen mit Ammoniak ein farbloses Filtrat geben, das keinen wägbaren Glührückstand hinterlässt.

2 ccm dieses Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, dürfen eine braune Zone nicht geben.

Ferrum sulfurat. in bac. oder in Platten (resp. Stücken).

Es giebt Handelssorten, welche beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren nur äusserst träge Schwefelwasserstoff entwickeln, derartige Producte dürften auszuschliessen sein.

Prüfung auf Arsen, indem man den entwickelten und gewaschenen Schwefelwasserstoff in erwärmte reine Salpetersäure leitet und letztere im Marsh'schen Apparate prüft.

Ferrum sulfuricum puriss. cryst. (Krauch).

Es gebe eine fast neutrale, grünlich blaue Lösung mit luftfreiem dest. Wasser.

Verunreinigungen im Allgemeinen: Nach Ausfällung des oxydirten Eisens mit Ammoniak aus 5 g Substanz darf das eingedampfte und geglühte Filtrat nur Spuren von Rückstand ergeben.

Kupfer und Zink: 2 g werden in Wasser gelöst, oxydirt, mit Ammoniak gefällt und ein Theil des Filtrates mit Schwefelammonium auf Zink, der andere Theil nach dem Uebersättigen mit Essigsäure und Zusatz von Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft.

Hauptpulver (für Gerbstoffanalysen).

Es sei ein lockeres, wolliges, weiches Pulver und darf an Wasser keine löslichen Bestandtheile abgeben, um das specifische Gewicht der damit behandelten Flüssigkeiten nicht zu verändern.

Hydrargyrum bichlorat. corros. pur. (Pharm. germ. III).

Arsen und fremde Stoffe im Allgemeinen: Man fällt mit Schwefelwasserstoff, schüttelt den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und säuert das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure an (keine gelbe Farbe oder Trübung). Das Filtrat des Schwefelwasserstoff-Niederschlages darf keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Hydrargyrum metallic. pur. (Pharm. germ. III).

Es sei ohne Rückstand flüchtig; solches von absoluter Reinheit wird zweckmässig im Vacuum destillirt.

Nach Krauch wird Quecksilber, welches beim Schütteln mit Luft eine glänzende Oberfläche behält und welches vollständige Flüchtigkeit zeigt, für die meisten analytischen Zwecke genügen.

Hydrargyrum nitric. oxydulat. pur. (Krauch).

Es sei beim Glühen im Porzellantiegel ohne Rückstand flüchtig und enthalte kein Oxydsalz. Zur Prüfung auf letzteres wird 1 g in

wenig sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf 20 ccm verdünnt, mit verdünnter, kalter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und filtrirt; das Filtrat giebt mit frischem Schwefelwasserstoffwasser nur Spuren eines Niederschlages.

Hydrargyrum oxydatum praep. (rothes) und via hum. par. (gelbes)
(Pharm. germ. III).

Es sei flüchtig ohne Rückstand und enthalte keine Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlormetalle.

Hydrogen. peroxydat. puriss.

Man verwendet (mit Ausnahme der Prüfung auf Magnesia) eine zuvor mit Wasser verdünnte Lösung und prüft auf Schwefelsäure, Thonerde, Phosphorsäure und Magnesia.

Das Präparat wird schwefelsäure- oder salzsäurefrei (3 Proc. $H_2 O_2$) geliefert, ein von beiden Begleitern freies Präparat ist nicht erhältlich.

Jodum resublimat. puriss. (Pharm. germ. III).

Musset¹⁾ übergießt zur Reinigung des Jodes an Stelle des langwierigen, mehrfach zu wiederholenden Resublimirens mit Jodkalium eine beliebige Menge Jod in einem Becherglase mit einer conc. Jodkaliumlösung, bedeckt mit einer Glasplatte, erhitzt, bis das Jod geschmolzen ist und lässt erkalten. Da der Schmelzpunkt des Jodes niedriger liegt als der Siedepunkt der Jodkaliumlösung, so verläuft die Operation sehr glatt. Das Jod lässt sich leicht aus dem Becherglase herausnehmen, zerdrücken und auf einen Trichter bringen, nach dem Abtropfen und Auswaschen ist es chlorfrei. Die Lösung kann man zu neuen Operationen aufbewahren.

Es sei bei vorsichtigem Erhitzen im Porzellanschälchen ohne Rückstand flüchtig.

Cyan und Chlor: Werden 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser geschüttelt und filtrirt, ein Theil des Filtrates mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und gelinde erwärmt, so darf sich die Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht blau färben. Der andere Theil des Filtrates liefert, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt, ein Filtrat, das nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag giebt.

Bekanntlich kann man Jod von Brom und Chlor durch Destillation mit Eisenchlorid (oder besser mit einer sauren Lösung von schwefel-

¹⁾ Pharm. Centr. 11, 230.

saurem Eisenoxyd) trennen. Oder man erwärmt nach Weiss¹⁾ die Substanz unter Durchleitung eines Luftstromes mit einem Ueberschuss von mässig conc. Ferrisulfatlösung, fängt das Jod in Jodkalium auf und titriert es. Der gekühlte Rückstand wird mit Kaliumpermanganat unter Durchleiten eines Luftstromes auf 50—60° erwärmt und das dabei in Freiheit gesetzte Brom in Ammoniak aufgefangen und event. titrimetrisch bestimmt, während der Gehalt an Chlor sich aus der Gesamtbestimmung von Chlor, Brom und Jod und nach Abzug der beiden letzteren ergibt.

Kalium bichromic. puriss. (Pharm. germ. III).

Prüfung auf Schwefelsäure und Chlor.

Kalium bijodicum pur.

Wurde von C. Than (Fres. 16, 477) und von C. Meinecke (Annal. 1890, 363) an Stelle des Kal. jodic. für titrimetrische Bestimmungen empfohlen, weil es ohne Krystallwasser krystallisiert. Es sei ein weisses Krystallpulver, in Wasser völlig löslich (beim Kochen), von neutraler Reaction und darf sich auf Zusatz von Schwefelsäure und Stärkelösung nicht bläuen.

Kalium bisulfuric. pur. cryst. et fus. (Krauch).

Prüfung auf schwere Metalle, Chlor und Arsen (letztere wie bei „Schwefelsäure“).

Kalium bromat. pur. (Pharm. germ. III)

(siehe im Abschnitte „Arznei-Mittel“ Bd. II S. 655).

Kalium carbonic. puriss. (Pharm. germ. III).

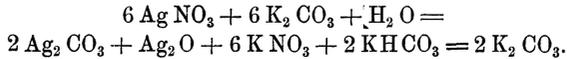
Prüfungen wie bei Kalium hydric. puriss. Siehe auch Abschnitt „Potasche“ in diesem Bande.

Nach Bohlig²⁾ erhält man, wenn man Silbernitratlösung in eine Lösung von Kaliumcarbonat unter der Voraussetzung tröpfelt, dass letztere im Ueberschusse bleibt und frei von Bicarbonat ist, je nach der Menge des Ueberschusses, graue bis dunkle Niederschläge von basischem Silbercarbonat. Giesst man umgekehrt eine verdünnte Lösung von Kaliumcarbonat in überschüssiges Silbernitrat, so ist der entstehende Niederschlag rein weiss (nicht gelblich, wie eine frühere Mittheilung der chem. Fabrik von L. C. Marquart besagte) und zwar ganz gleichgültig, ob die Temperatur der Lösungen 10° über oder unter 17° ist. Erst eine Temperatur von 40° an aufwärts wirkt ein. Eine hellgelbe Farbe nimmt der Niederschlag beim Auswaschen an, oder wenn man mit zu conc. Lösungen ar-

¹⁾ Chem. Ind. 1885, 398.

²⁾ Arch. Pharm. 1888, 541.

beitet. Die Bildung des dunklen Niederschlages erklärt sich nach der Gleichung:



Einen weissen Niederschlag von Silbercarbonat erhält man auch bei überschüssigem Kaliumcarbonat, wenn dasselbe nicht frei von Bicarbonat ist.

Bohlig schlägt folgende Prüfungsmethode vor: In eine Silbernitratlösung von 3 g auf 100 ccm destillirten Wassers giesse man nach und nach die Lösung von 0,5 g des zu prüfenden Kaliumcarbonates — der Niederschlag sei rein weiss (Abwesenheit von Sulfid, Sulfid, Thiosulfat).

Eine weitere Probe der Kaliumcarbonatlösung behandelt man mit unzureichender Silbernitratlösung, diese nach und nach in jene eingiessend. Ist auch hier der Niederschlag weiss, so ist Bicarbonat vorhanden.

Kalium chloricum puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Metalle, Erden, Arsen, Chlorid, Sulfat, Nitrat. Zum Nachweise des letzteren erwärmt man nach Krauch 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, wobei sich kein Geruch nach Ammoniak entwickeln darf.

Siehe auch im Abschnitte „chlorsaures Kali“ nach „Chlorkalk“ in diesem Bande.

Kalium chromicum flav. puriss. (Pharm. germ. III).

Die Lösung reagirt nach de Vrij¹⁾ auf Phenolphthalein neutral; Lackmus und Curcuma zeigen schwach alkalische Reaction²⁾.

Zu berücksichtigende Verunreinigungen: Schwefelsäure, Nitrat und Chlorid.

Zur Prüfung auf Nitrat und Chlorid erwärmt man etwa 5 g in einer kleinen Retorte mit gleich viel engl. Schwefelsäure und Wasser und prüft die in einer gekühlten Vorlage condensirte Flüssigkeit mit Indigolösung und Schwefelsäure auf Salpetersäure, während man Chlorid gleichzeitig an den gelbrothen, sich zu einer orange gelben Flüssigkeit condensirenden Dämpfen erkennt.

Kalium cyanat. puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kieselsäure, Schwefelkalium, Rhodankalium, Ferrocyanid.

¹⁾ Arch. Pharm. 1887, 753.

²⁾ Vergl. S. 108.

Es löse sich völlig in heissem, etwas Wasser enthaltendem Weingeist (Kaliumcarbonat); die weingeistige Lösung entwickle mit Salzsäure keine Kohlensäure (Cyanat). Die mit Salzsäure übersättigte wässrige Lösung darf durch Chlorbarium nicht getrübt (Kaliumsulfat), durch Eisenchlorid weder blau gefällt (Ferrocyankalium), noch roth gefärbt werden (Rhodankalium). Auf Kaliumchlorid prüft man, indem man eine Probe mit 2 Th. Kaliumnitrat und 10 Th. Kaliumcarbonat zur Zerstörung des Cyans glüht, in Wasser löst, mit Salpetersäure übersättigt und Silberlösung hinzusetzt (Pauly in „Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie“; nach Krauch).

Schwefelkalium und Kieselsäure erkennt man in bekannter Weise.

Bei allen diesen Prüfungen ist selbstverständlich Rücksicht auf entweichende Blausäure zu nehmen.

Kalium hydricum (Krauch).

Krauch hat für die drei Handelssorten „Kalium hydric. puriss.“ (sive „Kalium hydric. e Kalio sulfuric. et Baryta hydric. parat.“), „Kalium hydric. pur.“ (sive „Kalium hydric. alcohol. depurat.“) und „Kalium hydric. depurat.“ ganz besonders eingehende Prüfungsvorschriften mitgetheilt, auf welche wir verweisen müssen.

Zu berücksichtigende Verunreinigungen sind: Thonerde, Kieselsäure, Chlorid, Schwefelsäure, Salpetersäure, schwere Metalle, Kalk, Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure. Ferner hat man auf klare Löslichkeit zu prüfen.

Man hat bei der Anstellung dieser Prüfungen die Anforderungen entsprechend herabzumindern, je weniger rein das betr. Präparat nach seiner Bezeichnung ist. So verlangt beispielsweise Krauch für „purissim.“ eine klare Lösung von 5 g mit 10 ccm Wasser, für „alcoh. depurat.“ aber eine solche für 10 g in 40 ccm Wasser (also doppelt so viel Wasser). So darf bei „purissim.“ absolut keine Kieselsäure vorhanden sein, es muss also eine vollkommen klare Lösung des Trockenrückstandes stattfinden, während bei „alcoh. depurat.“ eine wenig trübe Lösung gestattet ist. So ist im ersteren Falle keinerlei Abscheidung von Thonerde nach mehreren Stunden gestattet, während im zweiten Falle nach längerem Stehen der Flüssigkeit ein geringer Thonerde-Niederschlag entstehen darf und während bei „Kalium hydric. depurat.“ sofortige Ausscheidung von Thonerdeflocken nicht zu beanstanden sind. Auch Chlorid (ca. 1 Proc.) und Kieselsäure darf letzteres Präparat enthalten.

Wir geben hier nur die Krauch'schen Vorschriften zur Prüfung des „Kalium hydric. puriss.“ auf Thonerde, Salpetersäure (mit Indigo) und Kohlensäure.

a) Thonerde: 5 g werden in 10 ccm Wasser gelöst und die farblose, klare Lösung wird mit Essigsäure übersättigt, alsdann ein kleiner Ueberschuss von Ammon zugegeben, die Flüssigkeit auf ca. 100 ccm gebracht, $\frac{1}{2}$ Stunde im Becherglase auf dem Dampfbade erwärmt, so dass sie nur noch schwachen Geruch nach Ammon zeigt, bezw., wenn kein überschüssiges Ammon mehr vorhanden sein sollte, nach dem Erwärmen noch 1 oder 2 Tropfen zugegeben und nun mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt; es zeigt sich keine Abscheidung von Flocken oder eines sonstigen Niederschlages.

b) Salpetersäure (Indigoprobe): 2 g werden mit 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, ein Tropfen einer mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Indigolösung und ca. 10 ccm conc. Schwefelsäure zugegeben; auch nach längerem Stehen erscheint die Flüssigkeit noch blau.

c) Kohlensäure: 5 g Kalium hydric. puriss. sollen mit 25 ccm 90proc. Alkohol eine klare und farblose Lösung geben.

Venable und Callison¹⁾ fanden selbst in der reinsten Sorte Aetzalkali von Schuchardt, Marquart und Trommsdorff über 0,1 Proc. Borsäure. Die Prüfung erfolgte nach dem Meissl'schen Verfahren zum Nachweise von Borsäure in Milch, d. h. die Aetzalkalien wurden in einer Platinschale mit Salzsäure neutralisirt, das Salz mit sehr verdünnter Salzsäure (1:100) befeuchtet, einige Tropfen Curcumatinctur hinzugegeben und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wobei Spuren von Borsäure eine kirsch- oder zinnberrothe Färbung verursachen²⁾.

Kalium jodatum puriss. (Pharm. germ. III).

Zu berücksichtigende Verunreinigungen: Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid, Schwefelsäure, schwere Metalle, jodsaures Salz, Chloride, Bromide, Salpetersäure.

Weppen und Lüders³⁾ betonen, dass die besten Marken der leistungsfähigsten Fabriken Kaliumcarbonat bei der Prüfung mittelst befeuchteten Lackmuspapieres erkennen lassen, dass zwar ein absolut neutrales Jodkalium auf ihre Veranlassung von einer Firma zu einem höheren Preise geliefert wurde, dass aber die absolute Neutralität offenbar nicht solchen Werth habe, um eine derartige Vertheuerung des ohnehin nicht billigen Präparates zu rechtfertigen.

Besonders wichtig ist die Prüfung auf Jodat, von welchem das zur Herstellung von $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung verwendete Jodkalium vollkommen

¹⁾ Journ. anal. Chem. 1890, 196.

²⁾ H. Trommsdorff konnte in den jetzt von ihm in den Handel gebrachten Präparaten Borsäure nicht nachweisen.

³⁾ Apoth. Z. 1890, 595.

frei sein muss. Man bereitet sich mit sorgfältig ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser (kohlenensäurehaltiges Wasser macht Jod aus Jodkalium frei!) eine Lösung von 1 : 20 und setzt alsbald (neutrale) Stärkelösung und (vollkommen reine) verdünnte Schwefelsäure zu. Eine sofortige violette Färbung darf nicht eintreten. Dieselbe kann aber auch von Bromat oder Chlorat herrühren. Eine Jodkaliumlösung 1:20 darf mit verdünnter Schwefelsäure auch nicht die geringste gelbe Färbung (Jodat) geben. Desgleichen muss eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, sich darin ruhig und ohne Färbung auflösen.

Zum Nachweis von Salpetersäure erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, wobei kein Geruch nach Ammoniak auftreten darf.

Auf Cyankalium prüft man durch Zusatz von 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge, gelindes Erwärmen und hierauf folgendes Uebersättigen mit Salzsäure (Blaufärbung).

Chlorid und Bromid erkennt man in bekannter Weise durch Behandeln des Silberniederschlags mit Ammoniak und Uebersättigen des Filtrates mit Salpetersäure.

Kalium nitricum puriss. (Pharm. germ. III).

Zu berücksichtigende Verunreinigungen: Sulfat, Chlorid und Chlorat (keine Trübung mit Silberlösung vor und nach dem Glühen!), Kalk und schwere Metalle.

Kalium nitros. puriss. (Krauch).

Nach Krauch, enthält das Präparat ca. 90 Proc. KNO_2 . Höher als 86 Proc. konnte ich dasselbe bisher leider nicht erhalten, der Gehalt schwankt meist zwischen 83 und 86 Proc.

Man prüft die wässrige Lösung auf schwere Metalle.

Kalium oxalicum neutrale und Kalium tetraoxalicum.

Farblose Krystalle von genau entsprechendem Oxalsäuregehalt, absolut frei von Cl , H_2SO_4 und Metallen. An Stelle der Oxalsäure für titrirte Lösungen empfohlen.

Kalium permanganic. pur. (Pharm. germ. III).

Prüfungen auf Neutralität, Sulfate, Chloride und Nitrate. Zum Nachweise letzterer wird die Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heissem Wasser allmählich mit Oxalsäure entfärbt. Es darf alsdann eine Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen.

Sulfate und Chloride: 0,5 g müssen, mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, ein farbloses Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Kaliumnitrat- noch durch Silbernitratlösung mehr als opalescirend getrübt wird.

Kalium permanganic. puriss. (Krauch).

Sei 99—100procentig, frei von Schwefelsäure, Chlorid und Nitrat.

Es soll auch vorgekommen sein, dass Arsen im Permanganat gefunden wurde, wesshalb es bei Verwendung für forensische Untersuchungen angezeigt ist, auch hierauf zu prüfen.

Kalium rhodanatum puriss. cryst.

Prüfung auf schwere Metalle, Sulfat und Eisen.

Eisen: Die Lösung (1:20) bleibt nach Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure [1 ccm HCl (1,19) + 10 ccm Wasser] vollständig farblos.

Minimale Spuren von Eisen lassen sich durch folgende Reaktion noch nachweisen: 3 g werden in 7 ccm Wasser gelöst, 1 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Schwefelsäure zugesetzt und mit 10 ccm Aether geschüttelt. Dieser muss vollkommen farblos bleiben. (Fres. 3, 370.)

Kalium stibicum pur.

Die frisch bereitete Lösung sei nach Krauch ohne Einwirkung auf Lackmuspapier, gebe mit Chlornatrium einen krystallinischen Niederschlag, dagegen keine Niederschläge mit Chlorkalium und Chlorammonium. Sie sei frei von Salpetersäure.

Ein vollkommen neutrales Präparat ist im Handel selten zu finden.

Kalium sulfhydrat.

Es sei in Wasser und Weingeist zu farbloser Flüssigkeit löslich, von gelb-rosarother Farbe. Säuren entwickeln aus der wässrigen Lösung Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel. Es ist hierauf besonderes Gewicht zu legen, da die Handelsproducte fast stets Na_2S_2 etc. enthalten. Ein von diesen Sulfiden freies Präparat erhält man nur, wenn man es unter Abschluss der Luft herstellt.

Liquor Ammon. caust. pur.

Prüfungen auf Flüchtigkeit (Spur von Rückstand gestattet), Kohlensäure, Metalle, Schwefelsäure, Chlorid und Pyridin.

Letzteres findet sich nicht selten im Salmiakgeist. Zu seinem Nachweise wird derselbe (etwa 10 ccm) mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt und mit Salpetersäure übersättigt (keine Gelbfärbung!).

Ein Gemisch von gleichen Theilen Salmiakgeist und Kalkwasser darf nach dem Aufkochen nur eine sehr schwache Trübung zeigen. Das vor-

herige Aufkochen ist nach Hertkorn (Chem. Z. 1891, 1493) nothwendig, weil die Aufnahme von Kohlensäure in einer conc. Salmiaklösung nicht oder nur wenig unter Bildung von kohlen-saurem Ammon, sondern hauptsächlich unter Bildung von carbaminsaurem Ammon vor sich geht.

Liquor Ammon. hydrosulfurat. (Krauch).

Es sei völlig flüchtig und frei von Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak.

Liquor Natri caust. pur. N-frei.

(Reine Natronlauge.)

Spec. Gew. 1,30. Untersuchung wie bei Natrium hydric. alcohol. dep.

Der Krauch'schen Prüfung wäre noch die auf Ammoniak zuzufügen: darf in einer Schicht von 10 cm bei Zusatz von Nessler's Reagens nach 15 Minuten langem Stehen keine Färbung zeigen.

Magnesium carbonic. (Pharm. germ. III).

Prüfungen auf Metalle, Thonerde, Kalk, Schwefelsäure, Chlor, in essigsaurer Lösung (1:50), ferner auf Eisen und Alkalien (eisenhaltige Präparate geben mit Salzsäure eine gefärbte Lösung, Alkalien ver-rathen sich als Rückstand des durch Kochen mit Wasser erhaltenen Filtrates).

Magnesium chlorat. puriss. (Krauch).

Prüfungen auf klare Löslichkeit von 2 g in 10 ccm Alkohol absolut., ferner Metalle, Kalk, Phosphorsäure. Zum Nachweis letzterer werden 3 g in 20 ccm Wasser gelöst, Chlorammonium und Ammon im Ueberschuss hinzugegeben und alsdann die Flüssigkeit längere Zeit bei Seite gestellt.

Magnesium oxydat. pur.

0,2 g werden mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten von der überstehenden Flüssigkeit 5 ccm abfiltrirt; das Filtrat darf nur schwach alkalisch reagiren und beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen. Die rückständige, mit Wasser gemischte Magnesia, in 5 ccm verdünnte Essigsäure gegossen, muss eine Flüssigkeit geben, in welcher sich nach vollkommener Lösung nur wenige vereinzelt Gasbläschen zeigen. Die Lösung werde durch Ammoniumoxalat bei kräftigem Schütteln nicht sofort verändert und durch Bariumnitrat, sowie nach Zugabe von Salpetersäure durch Silbernitrat selbst nach 2 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt.

0,4 g Mg O müssen sich in 10 ccm verdünnter Salzsäure farblos lösen; diese Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser in keiner Weise, nach

Zugabe von überschüssigem Ammoniak durch Schwefelammonium nicht sofort verändert werden.

Das Präparat ist in neuerer Zeit leicht schwefelsäurefrei im Handel zu haben¹⁾.

Natrium metallic. puriss.

Die Lösung ist bezüglich metallischer Beimengungen wie Natr. hydric. puriss. zu prüfen.

Natrium aceticum puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Metalle (spec. Eisen).

Natrium biboracicum pur. (Pharm. germ. III).

Zu prüfen auf Carbonat, Chlorid und Sulfat, schwere Metalle, und Erden.

Natrium bicarbonic. puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Monocarbonat Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, schwere Metalle, Ammoniak, Chlor, Thiosulfat, Arsen.

Auf die drei letztgenannten Bestandtheile prüft man die wässrige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1:50) mit Silbernitrat, wobei höchstens eine sehr schwach-opalisirende, weisse Trübung entstehen darf.

Vgl. auch im Abschnitte „Soda“ dieses Bandes die Prüfung des Bicarbonates auf Monocarbonat etc.

**Natrium carbonic. puriss. (Pharm. germ. III)
und Natrium carbon. chem. pur.**

Das Natr. carbonic. puriss. enthält nach Krauch noch minimale Spuren von Eisen, Chlorid und Sulfat.

Das Natrium carbon. chem. pur. (pro analysi) von E. Merck fand Kissling¹⁾ noch etwas bicarbonathaltig. Neuerdings wird dies Präparat von Merck auch vollständig bicarbonatfrei geliefert.

Siehe auch den Abschnitt „Soda“.

Natrium chlorat. chem. puriss. (Pharm. germ. III).

Meiner Ansicht nach wird ein dieser Pharm. entsprechendes Präparat auch für alle analytischen Zwecke dienen können.

¹⁾ Bekanntlich hatte die Pharmacopoe-Commission des Deutschen Apotheker-Vereins im Gegensatz zu Pharm. Germ. II eine geringe Reaction auf Schwefelsäure gestattet, wie dies auch bei dem Ausgangsmaterial der gebrannten Magnesia, dem Magnes. carbonic. erlaubt ist.

Prüfungen auf klare Löslichkeit in Wasser, Kieselsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Kalium und Jod.

Die concentrirte Lösung des Salzes darf mit Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung geben (Kalium) und 20 ccm der wässerigen Lösung des Salzes (1:20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben (Jod).

Siehe auch den Abschnitt „Salz und Sulfat“ in diesem Bande.

Natrium hydricum puriss. (Krauch).

Die Prüfung geschieht ganz nach ähnlichen Grundsätzen und auf dieselben Verunreinigungen wie bei Kalium hydric. und muss im Uebrigen auf Krauch verwiesen werden.

Natrium hyposulfuros. puriss. (Krauch).

Man prüft auf kohlen-saures, schwefel-saures und schweflig-saures Natrium mit Chlorbarium und auf freies Alkali mit Phenolph-talein (ganz schwache Röthung gestattet).

Natrium nitric. puriss. (Pharm. germ. III).

Siehe auch den Abschnitt „Salpetersäure“ (Natrionsalpeter als Roh-material) in diesem Bande.

Natrium nitro-prussic. cryst.

Prüfung auf Schwefelsäure.

Natrium nitrosum puriss.

Prüfung wie Kalium nitrosum.

Natrium phosphoricum puriss.

Prüfungen auf Chlorid, Nitrat (Nachweis wie bei Kalium hydricum S. 210), Sulfat und Carbonat, schwere Metalle, Kali und Arsen.

Natrium phosphoric. ammoniacal. pur.

Prüfungen auf Verunreinigungen wie bei Natr. phosphoric.

Natrium phosphowolframic.

Das Handelsproduct enthält oft grosse Mengen Chlornatrium und Wolframsäure. Das für analytische Zwecke, besonders für die jetzt in Aufnahme kommenden titrimetrischen Alkaloidbestimmungen bestimmte Präparat darf nur Spuren dieser Verunreinigungen enthalten.

Natrium pyrophosphoric. puriss.

Zu prüfen wie Natr. phosphoricum, ferner auf Abwesenheit von Orthophosphat: Der mit Silberlösung erzeugte Niederschlag darf nicht gelb gefärbt sein.

Natriumsulfhydrat.

Dasselbe bilde farblose bis schwach gelbliche Krystalle, welche in Wasser und Weingeist völlig löslich sein müssen. Diese Lösung 1 : 10 darf beim Stehen keinen Bodensatz von Metallsulfiden zeigen, vergl. Kaliumsulfhydrat.

Natrium sulfurat. puriss. cryst.

Farblose oder schwach gelbe Krystalle, in Wasser und Weingeist klar löslich zu fast farbloser Flüssigkeit, welche beim Stehen keine Abscheidung von Metallsulfiden geben darf.

Natrium sulfurosum puriss.

Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich. Diese Lösung reagirt schwach alkalisch; es sei möglichst frei von Schwefelsäure.

Natrium sulfuric. puriss.

Prüfung nach Pharm. Germ. III.

Natrium wolframic. pur.

Prüfung nach Krauch auf Chlorid und Sulfat.

Nitroso- β -Naphtol.

Diese Verbindung findet neuerdings auf Empfehlung von Ilinsky und von Knorre (Ber. XVII, 2851; XVIII, 699. — Z. anal. Ch. 1889, 234) zur Trennung von Cobalt und Nickel, zur Bestimmung von Kupfer etc. vielfach Anwendung. Das Präparat bildet ein orange-gelbes, bräunliches Pulver vom Schmelzpunkt 109,5°.

Phenylhydrazin.

Dieses Präparat findet jetzt Anwendung in der analytischen Praxis zur Abscheidung von Zuckerarten sowie zum Nachweis von Vinylalkohol im Aether (Arch. Pharm. 27, 964) nach Poleck und Thümmel.

Es sei eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 230—240° C. siedet und beim Abkühlen erstarrt.

Platin. chlorat. sicc.

Prüfung wie bei Krauch.

Das Platinchlorid des Handels enthält oft beträchtliche Mengen von Iridium- und Palladiumsalz, welche bei Verwendung für analytische Zwecke zu bedeutenden Fehlern Veranlassung geben würden; H. Trommsdorff stellt für analytische Zwecke ein Präparat her, welches — nach der Methode von W. v. Schneider (Ann. Spl. 5, 261) gewonnen — frei von diesen Begleitern ist.

Auch E. Merck stellt das Platinchlorid pro analysi seit neuerer Zeit aus dem reinsten Platin des Handels, welches höchstens 0,01 Proc. Verunreinigung enthält, her, wodurch den höchst möglichen Anforderungen am

sichersten Genüge geleistet wird. Die Beobachtung Holleman's (Chem. Z. 1892, 35), dass im Platinchlorid des Handels zuweilen Schwefelsäure in nicht unerheblicher Menge vorkomme, kann E. Merk nicht bestätigen.

Plumbum acetic. puriss.

Prüfung auf Chlor, Salpetersäure, Kupfer, Eisen, Erden und Alkalien.

Plumbum chronicum purum.

Prüfung auf organische Substanzen — CO_2 — beim Glühen und wasserlösliche Stoffe.

Plumbum oxydat. puriss.

Prüfung nach Krauch (Kohlensäure, Kupfer, Thonerde, metall. Blei, Chlor und Salpetersäure).

Ferner soll aber die wässrige Auskochung beim Verdunsten keinen Rückstand von Alkalien resp. Alkalicarbonaten hinterlassen.

Plumbum hyperoxydatum.

Bei Behandlung mit Salpetersäure dürfen nur Spuren von Pb in Lösung gehen, in dieser Lösung sich aber andere Metalle oder Chlor nicht nachweisen lassen.

Solutio stanni chlorati.

Diese Lösung muss immer in kühlen Räumen verwahrt werden, da sie sonst einen Theil des HCl-Gases wieder abgibt.

Stärke, löslich.

Dieses Präparat ist in neuerer Zeit beliebt geworden. Es ist darauf zu sehen, dass die durch Jod eintretende Färbung rein blau und nicht violett ist, in welch' letzterem Falle die Stärke dextrinhaltig ist. Das Präparat muss beim Erwärmen mit Wasser eine klare Lösung geben.

Stannum chlorat. ceyst. pur.

Prüfung wie bei Krauch (Erden und Alkalien, Schwefelsäure, Ammoniak und Arsen).

Tannin = Acid. tannic. puriss.

1 g hinterlasse beim Glühen nur Spuren von Rückstand. 2 g lösen sich klar in 10 ccm Alkohol, welche Lösung auch durch Zusatz von 10 ccm Aether nicht getrübt wird.

Thymol puriss.

Von einigen Seiten als Reagens auf Zucker empfohlen. Farblose, grosse, durchsichtige, fettiganzufühlende Krystalle von charakteristischem Geruch. Schmelzpunkt 50° , ohne Rückstand verbrennlich.

Uranium acetic. puriss.

Gelbes Krystallpulver (Prüfung wie bei U. nitricum).

Uranium nitricum puriss.

Prüfung wie bei Krauch (auf Schwefelsäure, Erden, sonstige Metalle und Uranoxydulsalz). Zur Prüfung auf letzteres wird 1 g in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm Schwefelsäure angesäuert, worauf es sich auf Zusatz von 1 Tropfen Normalchamäleon (1 ccm = 0,0056 Fe) röthen soll.

Die Handelsproducte halten die Prüfung auf Oxydulsalz mit Chamäleon öfters nicht aus.

Zincum chloratum pur. (Pharm. germ. III).

Die Lösung von 1 Th. Chlorzink in 1 Th. Wasser sei klar oder höchstens schwach getrübt.

Die wässerige Lösung (1 : 10) darf, nach Zusatz von Salzsäure, weder durch Bariumnitratlösung (SO₃) getrübt, noch durch Schwefelwasserstoffwasser (fremde Metalle) gefärbt werden.

Zincum metallicum puriss.

Hierfür, sowie für Zinc. metallic., arsenfrei für forensische Zwecke und Zincum metallic. pulv., sind die Krauch'schen Prüfungsvorschriften maassgebend, nur bei Zinc. metall. pulv. dürfte die Probe auf Ammon zu empfehlen sein (der kalte, wässerige Auszug darf mit Nessler's Reagens keine Färbung geben).

Zincum oxydatum puriss. v. hum. parat. (Pharm. germ. III).

Es ist noch Indifferenz gegen Permanganatlösung zu verlangen.

Nach Kremel¹⁾ wird 1 g Zinkoxyd mit 10 ccm Wasser zur Austreibung der Luft in einem Reagircylinder erwärmt und dann in 10 ccm Essigsäure gegossen, wobei unter kaum merklicher Kohlensäureentwicklung eine vollkommen klare Lösung entstehen muss. Mit überschüssigem Ammoniak versetzt, muss diese Lösung durch Schwefelwasserstoff rein weiss gefällt werden. Die Handelswaare enthält häufig grössere Mengen Sulfate, sowie auch nicht selten Eisen und Mangan.

¹⁾ Pharm. Post 1889, 241.

Zweiter Theil,

enthaltend die für

**die Praxis wichtigen analytischen Untersuchungsmethoden der
Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien
nebst den Untersuchungen des gerichtlichen Chemikers.**

Chemische Fabriken.

Chemische Fabriken im engeren Sinne des Wortes sind solche, welche die technisch wichtigsten anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure) und Alkalisalze (Soda, Potasche, Salpeter etc.) darstellen. Sehr häufig verbinden die chemischen Fabriken mit der Schwefelsäurefabrikation die Fabrikation k. Düngers. Neben der calcinirten und krystallisirten Soda wird die kaustische Soda (Aetznatron) in grossen Quantitäten dargestellt. Auf die ausschliessliche Fabrikation der letzteren haben sich in neuerer Zeit (namentlich englische) ehemalige Leblanc-Sodafabriken verlegt, indem sie die gesammten gewonnenen Sodalaugen causticiren. Aus den Sodarückständen wird der Schwefel regenerirt.

Geringer ist die Zahl der chemischen Fabriken, welche Chlorkalk Conversions-Salpeter (aus Stassfurter Chlorkalium und Perusalpeter), Potasche (nach Le Blanc) u. dgl. fabriciren.

Diejenigen chemischen Fabriken, welche hauptsächlich Schwefelsäure darstellen (keine Soda), verbinden mit dieser Fabrikation häufig die Fabrikation der Salpetersäure und des Sulfats (schwefelsauren Natrons), des ersten Zwischenproductes der Sodafabrikation, wobei natürlich auch die Salzsäure als Nebenproduct gewonnen wird.

Manche grossen Theerfarbenfabriken stellen die für ihren Betrieb nöthigen Säuren (einschliesslich der rauchenden Schwefelsäure) sowie Soda und kaustische Soda selbst her.

In Bezug auf die analytische Controle kommt die Fabrikation der Schwefelsäure und der Soda in erster Linie in Betracht.

I. Schwefelsäure.

Von

Dr. Böckmann.

A. Das Rohmaterial für die Erzeugung der schwefligen Säure.

Früher wurde hierfür allgemein der sicilianische Schwefel¹⁾ verwendet. Jetzt gebraucht man statt dessen die Pyrite. Einige Fabriken (wie die „Rhenania“ zu Stollberg bei Aachen) rösten Zinkblende, deren Abbrände sie an benachbarte Zinkhütten liefern. Auch der Gasschwefel der Reinigungsmasse der Gasfabriken wird, in geeigneten Verhältnissen mit den Pyriten gemischt, zur Erzeugung der schwefligen Säure verwendet. Die Pyrite werden entweder in Stücken von der etwaigen Grösse eines Hühner-
eies oder in Pulverform geröstet.

Auf Hüttenwerken, wo Schwefelmetalle behufs Gewinnung des Metalles zuerst geröstet werden müssen, wird die schweflige Säure, resp. Schwefelsäure als Nebenproduct gewonnen.

1. Der Schwefel.

a) Sicilianischer und regenerirter Schwefel. Man bestimmt in demselben Schmelzpunkt, Feuchtigkeit, Asche, Schwefel, wozu unter Umständen noch eine qualitative Prüfung auf Arsen und die Ermittlung des specifischen Gewichtes kommt.

Der Schmelzpunkt wird in bekannter Weise ermittelt, indem man zwei etwas von dem Schwefel enthaltende capillare Schmelzpunktbestimmungsröhrchen in einem concentrirte Schwefelsäure enthaltenden kleinen Becherglase unter Umrühren der Säure bei kleiner Flamme bis zum Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Unreiner Schwefel wird unter 111,5° schmelzen.

¹⁾ In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika wurde nach De Wilde zur Zeit der Weltausstellung zu Philadelphia (1876) trotz des Pyritreichthums dieses Landes noch beinahe ausschliesslich sicilianischer Schwefel zur Fabrikation der Schwefelsäure verwendet. Dies ist nun anders geworden und brannten nach Lunge schon in 1884 18 Fabriken der Union Pyrite.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit¹⁾ trocknet man eine (um Verdunstung von Wasser während des Zerreibens zu verhüten) unzerriebene, allenfalls grob zerkleinerte Durchschnittsprobe von 100 g einige Stunden bei 100° im Trockenschrank oder auf dem Wasserbade.

Die Asche¹⁾ wird durch Verbrennen von 10 g Schwefel in einer tarirten Porzellanschale und Wägen des Rückstandes ermittelt.

Der Schwefel²⁾ wird wie folgt bestimmt. Man löst 50 g des fein gepulverten Rohschwefels durch Digestion mit 200 g Schwefelkohlenstoff in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur und bestimmt die Temperatur t und das specifische Gewicht der Lösung = s , welches vermittelt folgender Formel (gültig bis 25° C.) auf das specifische Gewicht bei 15° = S reducirt wird:

$$S = s + 0,0014 (t - 15^{\circ})$$

Aus der gefundenen Zahl S ermittelt man mittelst der umstehenden Tabelle den Procentgehalt der Lösungen an Schwefel, welcher, mit 4 multiplicirt, die Procentigkeit des Rohschwefels an Reinschwefel ergibt.

Zur qualitativen Prüfung auf Arsen wird nach Hager's Krammethode³⁾ 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Ammoniak und 2 ccm Wasser durchschüttelt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde auf ein Filter gebracht und das Filtrat in einem Reagirglase mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt. Alsdann stellt man einen Streifen blanken Messingbleches hinein und erhitzt auf 60—100°, worauf bei Gegenwart von Arsen sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Ueberzug auf dem Blech entsteht.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes nimmt man nur dann vor, wenn Farbe oder Geruch des Schwefels etwas Auffallendes zeigen. An dieser Stelle sei auch daran erinnert, dass der regenerirte Schwefel der Sodarückstände anfangs leichter und dunkler gefärbt war, als der sicilianische, sowie eigenthümlichen unangenehmen, von Wasserstoffpersulfid herrührenden Geruch hatte.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes kann mittelst des Schumann'schen Volumenometers (S. 101) geschehen.

b) Der Gasschwefel. Da derselbe durch Sägespäne, Kalk, theerige Stoffe etc. verunreinigt ist, kommt von allen unter a) angeführten Prüfungen nur die Ermittlung des Gehaltes an Schwefel in Betracht. Letzterer kann wegen der ihn begleitenden starken Verunreinigungen und wegen der Thatsache, dass ein Theil von ihm bei seinem Verbrennen durch den Kalk zurückgehalten wird, nicht auf gewöhnlichem Wege bestimmt werden.

1) Lunge's Taschenbuch 1883, S. 87.

2) Macagno, Chem. N. 43, 192; Lunge's Taschenbuch 1883, S. 88.

3) Pharm. Centr. 1884, 265 u. 443.

Specifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 15° C. (Macagno, Chem. News 43, 192).

Spec. Gew.	Gr. Baumé	% S.	Spec. Gew.	Gr. Baumé	% S.	Spec. Gew.	Gr. Baumé	% S.
1·271	30·7	0	1·312	34·3	9·9	1·353	37·7	19·9
1·272	30·8	0·2	1·313	34·4	10·2	1·354	37·7	20·1
1·273	30·9	0·4	1·314	34·5	10·4	1·355	37·8	20·4
1·274	31·0	0·6	1·315	34·6	10·6	1·356	37·9	20·6
1·275	31·1	0·9	1·316	34·7	10·9	1·357	38·0	21·0
1·276	31·2	1·2	1·317	34·7	11·1	1·358	38·1	21·2
1·277	31·3	1·4	1·318	34·8	11·3	1·359	38·1	21·5
1·278	31·4	1·6	1·319	34·9	11·6	1·360	38·2	21·8
1·279	31·5	1·9	1·320	35·0	11·8	1·361	38·3	22·1
1·280	31·5	2·1	1·321	35·1	12·1	1·362	38·3	22·3
1·281	31·6	2·4	1·322	35·2	12·3	1·363	38·4	22·7
1·282	31·7	2·6	1·323	35·2	12·6	1·364	38·5	23·0
1·283	31·8	2·9	1·324	35·3	12·8	1·365	38·6	23·2
1·284	31·9	3·1	1·325	35·4	13·1	1·366	38·7	23·6
1·285	32·0	3·4	1·326	35·5	13·3	1·367	38·8	24·0
1·286	32·1	3·6	1·327	35·6	13·5	1·368	38·8	24·3
1·287	32·2	3·9	1·328	35·7	13·8	1·369	38·9	24·8
1·288	32·3	4·1	1·329	35·7	14·0	1·370	39·0	25·1
1·289	32·3	4·4	1·330	35·8	14·2	1·371	39·1	25·6
1·290	32·4	4·6	1·331	35·9	14·5	1·372	39·1	26·0
1·291	32·5	4·8	1·332	36·0	14·7	1·373	39·2	26·5
1·292	32·6	5·0	1·333	36·1	15·0	1·374	39·3	26·9
1·293	32·7	5·3	1·334	36·1	15·2	1·375	39·4	27·4
1·294	32·7	5·6	1·335	36·2	15·4	1·376	39·4	28·1
1·295	32·8	5·8	1·336	36·3	15·6	1·377	39·5	28·5
1·296	32·9	6·0	1·337	36·4	15·9	1·378	39·6	29·0
1·297	33·0	6·3	1·338	36·4	16·1	1·379	39·7	29·7
1·298	33·1	6·5	1·339	36·5	16·4	1·380	39·8	30·2
1·299	33·2	6·7	1·340	36·6	16·6	1·381	39·8	30·8
1·300	33·3	7·0	1·341	36·7	16·9	1·382	39·9	31·4
1·301	33·4	7·2	1·342	36·8	17·1	1·383	40·0	31·9
1·302	33·4	7·5	1·343	36·8	17·4	1·384	40·1	32·6
1·303	33·5	7·8	1·344	36·9	17·6	1·385	40·1	33·2
1·304	33·6	8·0	1·345	37·0	17·9	1·386	40·2	33·8
1·305	33·7	8·2	1·346	37·1	18·1	1·387	40·3	34·5
1·306	33·8	8·5	1·347	37·2	18·4	1·388	40·3	35·2
1·307	33·9	8·7	1·348	37·2	18·6	1·389	40·4	36·1
1·308	34·0	8·9	1·349	37·3	18·9	1·390	40·5	36·7
1·309	34·1	9·2	1·350	37·4	19·0	1·391	40·6	37·2
1·310	34·2	9·4	1·351	37·5	19·3			
1·311	34·2	9·7	1·352	37·6	19·6			

(gesättigt)

Man wendet deshalb die Methode von Zulkowsky¹⁾ an, welche nur auf den gewinnbaren Theil des Schwefels Rücksicht nimmt.

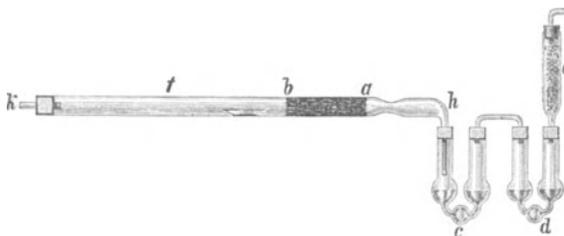
Diese Methode beruht darauf, dass man den Gasschwefel mit Hilfe von platinirtem Asbest verbrennt, die Gase in eine Lösung von Aetzkali

¹⁾ Dingl. 241, 52; Lunge's Taschenbuch 1883, S. 89.

unter unterbromigsaurem Kali leitet und die dort condensirte, resp. gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbarium bestimmt.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungsrohr (Fig. 43), welches bei *a* verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrechen ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* kommt eine 20—25 cm lange Schicht platinirter Asbest, 7—10 cm dahinter ein Porzellanschiffchen mit ca. 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei *k* wird mit einem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung gesetzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Röhren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes Aetzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen lässt und auf 1 l verdünnt. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auf das Rohr *e* soll damit befeuchtet werden.

Fig. 43.



Man erhitzt zuerst den Theil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rothgluth, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet; darauf das Schiffchen von der Rechten zur Linken hin, schliesslich bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt erweicht, aber nicht so stark, dass SO_2 unab-sorbirt entweichen könnte. So lange sich bei *h* ein Beschlag zeigt, muss man ihn mit einem Bunsen-Brenner in die Vorlage treiben; wenn dies aufhört, ist der Versuch beendet, was ca. 1 Stunde dauern wird. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus und gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, um das Aetzkali und unterbromigsaure Kali zu zersetzen, erhitzt, nöthigenfalls concentrirt und die Schwefelsäure aus kochender Lösung mit heisser Chlorbariumlösung gefällt.

Dieses Verfahren lässt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; hier muss man jedoch den platinirten Asbest weglassen und nimmt deshalb ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr.

2. Die Pyrite.

Die wichtigste Bestimmung ist natürlich die Ermittlung des Gehaltes an Schwefel. Ausserdem werden noch häufiger die Feuchtigkeit, seltener Kupfer, Arsen, Zink und kohlen saure Erden bestimmt. Die vollständige Analyse der Pyrite wird nur äusserst selten (so gut wie gar nicht) und dann wohl nur bei dem erstmaligen Bezuge dieses Rohmaterialies vorgenommen, nach M. Liebig¹⁾ verleiht ein hoher Gehalt an Kieselsäure gewisser kupferhaltigen spanischen Kiesen „explosive“ Eigenschaften (Rösten unter starker Verpuffung!) und verringert den Werth der Abbrände.

a) Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe. Die sorgfältigst ausgeführten Analysen können selbstverständlich dem Fabrikanten nur dann etwas nützen, wenn sie den durchschnittlichen Gehalt der fraglichen Sendung repräsentiren. Zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe liest man zunächst von jeder Schiffs-, Waggon- oder Wagenladung geeignete Stücke, deren Zahl wieder von der Grösse der Ladung abhängt, aus. Die Stücke lässt man in einem sauberen, trocknen und mit Steinplatten belegten Raume von Arbeitern in kleinere, etwa nussgrosse Stücke mittelst Hämmer zerkleinern.

Die gut gemischten nussgrossen Stücke werden flach ausgebreitet und eine geeignete Probe von denselben genommen. Diese Probe wird in einem grossen Mörser aus hartem Gusseisen oder besser aus Gusstahl zu einem groben Pulver zerstoßen. Die zerstoßene Masse siebt man durch ein gröberes Sieb, dessen Oeffnungen 3 mm weit sind. Die auf dem Siebe bleibenden Antheile werden von Neuem gestossen und gesiebt, bis Alles durchgetrieben ist.

Das durchgetriebene Pulver wird auf einem grossen Bogen starken Packpapieres sehr gut gemischt und alsdann kreisförmig flach ausgebreitet. Mittelst des Stieles eines grossen Hornlöffels zieht man in diesem Kreise zwei auf einander senkrechte Durchmesser und nimmt einen der hieraus sich ergebenden Quadranten für die weitere Zerkleinerung heraus.

Es wird nunmehr das gröbere Pulver so fein gestossen, dass es durch ein enges Sieb, dessen Oeffnungen 0,6 mm weit sind, ganz getrieben werden kann. Selbstverständlich wird der auf dem Siebe bleibende Antheil so lange von Neuem gestossen, bis das ganze Pulver durch das Sieb getrieben ist.

Von dem wiederum auf einem Bogen Papier gut durchgemischten und hierauf flach ausgebreiteten Pulver nimmt man mittelst eines kleinen Hornlöffels etwa 15 g heraus und lässt dieselben in einer Achatreischale ganz fein zerreiben.

Beuteln des Pulvers wird wegen seiner Umständlichkeit in den Fabriken meist unterlassen. Das zwischen den Fingern staubfein sich

¹⁾ Post, chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, S. 676.

anföhlende Pulver wird sofort in ein luftdicht schliessendes Glasgefäss (am besten in ein mit eingeschliffenem Glasstopfen verschliessbares Glasröhrchen) gebracht. In den meisten Fabriken verwendet man für alle Bestimmungen die nicht getrocknete Probe der Pyrite. Da letztere in der Regel nur zwischen 0,1 und 0,2 Proc. Feuchtigkeit enthalten, ist die Frage „Anwendung nicht getrockneter oder getrockneter Substanz?“ selbst bei der Schwefelbestimmung von neben sächlicher Bedeutung und bei allen übrigen Bestimmungen gänzlich ohne Belang. Hat man es ausnahmsweise mit Pyriten zu thun, welche auf dem Schiffe Havarie erlitten, so wird man natürlich die zuvor bei 100° getrocknete Substanz zur Untersuchung verwenden.

b) Die Feuchtigkeit wird ermittelt, indem man etwa 20 g des bei Herstellung der Durchschnittsprobe zuerst erhaltenen relativ groben Pulvers auf einem grossen Uhrglase 4 Stunden lang auf lebhaft kochendem Wasserbade erhitzt¹⁾.

c) Die Bestimmung des Schwefels. Die jetzt in den chemischen Fabriken wohl allgemein angewendete Methode ist gewissermaassen eine analytische Convention zwischen der früher (vor 15 Jahren) gebräuchlichen Zersetzungsmethode mit rauchender Salpetersäure und dem von Lunge²⁾ zuerst empfohlenen Verfahren mit Königswasser.

Die Methode mit rauchender Salpetersäure ist durchaus zu verwerfen, nicht nur wegen der lästigen Dämpfe, sondern namentlich auch wegen der gänzlichen Unsicherheit der Resultate. Dieselben können leicht um 1 bis 2 Proc. zu niedrig ausfallen. Die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von (nachträglich nur schwierig zu lösendem) Schwefel tritt nicht selten ein. Ferner reisst der schwefelsaure Baryt bei der Fällung nach dieser Methode immer Eisenoxyd mit, während umgekehrt ein Theil des Niederschlages in der starksauren Eisenchloridlösung löslich ist. Hieraus erklärt sich zur Genüge, wesshalb diese ursprünglich von den chemischen Fabriken adoptirte Methode durchaus ungenügende Resultate giebt.

Lunge's älteres Verfahren mit Königswasser hat den Fehler, dass der schwefelsaure Baryt auch aus einer stark eisenhaltigen Lösung gefällt wird, womit die oben erwähnten Fehlerquellen verbunden sind.

Das neue Lunge'sche Verfahren³⁾, welches von den deutschen Leblanc-Sodafabrikanten allgemein adoptirt wurde, vermeidet alle genannten Fehler der anderen Methoden und wird wie folgt ausgeführt.

Man schliesst etwa 0,5 g Pyrit mit ca. 10 ccm einer Mischung von

1) Z. anal. Ch. 16, 335.

2) Lunge's Handbuch der Sodaindustrie I, 92.

3) Lunge's Taschenbuch 1883, 90.

3 Volum Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 1 Volum rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen) auf, unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung, verdampft im Wasserbade zur Trockne, wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen), setzt ca. 1 ccm concentrirte Salzsäure und 100 ccm heisses Wasser hinzu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht heiss aus. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; derselbe kann neben Kieselsäure und Silicaten auch die Sulfate von Barium, Blei, möglicherweise auch Calcium enthalten, deren Schwefelsäure, weil völlig unnütz, absichtlich vernachlässigt wird.

Das Filtrat mit den Waschwässern wird in mässiger Wärme mit geringem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, das gefällte Eisenoxydhydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) beendigen, wenn man folgende Vorsichtsmaassregeln anwendet: 1. Heisses Filtriren und Auswaschen auf dem Filter mit heissem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage, in der Weise, dass der ganze Niederschlag jedesmal mittelst der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird (bei Decantiren würden zu viel Waschwässer entstehen); 2. Anwendung eines hineinreichend dichten, aber schnell filtrirenden Papiere (Schwedisches Filtrirpapier filtrirt zu langsam; weit besser ist dänisches von Fr. Rieckmann in Hannover). 3. Anwendung von genau richtig construirten Trichtern, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird. Auch kann man eine Filterpumpe anwenden.

Man wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbarium auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. Filtrat und Waschwässer zusammen sollten das Volumen von 200 ccm nicht übersteigen und sind andernfalls durch Abdampfen zu concentriren. Man säuert mit reiner Salzsäure eben an, erhitzt zum vollen Kochen, entfernt die Lampe und giesst eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbarium zu. Bei einer 10 procentigen Chlorbarium-Lösung wird man auf $\frac{1}{2}$ g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen, die man in einem mit Marke versehenen Reagircylinder abmisst und gleich darin erhitzt. Nach dem Fällen lässt man $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, worauf die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll. Das Klare wird möglichst gut durch ein Filter decantirt, 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach 2—3 Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und decantirt werden kann. Man wiederholt das Uebergiessen mit siedendem Wasser und Decantiren 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und glüht ihn. Er soll völlig weiss sein und nicht zusammenbacken.

Das neue Lunge'sche Verfahren giebt mit der Soda-Salpeter-Schmelzmethode von R. Fresenius¹⁾ übereinstimmende Resultate und differirt auch von Lunge's älterem Verfahren um nicht mehr als etwa 0,2 Proc. Das letztere würde also für die tägliche Fabriks-Controle genügen. Man darf aber den Niederschlag nicht länger und stärker glühen als unbedingt nothwendig ist, weil bei längerem Glühen, wie Jannasch und Richards²⁾ fanden, die gefällte Doppelverbindung von Bariumeisensulfat die der Eisenverbindung entsprechende Schwefelsäure langsam abgiebt. (Man kann so $\frac{1}{2}$ Stunde bei heller Rothgluth erhitzen, ohne dass die Dampfbildung — Entweichen von Schwefelsäure — aufhört, vollkommen entsprechend einer nur langsam fortschreitenden Dunklerfärbung des Niederschlages.)

Die neue Lunge'sche Methode hat sich durchaus bewährt und muss entschieden als die beste und einfachste Bestimmung des Schwefelgehaltes der Pyrite bezeichnet werden, welche alle gegen sie gerichteten Angriffe vollkommen siegreich bestanden hat. So haben Jannasch und Richards³⁾ ihre frühere Behauptung, dass „das Lunge'sche Verfahren vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus zu verwerfen sei, als unrichtig zugegeben (unh Lunge⁴⁾) hat überdies noch die gegen seine Methode geltend gemachten Bedenken⁵⁾ zurückgewiesen, sowie namentlich auch betont, dass der Eisenoxydniederschlag bei richtiger Behandlung keine Schwefelsäure zurückhält. Diese richtige Behandlung erfordert folgendes: Die von der Gangart abfiltrirte Lösung (etwa 100 ccm) wird in mässiger Wärme mit Ammoniak bis zu stark bleibendem Geruche versetzt, der Niederschlag nach 10 Minuten auf das Filter gebracht und auf demselben mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auch nach längerem Stehen keine Trübung mehr giebt. Man wähle einen ziemlich grossen Trichter, welcher so geformt ist, dass das Filter ganz glatt anliegt und die ablaufende Flüssigkeit das Trichterrohr ganz ausfüllt; man arbeite ferner immer nur mit ganz siedendem Wasser und leite dessen Strahl mitten in das schlammige Eisenhydroxyd, so dass jedesmal ein dünner Brei entsteht, die den Wänden anliegenden Schichten abgespült werden und keine Kanäle entstehen können. Auf diese Weise kann man ohne Decantation mit wenig Flüssigkeit und in $\frac{3}{4}$ —1 $\frac{1}{2}$ Stunden auswaschen. Das Gesamtvolumen des Filtrates (von 100 ccm Flüssigkeit aus 1 g Pyrit) mit den Waschwässern stieg nur ausnahmsweise auf nur mehr als 200 bis 250 ccm, so dass die darauffolgende Schwefelsäurebestimmung meist ohne alles Eindampfen vorgenommen werden konnte.

1) Z. anal. Ch. 1877, 335.

2) J. pr. Ch. 1889, 321.

3) J. pr. Ch. 1889, 236.

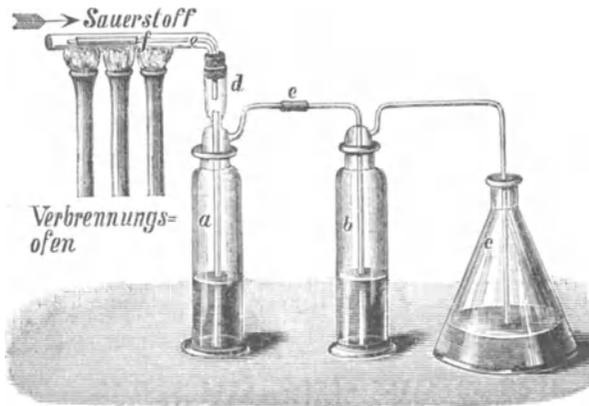
4) J. pr. Ch. 1889, 239; Z. ang. Ch. 1889, 473.

5) z. B. von Welch (Analyst 1886, 209), nach welchem Lunge's Verfahren auch den an Blei gebundenen Schwefel mitbestimmen sollte.

Es wurde schon erwähnt, dass die Verfahren von Lunge und R. Fresenius übereinstimmende Resultate geben, streng genommen entspricht aber im Gegensatz zu allen jenen zahlreichen Aufschliessungsmethoden¹⁾ nur die Lunge'sche Methode und die gleich zu besprechende, wenn auch umständlichere Methode von Jannasch der Anforderung, den für den Schwefelsäurefabrikanten nutzbaren Schwefelgehalt zu bestimmen, indem bei den Aufschliessungsmethoden auch der völlig werthlose Schwefel der Sulfate von Barium, Blei und event. auch von Calcium mitgefunden wird.

Jannasch²⁾ bewirkte zuerst die Aufschliessung des Pyrits in einem mit Salpetersäuredämpfen beladenen Luftstrome, alsdann nahm er dieselbe im Sauerstoffstrom³⁾ vor und hat nunmehr seine neue Methode⁴⁾ in folgender Weise ausgebildet.

Fig. 44.



Er benutzt nachstehend abgebildeten Apparat. Die beiden Absorptionscylinder *a* und *b*, welche dicht aneinander liegend vereinigt sind, fassen je ca. 170 ccm. Der Vorstoss *d* von 15 mm lichter Weite ist durch einen guten Kork mit dem Verbrennungsrohre verbunden. *a* und *b* enthalten je 60—70 ccm Bromwasser, und in *a* werden einige Tropfen Brom besonders zugegeben. Bei Kolben *c* von ca. 600 ccm Inhalt braucht das Entwicklungsrohr nur wenig einzutauchen. *f* ist das Porzellanschiffchen, worin die Substanz in dünner Schicht ausgebreitet wird. Das Verbrennungsrohr muss wenigstens 15 mm Weite im Lichten haben. Das Sulfid ist möglichst

¹⁾ z. B. von Böckmann, Z. anal. Ch., Januar-Heft 1882; Clark, J. Soc. Chem. Ind. 1885, 329; Treadwell, Ber. 1891, 1937.

²⁾ J. pr. Ch. 1889, 233.

³⁾ J. pr. Ch. 1889, 237.

⁴⁾ J. pr. Ch. 1890, 566.

fein gepulvert und in einer Menge von nicht über 0,6 g zu verwenden. Den Sauerstoffstrom regulire man auf 150—200 mittelgrosse Blasen pro Minute, und zwar nehme man den Gasstrom anfangs nicht zu langsam um einem Rückwärtsdruck der schwefligen Säure vorzubeugen. Zunächst zündet man nur die hinterste Flamme und allenfalls auch noch die darauf folgende an und wartet das Selbsterglühen ab, das sich durch die ganze Masse fortsetzt. Je nach der Lebhaftigkeit der Reaction und den zu beobachtenden Absorptionserscheinungen hat man mit dem Weiterglühen fortzufahren und dasselbe zu vollenden resp. den Sauerstoffstrom zu mässigen u. s. f. Für den Fall eines gänzlichen zeitweiligen Abschlusses des letzteren dient ein eingeschalteter Quetschhahn. Der vor dem Schiffchen liegende Röhrentheil *e* wird von Anfang an schwach erwärmt zum unmittelbaren Uebertreiben der als Nebenproduct entstehenden Schwefelsäure. Ist die Substanz bei vorliegenden Kacheln vollkommen in's Glühen gekommen, so muss die Einwirkung des Sauerstoffs wenigstens noch $\frac{1}{2}$, event. sogar $\frac{3}{4}$ Stunden (bei Zinkblende) andauern. So lange sich das Mineral in Selbsterglühung befindet, kommt der Gasstrom in *a* und *b* fast zum Stillstande, da die Hauptmenge an Sauerstoff zur Bildung von schwefliger Säure verbraucht wird. Ist die Oxydation der Substanz vollendet und der Sauerstoffstrom unterbrochen, so wird der Apparat erst auseinander genommen und die Schwefelsäurelösung in ein grösseres Becherglas gespült, wenn aller in *a* und *b* vorhandene Qualm von Schwefelsäure absorbt ist und die Gefässe völlig klar erscheinen. Zweckmässig lässt man während dieser Zeit noch einen ganz langsamen Sauerstoff- oder Luftstrom durch den Apparat streichen.

Die im Becherglase befindliche Gesamtlösung wird mit 1 ccm conc. Salzsäure versetzt und dann so lange verdampft, bis sie völlig farblos und alles Brom entwichen ist. Handelt es sich um äusserste Genauigkeit, so verdampft man alles Wasser in einer Porzellanschale und fällt schliesslich in rein salzsaurer Lösung. Bei der Fällung ist jeder Ueberschuss an Chlorbarium thunlichst zu vermeiden, was man am besten erreicht, wenn man in jedem einzelnen Falle die erforderliche Anzahl Cubikcentimeter einer 10proc. Chlorbariumlösung annähernd berechnet. Das geglühte Bariumsulfat darf niemals wiederholt mit schwacher Salzsäure behandelt werden, weil dies directe Verluste an Bariumsulfat bewirkt. Das Gesamtfiltrat, welches häufig mehr als 1 Liter beträgt, muss unter Umständen eingedampft werden, wobei sich nicht selten gelöst gewesenes Bariumsulfat ausscheidet. Dies zeigt sich besonders dann, wenn vor der Fällung mit Chlorbarium noch ein wenig Brom vorhanden war; die betreffenden Niederschläge betragen mitunter noch 0,005—0,02 g an Bariumsulfat.

Analyse von Zinkblende. Die Blende wird nur schwierig vollständig oxydirt. Bedingung zum Gelingen der Analyse ist die Anwendung

von sammetweich sich anfühlendem Pulver und nach dem Verglimmen der Blende ein $\frac{3}{4}$ stündiges, möglichst kräftiges Glühen der Substanz. Das Selbsterglühen des Pulvers erfolgt erst nach 10—15 Minuten Glühtemperatur unter ausschliesslicher Bildung von schwefliger Säure. Das zurückbleibende Zinkoxyd kann (natürlich nur von ganz reinen, eisenfreien Blenden) behufs Zinkbestimmung direct im offenen Schiffchen gewogen werden. Nach Behandlung mit Salzsäure und Ausglühen wird später das Schiffchen zurückgewogen. Verf. fand folgenden Schwefelgehalt:

Zinkblende:	Sauerstoff-Methode	Auf nassem Wege
spanische	32,94 u. 32,75 Proc.	33,09 u. 32,86 Proc.
englische	35,51 Proc.	35,49 Proc.

Die titrimetrischen Bestimmungen des Schwefelgehaltes der Pyrite können sich an Genauigkeit mit den eben besprochenen gewichtsanalytischen Methoden nicht messen. Im Fabrikbetriebe findet zuweilen die Wildenstein-Liebig'sche Aufschliessungsmethode¹⁾ Anwendung; auf andere titrimetrische Verfahren von Gawalowski²⁾, Wilsing³⁾, C. u. J. J. Berlinger⁴⁾, Andrews⁵⁾ kann hier nur verwiesen werden.

Der Schwefelgehalt der Pyrite wechselt etwa zwischen 46 und 52 Proc. Durch einen hohen Schwefelgehalt zeichnen sich die spanischen und norwegischen Pyrite aus.

d) Das Kupfer wird nach dem in der Duisburger Hütte gebräuchlichen Verfahren⁶⁾ bestimmt. 1 g des feingepulverten (und event. bei 100° getrockneten) Materials wird wie oben (und zwar mit einer concentrirten Salpetersäure) aufgeschlossen und das Ganze zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und bis zum Entweichen der Schwefelsäure im Sandbade eingedampft. Der entstehende Salzbrei wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeköcht, abkühlen gelassen, mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Alkohol versetzt, 12 Stunden lang der Ruhe überlassen und die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt. Das Filter wird mit einer Mischung von 1 Alkohol und 2 Wasser so lange ausgewaschen, bis kein Kupfer mehr nachzuweisen ist.

Das Filtrat wird in einem grossen, hohen Becherglase stark mit Wasser verdünnt und in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff in raschem Strome bis zur starken Sättigung eingeleitet. Alsdann lässt man das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas einige Stunden stehen. Der Nieder-

1) Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 693.

2) Z. anal. Ch. 1888, 152 u. 1890, 19.

3) Chem.-techn. Centralanzeiger 4, 171.

4) Chem. N. 1889, 41.

5) Am. Chem. J. 1889, 567.

6) Lunge's Taschenbuch 1883, 91.

schlag (enthaltend Schwefelkupfer, -arsen, -antimon und -wismuth) wird mit schwefelsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet und sammt der Filterasche mit reinem (aus Schwefelkohlenstoff umkrystallirtem) Schwefel gemengt im Rose'schen Tiegel im Wasserstoff- (oder Leuchtgas-)strom geglüht und gewogen. Hierbei verflüchtigt sich das Arsen vollständig, während Antimon und Wismuth bei dem Kupfer zurückbleiben. Der Gehalt spanischer Kiese an diesen beiden Metallen ist ziemlich constant = 0,05 Proc., welche ein für allemal vom erhaltenen Cu_2S abgezogen werden.

Der Gehalt der spanischen Kiese an Kupfer beträgt durchschnittlich zwischen 3 und 4 Proc.

Nahnsen¹⁾ bestimmt das Kupfer in den Pyriten folgendermaassen: Als Untersuchungsgegenstand diente hierbei meist ein Pyrit von Pomaron (Portugal) mit 0,3—0,5 Proc. Kupfer und geringen Mengen Kieselsäure, Blei, Arsen, Antimon und Wismuth. — Von dem recht fein pulverisirten, nochmals getrockneten Kiese werden 12,5 g in einem ca. 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure übergossen. Unter Bedeckung des Glases mit einer Porzellanschale fügt man in Theilen Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 so lange hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Man lässt die Flüssigkeit bei ziemlich starker Flamme sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale, welche durch die von ihr condensirte Säure genügend abgespült ist, und setzt unter häufigem Umschwenken der allmählich sich verdickenden Flüssigkeit das lebhafte Sieden so lange fort, bis beim Umschwenken des Glases kaum noch ein Nachgeben der zähen Flüssigkeit stattfindet und über derselben gelbe Salztheile sich auszuscheiden beginnen. Durch bereit gehaltenes warmes Wasser bringt man jetzt den Brei schnell in Lösung. Der ganze Vorgang nimmt bei einiger Uebung 10—15 Minuten in Anspruch.

Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben übergeführt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtrirt. 200 ccm (= 10 g Kies) der so von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung werden einige Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrom behandelt, so lange, bis der Niederschlag zusammengeballt und die Flüssigkeit durchsichtig erscheint. Man filtrirt und wäscht unter häufigem Ausquetschen des Niederschlages mittelst eines Glasstabes mit reinem Wasser aus; schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ist hier wie überhaupt beim Auswaschen von Schwefelkupfer überflüssig, wenn man den Schwefelwasserstoff so lange hat wirken lassen, bis der Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit völlig hell erscheint.

¹⁾ Chem. Z. 1887, 692.

Den auf dem Filter befindlichen Theil des Niederschlages spült man mit möglichst wenig heissem Wasser zu der Hauptmasse zurück und fügt so viel starke Schwefelnatriumlösung hinzu, dass die Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten ist, keinen Schwefel mehr ungelöst zeigt. Man verdünnt mit heissem Wasser, lässt an warmem Orte klären, filtrirt die Lösung, welche das Arsen und Antimon enthält und von Kupfer völlig frei ist, ab und wäscht das Schwefelkupfer mit heissem Wasser aus. Spuren Schwefeleisen, welche dem Schwefelkupfer stets noch anhaften, — dieselben betragen in 2 Fällen 0,02 Proc. vom Kies — zieht man durch heisses Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, aus, wäscht chlorfrei und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür.

Man prüft das Kupfersulfür auf einen Gehalt an Cadmium oder Wismuth, indem man es in Salpetersäure löst und die Lösung einige Zeit mit kohlensaurem Ammon in der Wärme behandelt. Der etwa entstandene Niederschlag wird als Oxyd gewogen und in Abrechnung gebracht.

Zieht man es vor, 25 g Kies statt 12,5 g zur Analyse zu verwenden, so wird die Ausführung der geschilderten Methode nach dem Verfasser nur unerheblich schwieriger und zeitraubender. Bei einem Gehalte der Pyrite von 3—5 Proc. Kupfer wird die Anwendung von 5 g Substanz ausreichen.

e) Arsen. Im Anschlusse an die Kupferbestimmung nach Nahnsen sei hier gleich desselben Verfassers Methode der Arsenbestimmung (l. c.) mitgetheilt. Zu letzterer — ausschliesslich oder in Verbindung mit der Kupferbestimmung — verdrängt man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kieslösung den gelösten Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure und zieht aus dem ausgewaschenen Niederschlage das Schwefelarsen durch Ammoniak aus. Die ammoniakalische Lösung wird nach B. Fischer¹⁾ mit Wasserstoffsperoxyd durch Aufkochen oxydirt und die gebildete Arsensäure nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volumen mit Magnesiainmischung gefällt. Oder man bestimmt das Arsen maassanalytisch nach Leroy W. Mc. Cay²⁾.

Lunge³⁾ schliesst zur Bestimmung des Arsens den feinst gepulverten Kies mit der bekannten Mischung von 3 Vol. Salpetersäure (1,4) und 1 Vol. rauchender Salzsäure auf, dampft ein, befeuchtet mit Salzsäure, löst durch Zusatz von warmem Wasser, digerirt bei Gegenwart von Kupfer mit reinem Eisen oder Zink zur Ausscheidung des Kupfers, filtrirt, setzt etwas schwefligsaures Natron hinzu zur Reduction der Arsensäure zur

¹⁾ Pharm. Z. **30**, 786.

²⁾ Chem. N. **48**, 7.

³⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, 1887, 818.

arsenigen Säure, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtrirt ab, wäscht das Schwefelarsen aus, löst es in Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und fällt mit Magnesiummagnesia. 1 arsensaure Ammoniakmagnesia = 0,39473 Arsen.

Schliesslich seien hier noch 2 Verfahren von Clark¹⁾ mitgetheilt.

1. Fällungsverfahren. Eine gewogene Menge der gepulverten Probe (ca. 3 g) wird in einem Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von calcinirter Magnesia und reinem Aetznatron (erhalten durch Zusammenreiben gleicher Mengen frisch calcinirter Magnesia und Aetznatron in einem Porzellanmörser) gemischt und der offene Tiegel ca. 10 Minuten über einer mässigen Bunsenflamme erhitzt, wobei die Masse etwas schwindet, aber nicht schmilzt. Man laugt mit heissem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei reichlich H_2S entweicht, und kocht die nun fast farblose Lösung einige Minuten, wobei sich das Arsen als Sulfid ausscheidet. Nachdem man behufs Vollendung der Fällung noch mit H_2S gesättigt hat, filtrirt man, wäscht, löst das Arsensulfid in Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig starker Salpetersäure und bestimmt das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat, oder fällt es als Silberarseniat und berechnet es aus dem Silber, das volumetrisch nach Volhard oder durch Cupellation nach Richter bestimmt wird.

Das Verfahren giebt sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung des Arsens, wenn dasselbe auch nur in sehr minimaler Menge zugegen ist.

2. Destillationsverfahren. Etwa 1,7 g des fein gepulverten Pyrits werden in einem offenen Platintiegel mit dem 6fachen Gewicht des Magnesianatrongemisches über einer mässigen Bunsenflamme eine Stunde lang erhitzt, worauf die Oxydation beendet ist. Sodann wird der Tiegelinhalt, der nicht geschmolzen ist, in einer Flasche mit Wasser angefeuchtet und in ca. 70 ccm starker Salzsäure gelöst, wobei man schliesslich erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Die Flasche, welche mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden Trichterröhre versehen ist, wird mit einer kleinen gläsernen Kühlschlange verbunden, an deren Ende eine gerade Chlorcalciumröhre befestigt ist, und dann durch die Trichterröhre ein beträchtlicher Ueberschuss des in starker Salzsäure gelösten Reductionsmittels eingeführt. Zur Reduction benutzt Verf. Cuprochlorid, weil es mit Natriumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz giebt und wenigstens eben so gut reducirt, wie die Ferrosalze. Ein durch Lösen von Kupfer in Ferrichlorid erhaltenes Gemenge von Cupro- und Ferrochlorid bildet gleichfalls ein ausgezeichnetes Reductionsmittel. Der Flascheninhalt wird

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1887, 352.

nun langsam eine Stunde lang in Wasser destillirt, worauf man frische starke Salzsäure (ca. 30 g) zufügt und wieder $\frac{1}{2}$ Stunde lang destillirt. Alles Arsen ist sodann in der Vorlage, indess ist anzurathen, nochmals etwas Salzsäure zuzugeben, die Vorlage zu wechseln und das Destillat zu prüfen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt, oder es wird in üblicher Weise mit Jod titirt.

Dieses Destillationsverfahren, welches gleichfalls die völlig genaue Bestimmung selbst kleiner Mengen von Arsen gestattet, erfordert weniger Zeit als irgend eine andere Methode. Es lässt sich auch vortheilhaft zur Bestimmung des Arsens in metallischem Kupfer anwenden.

Nach H. Fresenius¹⁾ bietet die Schmelzmethode gegenüber der directen Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrom oder durch Behandlung mit Salzsäure und chloresurem Kali bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keinerlei Vortheile.

Die von Kühn und Säger²⁾ vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Arsens durch Wägen des erhaltenen Arsenspiegels dürfte für technische Zwecke zu umständlich sein.

Die Arsenbestimmung der Pyrite verdiente im technischen Betriebe regelmässiger ausgeführt zu werden.

Da der Arsengehalt sich beim Rösten zugleich mit der schwefligen Säure verflüchtigt, gelangt er als in vielen Fällen sehr unwillkommene Verunreinigung in die Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. Die spanischen Kiese haben neben ihren Vorzügen (hoher Schwefelgehalt und grösserer Werth der Kiesabbrände in Folge des Kupfergehaltes) den Nachtheil eines ziemlich bedeutenden Gehaltes an Arsen (etwa zwischen 0,5—0,8 Proc.), obwohl es auch (entsprechend theurere) spanische Kiese giebt, die nur Spuren oder gar kein Arsen enthalten. Solche Kiese enthalten dann gleichzeitig nur sehr geringe Mengen Kupfer (Kupfer und Arsen kommen im Kiese also beide relativ viel oder beide wenig vor). Die deutschen Schwefelkiese enthalten meist weit weniger Arsen (etwa 0,05—0,15 Proc.), zuweilen jedoch auch bis ca. 0,4 Proc. Norwegischer und virginischer Pyrit enthält sehr wenig, oft gar kein Arsen.

f) Das Zink wird bisweilen im Schwefelkies bestimmt, weil der an Zink gebundene Schwefel bei der Röstung auf gewöhnlichem Wege kaum zu gewinnen ist. Man wendet die nach den Erfahrungen der rheinischen Werke etwas modificirte Schaffner'sche Methode an, wie sie in der Vieille Montagne bei Aachen ausgeübt und in Lunge's Taschenbuch (1883, S. 92) beschrieben wird.

Man löst 0,5 g Erz (wie bei der Schwefelbestimmung der Pyrite S. 227 beschrieben), verjagt alle Salpetersäure in derselben Weise,

¹⁾ Z. anal. Ch. 1888, 34.

²⁾ Ber. 1890, 1798.

schlägt (wenn nöthig) die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle nieder, filtrirt, kocht das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, oxydirt mit etwas Königswasser, fällt das Eisenoxyd mit ca. 30 ccm Ammoniakflüssigkeit (bei Mangangehalt lässt man ca. 6 Stunden stehen, um das Mangan mitzufällen), filtrirt, löst das stets zinkhaltige Eisenoxyd ohne Auswaschen auf dem Filter in wenig Salzsäure, fällt nochmals mit Ammoniak, setzt das Filtrat zu dem vorigen und bringt die Gesamtlösung auf $\frac{1}{2}$ l. Man titrirt sie nun in einem hohen Becher- (oder Batterie-)glase mittelst einer Lösung von reinem krystallisirten Schwefelnatrium, von der 1 ccm möglichst genau 0,01 Zn entsprechen soll; bei grösserer Verdünnung sind die Resultate nicht so gut. Man lässt die Lösung unter Umrühren zufließen, bis ein mit basischem Eisenchlorid getränktes Papier, welches halb in die Flüssigkeit untertaucht (an der Wandung haftend oder an einem Platindraht einhängend) sich schwärzt. Der Titer der Schwefelnatriumlösung wird genau in derselben Weise gestellt,

Fig. 45.



indem man chemisch reines Zink abwägt, auflöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt; man muss aber genau unter denselben Umständen, wie Verdünnung und Ammoniakzusatz, arbeiten, schon damit der gleiche Ueberschuss von Schwefelnatriumlösung zur Schwärzung des Eisenchlorids in beiden Fällen gebraucht wird; auch muss die Schwärzung in beiden Fällen eine gleichmässige sein. Die Schwefelnatriumlösung soll nicht älter als höchstens 14 Tage sein.

g) Kohlensäure Erden werden bisweilen bestimmt, weil sie Schwefel als Sulfate binden. Da ihre Menge stets nur gering ist, bestimmt man sie gewichtsanalytisch und zwar in folgender Weise¹⁾.

Der Entwicklungskolben *a* (Fig. 45) von ca. 200 ccm Inhalt besitzt in seinem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen ein Schwanenhalsrohr *b*, das bis auf den Boden von *a* reicht und aussen durch ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn entweder mit einem kleinen Trichter oder (für das Aussaugen am Schluss) mit einer Natronkalk-U-Röhre verbunden ist. Die zweite Bohrung enthält das unten schief abgeschnittene, aussen zu

¹⁾ Fresenius, quant. Anal. I, 449; Lunge's Taschenbuch 1883, 93.

einer Kugel erweiterte Glasrohr *e*. Dies ist verbunden mit einer Anzahl von U-Röhren, welche ein für allemal zusammengestellt und durch Drahtschlingen an einem Träger befestigt sind, so dass man sie jederzeit in Gebrauch nehmen kann.

Die Röhre 1 (17 cm hoch, 16 mm im Lichten weit) enthält nur in der unteren Biegung etwas (durchaus nicht alkalisches!) Chlorcalcium; 2 (ebenso gross) ist gefüllt mit Chlorcalcium, 3 (ebenso gross) mit Bimsteinstückchen, welche mit concentrirter Kupfervitriollösung gekocht, getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind, zur Absorption von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff.

Die Röhren 4—7 sind 11 cm hoch und 12 mm weit; 4 enthält Chlorcalcium, 5 und 6 etwa 20 g grobkörnigen Natronkalk bis auf das obere Drittel des zweiten Schenkels, welches mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt ist; 7 enthält im ersten Schenkel Chlorcalcium, im zweiten Natronkalk.

Die Röhren 1—4 dienen zur Befreiung des Gases von Wasserdampf Salzsäure und Schwefelwasserstoff, 5 und 6 zur Absorption der Kohlensäure, wobei das Chlorcalcium das Wegführen von Wasserdampf aus dem Natronkalk hindern soll, 7 zum Schutz gegen von aussen eindringenden Wasserdampf und Kohlensäure. Nur 5 und 6 werden (vor und nach dem Versuche) gewogen; die Füllung von 1 und meist auch von 5 muss nach jedem Versuche, die von 6 nur nach längerer Zeit erneuert werden. Der Apparat wird in der sonst üblichen Weise auf gasdichten Schluss geprüft und dient zu allen vorkommenden gewichtsanalytischen Bestimmungen der Kohlensäure¹⁾.

Zur Ausführung des Versuches giebt man die abgewogene Substanz mit ca. 50 ccm Wasser in den Kolben *a*, lässt durch *b* allmählich eine genügende Menge von etwas verdünnter Salzsäure zufließen, nimmt dann den Trichter weg, verbindet *b* mit dem Natronkalk-Schutzrohr und saugt am anderen Ende (bei dem U-Rohre No. 7) mittelst eines Aspirators oder einer Wasserluftpumpe einen mässigen, kohlenstofffreien Luftstrom durch den Kolben, dessen Inhalt man gleichzeitig, aber nicht bis zum Sieden erhitzt. An der fortschreitenden Erwärmung des Natronkalkrohres 5 kann man den Fortgang der Absorption wahrnehmen. Wenn dasselbe ganz kalt geworden ist, leitet man den Luftstrom noch 10 Minuten hindurch, wonach der Versuch beendigt ist. Die Erhitzung des Kolbens *a* soll nie so stark sein, dass das in der Biegung von No. 1 befindliche Chlorcalcium völlig zerfliesst.

¹⁾ Wenn die kohlenstoffreichen Salze durch verdünnte Schwefelsäure sich hinreichend aufschliessen lassen und keine merklichen Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen können (also z. B. bei Bestimmung der Kohlensäure in kaustischer Soda), so wendet man zur Zersetzung besser verdünnte Schwefelsäure an und lässt dann das Bimssteinrohr 3 ganz fort.

B. Die Kiesabbrände.

a) Allgemeines. Von den aus den Kiesöfen kommenden Abbränden wird alle 12 Stunden eine Probe entnommen, so zwar, dass man sich für jeden Ofen eine besondere kleine und grosse mit der entsprechenden Ofennummer versehene Probekiste hält. Die Proben werden jeweils in den kleinen Kisten geholt und aus denselben in die zugehörigen, im Corridor des Laboratoriumsgebäudes stehenden grossen Kisten entleert. Nach Ablauf der Woche wird aus letzteren eine gute Durchschnittsprobe in einem grossen eisernen Mörser zerstoßen, das erhaltene grobe Pulver kreisförmig auf einem Bogen Packpapier ausgebreitet und hiervon ein Quadrant unter Zuhülfnahme eines feinen Siebes feiner gepulvert. Das Pulver wird in die zugehörigen, die betreffenden Nummern der Kiesöfen tragenden Probefläschchen gefüllt. Einige Gramm des Pulvers werden nach und nach in einer Achatschale zu einem beim Reiben zwischen den Fingern unfehlbaren feinen Pulver verwandelt.

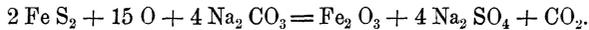
b) Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5—2 g der feinst gepulverten Kiesabbrände, mischt dieselben in einer grossen Platinschale mit ca. 25 g des Gemisches von 6 Th. kohlen-saurem Natron und 1 Th. chlorsaurer Kali mit Hülfe eines an einem Holzstiele befestigten Achatpistilles und schmilzt die Mischung vor dem Gebläse. Die handheisse Schmelze wird mit heissem Wasser übergossen und ausgekocht und die Lösung sammt Niederschlag in ein 250 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Abkühlen (unter fliessendem Wasser) wird bis zur Marke aufgefüllt und $\frac{9}{10}$ der Flüssigkeit mittelst Faltenfilters in ein 200 ccm-Kölbchen filtrirt. Das geringe Volumen des unlöslichen Theiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd etc.) kann hierbei ausser Rechnung gelassen werden. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in bekannter Weise bestimmt.

Man kann auch den Schwefel (nach Lunge's Taschenbuch 1883, 94) durch Auflösen feinst gepulverter Abbrände in Königswasser, Abdampfen mit Salzsäure, Auflösen mit sehr wenig Salzsäure und mit heissem Wasser und siedendes Fällen mit Chlorbarium bestimmen.

Sehr zweckmässig und rasch ausführbar ist auch die volumetrische Bestimmung des Schwefels der Kiesabbrände von Watson¹⁾. 2—5 g gepulverter Abbrände (Watson nimmt 5,16 g) werden im Nickel-, Porzellan- oder Platintiegel (eine kleine Eisenschale geht jedenfalls auch) mit 1—2 g Natriumcarbonat von bekannter Alkalinität 5—10 Minuten mit einer kleinen

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1888, 305; geprüft von Lunge (Z. ang. Ch. 1889, 239) und von ihm neuerdings (ibidem 1890, 563) als das zugleich einfachste und beste Verfahren empfohlen.

Bunsenflamme erhitzt behufs Austreibung der Kohlensäure aus dem Bicarbonat, dann etwas umgerührt und noch etwa 15 Minuten mit etwas stärkerer Flamme weiter erhitzt. Sodann ist die Oxydation beendet, welche sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung vollzieht:



Man wäscht die Masse mit warmem Wasser in ein Becherglas, kocht 15 Minuten, filtrirt, wäscht 4—5 Mal mit heissem Wasser, setzt einige Tropfen Methylorange hinzu und titirt mit eingestellter Salzsäure resp. Schwefelsäure (1 ccm = 0,02 g $\text{Na}_2 \text{O}$ = 0,0258 g Schwefel). Aus der Differenz der für 2 g des angewandten Natriumbicarbonates erforderlichen und der bei der ausgeführten Titration verbrauchten Anzahl ccm Säure berechnet sich der Gehalt der Abbrände an Schwefel.

Zur Bestimmung des in den Abbränden noch als Sulfid, also in werthvoller Form vorhandenen Schwefels bestimmt Verf. zunächst den Gesamtschwefel, kocht dann eine Probe der Abbrände 15 Minuten lang mit eingestellter Sodalösung, filtrirt, wäscht und titirt das noch vorhandene Natriumcarbonat mit der eingestellten Säure. Aus dem beim Kochen in Reaction getretenen Carbonat ergibt sich die Menge der vorhanden gewesenen Sulfate. Die Differenz zwischen dem Gesamtschwefel und dem Schwefel als Sulfat giebt den noch in Form von Sulfid in den Abbränden enthaltenen Schwefel.

c) Die Kupferbestimmung. Sollte dieselbe ausnahmsweise verlangt werden, so wendet man das von Fresenius¹⁾ angegebene Verfahren an. Etwa 3,5—4 g der feinst gepulverten Abbrände werden in einer kleinen Kochflasche mit 24 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und 6 ccm Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. erwärmt, bis alles Lösliche gelöst ist. Man verdünnt, filtrirt den schwarzen Rückstand ab, wäscht ihn aus, äschert das ihn enthaltende Filter ein, behandelt den Rückstand im Tiegel mit 1 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft, erwärmt mit 2 ccm Salzsäure von 1,12, verdünnt und filtrirt die Lösung zu der Hauptlösung, welche schliesslich auf etwa 400 ccm verdünnt wird. Man leitet nunmehr Schwefelwasserstoff ein und verfährt im Uebrigen genau so, wie es bei der Kupferbestimmung der Pyrite angegeben wurde.

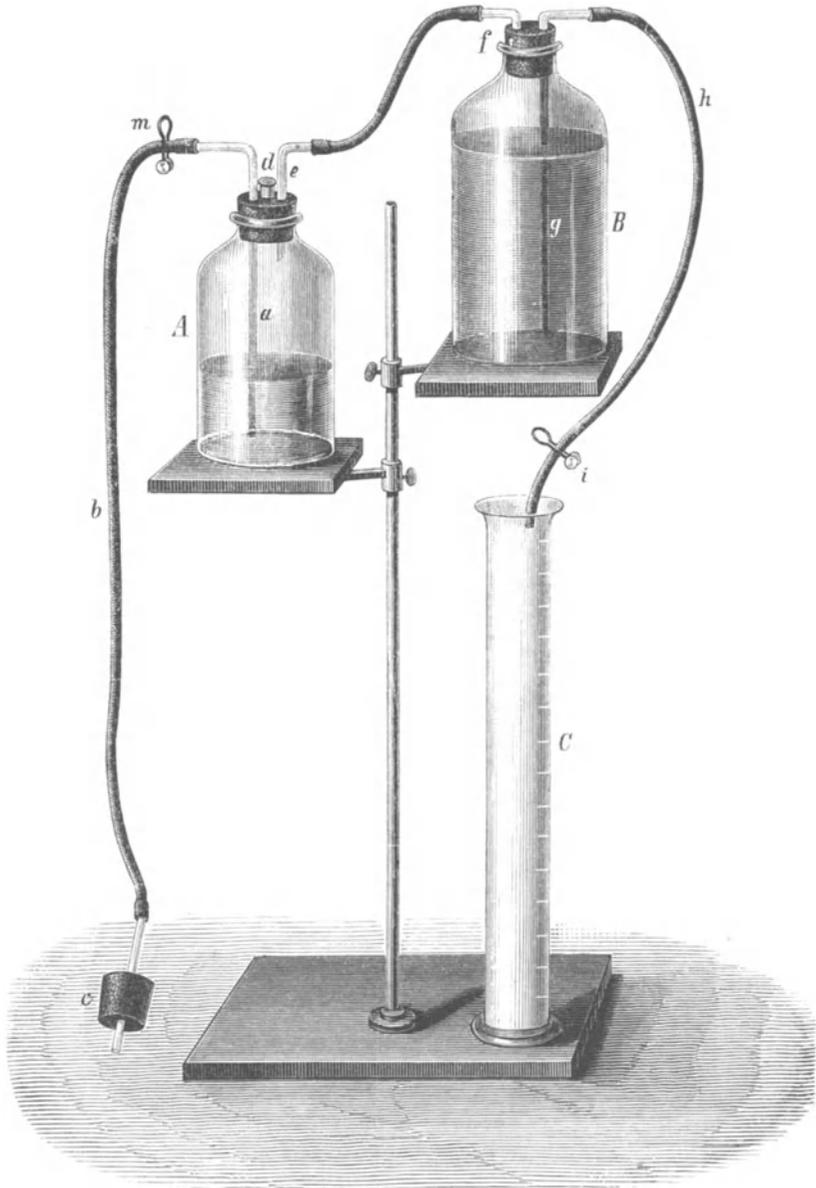
C. Prüfung der Röstgase.

1. Bestimmung des Gehaltes an schwefliger Säure. Dieselbe wurde bisher allgemein nach der Methode von Reich²⁾ ausgeführt. Man

¹⁾ Z. anal. Ch. 1877, 338.

²⁾ F. Reich: „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858.“ Separatabdruck aus Bg. u. H. Z.; ferner in: Winkler, *Industriegase* II, 350; Lunge, *Sodaindustrie* I, 225; II, 942.

Fig. 46



saugt das Röstgas mittelst eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimetern Jodlösung und mit Stärkekleister versetzt ist. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende des Versuches an. Aus der in einem Messcylinder aufgefangenen, dem nicht absorbirten Gase gleichen Wassermenge und aus dem berechneten Volumen der absorbirten schwefligen Säure berechnet man den Gehalt des Röstgases an Volumprocenten SO_2 .

Die Einrichtung des (modificirten) Reich'schen Apparates geht aus Fig. 46 hervor. Flasche *A* hat etwa 1 Liter, Flasche *B* 2—3 Liter Inhalt. Man füllt zunächst *A* durch Wegnahme des Kautschukpfropfens *d* etwa zum vierten Theil mit destillirtem Wasser und fügt etwas Stärkelösung, Natriumbicarbonat¹⁾ und so viel Jodlösung zu, dass sich das Wasser intensiv blau färbt. Flasche *B* wird mit Wasser fast voll gefüllt. Den Kork *c* setzt man in das Loch, welches in dem Leitungsrohr zum Zwecke dieser Untersuchung angebracht ist.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Apparat auf dichten Schluss zu prüfen. Man schliesst zu diesem Zweck den Quetschhahn *m* und öffnet den Quetschhahn *i*. Es darf nur kurze Zeit Wasser ausfliessen. Im anderen Falle ist der Apparat undicht und muss unbedingt für dichten Schluss gesorgt werden.

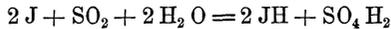
Nunmehr muss man den Kautschukschlauch *b* und die Röhre *a* mit dem zu untersuchenden Röstgase füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man zuerst Hahn *m* und dann Hahn *i* so weit, dass das Wasser langsam ausfliesst und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und emporsteigt. Sowie die Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, schliesst man Hahn *i* und giesst durch die Oeffnung *d* 10 ccm Zehntelnormaljodlösung.

Vor Beginn der Bestimmung muss nun noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende der Röhre *a* herabgedrückt werden, damit die in *A* enthaltene Luft auf denselben Verdünnungsgrad gebracht wird, der bei der nachherigen Beobachtung vorhanden ist. Man öffnet zu diesem Zwecke vorsichtig den Quetschhahn *i*, bis das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* herabgedrückt ist.

Nun schliesst man rasch *i*, schüttet das in *C* angesammelte Wasser weg und stellt den Messcylinder wieder unter. Hierauf öffnet man mit der rechten Hand Quetschhahn *i* und schwenkt mit der linken Hand die Flasche *A* so lange um, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Alsdann schliesst man *i* und liest das ausgelaufene Wasservolumen ab.

¹⁾ Dasselbe erhöht die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung und beugt gleichzeitig allen etwaigen Unregelmässigkeiten im Verlaufe der Reaction vor.

Die Berechnung ist eine einfache. Da der Process nach der Gleichung



verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm Zehntelnormaljodlösung (=0,127 g J) 0,032 g SO₂. Eine einfache Rechnung ergibt, dass diese Gewichtsmenge schwefliger Säure gleich ist 11,14 ccm SO₂ bei 0° und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbirbaren Gases. Im Ganzen wurden demnach 128 + 11,14 = 139,14 ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprocente SO₂:

$$\frac{11,14 \times 100}{139,14} = 8 \text{ Proc.}$$

Folgende Tabelle lässt diese einfache Berechnung vermeiden:

Cubikcentimeter ausgeflossen. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO ₂	Cubikcentimeter ausgeflossen. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO ₂
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Die Röstgase werden etwa alle 3 Stunden durch den dienstthuenden Aufseher auf ihren Gehalt an SO₂ untersucht.

Die Reich'sche Methode ist selbstverständlich nur bei Gegenwart geringer Mengen von Stickstoffsäuren anwendbar. Man könnte sie nicht zur Bestimmung des SO₂-Gehaltes der aus dem Kammersysteme austretenden Gase anwenden, da die gebildete Jodwasserstoffsäure wieder oxydirt würde.

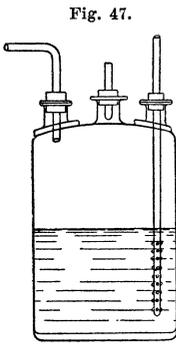
Seitdem nun von vielen Seiten festgestellt worden ist, dass die Röstgase einen manchmal bis nahe an 10 Proc. ihres Schwefelgehaltes steigenden Procentgehalt an Schwefelsäureanhydrid zeigen, muss man nach Lunge¹⁾ doch die Reich'sche Probe für genauere Bestimmungen als nicht mehr genügend bezeichnen. Es kann dabei leicht vorkommen, dass ein Röstgas für schlechter als ein anderes gehalten wird, weil es weniger Jodlösung verbraucht, während es in Wirklichkeit besser ist, aber eben mehr SO₃ enthält, welches nicht auf Jod einwirkt. Lunge bestimmt deshalb in den Röstgasen die Gesamtsäure vermittelt Durchleiten durch Natronlauge. Der hier allein geeignete Indicator ist Phenolphthaleïn, da dasselbe Farbenumschlag zeigt, wenn die

¹⁾ Z. ang. Ch. 1890, 563.

Verbindung Na_2SO_3 gebildet ist, während bei Methylorange derselbe nach Bildung von NaHSO_3 eintritt (siehe S. 126 und 122) und da selbstverständlich verlangt werden muss, dass 1 Mol. SO_2 genau ebenso wirkt wie 1 Mol. SO_3 .

Statt der einfachen Flasche des Reich'schen Apparates wendet Lunge eine aus Fig. 47 ersichtliche Absorptionsflasche an.

Das Gaseintrittsrohr ist unten geschlossen und unterhalb des Spiegels der Flüssigkeit mit vielen nadelfeinen Oeffnungen durchbohrt, so dass das Gas, statt immer in einer grossen Blase, in vielen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit streichen muss. Die von Lunge und Marchlewski (l. c.) hierzu benutzte Flasche fasste 410 ccm und wurde beschickt mit 230 ccm Wasser, 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge und 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung. Das Durchsaugen des Gases wurde nicht in der sonst vorgeschriebenen Weise ohne Absetzen vorgenommen, sondern vielmehr nach Durchsaugen einer gewissen Menge, welche jedenfalls weit geringer als der freie Raum der Flasche war, innegehalten, etwa $\frac{1}{2}$ Minute geschüttelt, wieder mehr Gas durchgesogen u. s. f. Namentlich zuletzt ist längeres Schütteln nothwendig, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist, wozu man sich am besten einer weissen Unterlage bedient.



Es ist klar, dass die neue Lunge'sche Methode mehr (auf SO_2 berechnete) Säure anzeigen muss als die alte Reich'sche Methode. Nach von Lunge angestellten Versuchen ergab beispielsweise.

	Natronlauge		Jodlösung	
Versuch	I	II	I	II
	7,0	8,6	6,4	8,0

Lunge (l. c.) regt schliesslich noch die Prüfung der Pyritofenröstgase durch Ermittlung ihres specifischen Gewichtes an (etwa mit der Lux'schen Wage — S. 98 — oder vielleicht mit Hülfe der von Friedrich C. G. Müller ersonnenen neuen Methode zur Bestimmung von Gasdichten — vgl. Z. ang. Ch. 1890, 513).

Es seien hier noch drei von Bode¹⁾ ausgeführte Analysen der Röstgase eines Etagenofens mitgetheilt.

	I.	II.	III.
Schweflige Säure	6,20	6,35	6,55
Sauerstoff	11,80	10,65	11,94
Stickstoff	82,00	83,00	81,55

¹⁾ Dingl. 225, 280.

Als Maximalzahlen für den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure gelten:

circa 11,25 Volumproc. bei Verbrennung von Schwefel
und - 8,60 - - - - Schwefelkies.

Will man zur Regelung des Zuges den Gehalt an Sauerstoff ermitteln, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie bei den Kammeraustrittsgasen (siehe weiter unten). Er soll in guten Röstgasen 11—13 Volumproc. betragen.

D. Die Controle des Bleikammerbetriebes.

Ueber den Chemismus des Bleikammerprocesses haben uns die letzten Jahre eine Reihe der wichtigsten Aufklärungen gebracht, deren kurze Erwähnung auch in einem Handbuche der technisch-chemischen Analyse nicht umgangen werden kann.

Nachdem Hurter¹⁾ in seiner „Dynamischen Theorie des Schwefelsäureprocesses“ auf Grund mathematischer Berechnungen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Kammergase und dem Kammerraum festgestellt hatte, folgten die epochemachenden Arbeiten von Lunge, welcher zuerst an der Hand zahlreicher Gasanalysen und Temperaturbestimmungen gemeinschaftlich mit Naef²⁾ „über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern“ berichtete, worauf alsdann Lunge's weitere Abhandlungen „Theorie des Bleikammerprocesses“³⁾ und „Ueber die Reactionen in der Bleikammer, mit besonderer Rücksicht auf die Verminderung des zur Schwefelsäurebildung erforderlichen Raumes“⁴⁾ folgten.

Lunge's genannte Arbeiten haben die Unrichtigkeit der bisherigen Annahme der Schwefelsäurebildung (Oxydation des Stickoxydes zu N_2O_4 , oder auch zu N_2O_3 und weiterhin Oxydation der schwefligen Säure durch letztere Verbindungen unter Rückbildung von Stickoxyd) dargethan und gezeigt, dass der Process der Schwefelsäurebildung vielmehr auf einer Condensation von schwefliger Säure, salpetriger Säure (z. Th. auch von Stickoxyd), Wasser und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und darauffolgender Spaltung dieser letzteren durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure in Schwefelsäure und salpetrige Säure beruht. Die Bildung von Nitrosylschwefelsäure, welche früher nur als störende, normal nicht vorkommende Nebenreaction („Kammerkrystalle“) angesehen wurde, macht also das wesentliche Element des ganzen Processes aus.

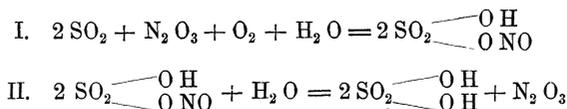
Die zwei Phasen des letzteren werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht.

¹⁾ Fischer's Jahresber. 1882, 240.

²⁾ Chem. Ind. 1884, 5; Fischer's Jahresber. 1884, 284.

³⁾ Ber. 1888, 86; Z. angew. Ch. 1888, 203.

⁴⁾ Z. angew. Ch. 1889, 265.



Durch diese Arbeiten von Lunge¹⁾ ist auch die Annahme von Raschig widerlegt worden, welcher der Dihydroxylaminsulfonsäure eine wesentliche Rolle beim Bleikammerproceſſe zuschrieb.

Untersalpetersäure tritt im normalen Kammerbetrieb nach diesen neuen Untersuchungen überhaupt gar nicht auf.

Unabhängig von Lunge, worauf letzterer selbst zuerst hinwies, hat Sorel²⁾ die richtige Bildungsweise der Schwefelsäure im Bleikammerproceſſe erkannt.

In ihrer bereits erwähnten Abhandlung³⁾ wiesen Lunge und Naef nach, dass der Process der Schwefelsäurebildung, wie später auch Schertel⁴⁾ bestätigte, „fast nur in der ersten Hälfte der Kammer vor sich geht, während in der zweiten Hälfte der Gehalt der Gase an schwefliger Säure nahezu unverändert bleibt. Nach dem Uebertritte des Gasegemenges in die zweite Kammer lebt der Schwefelsäurebildungsprocess wieder auf, ermattet jedoch von Neuem, sobald die Gase über die erste Hälfte der Kammer hinausgetreten sind“ (Schertel), was sich in den folgenden Kammern stets von Neuem wiederholt.

Schertel hat zuerst auf Grund dieser gewonnenen Einsicht den Vorschlag zur Verbesserung des Kammerbetriebes durch Theilung der grossen Kammern in mehrere kleinere gemacht. Lunge⁵⁾ ist mit Schertel's Vorschlag nicht einverstanden, sondern sucht die Beschleunigung des Säurebildungsprocesses und die Verminderung des Kammerraumes durch Anwendung eines geeigneten Anprall- und Mischungsapparates (Einsetzen von Plattenthürmen zwischen die einzelnen Bleikammern) und eine möglichst wirksame Kühlung im Innern des Apparates selbst durch Verdampfung von Wasser, welches zugleich mit in die Reaction eintritt, zu erreichen. Bode⁶⁾ empfiehlt statt der Theilung die Verbreiterung der 3 Kammern auf das Doppelte der gewöhnlichen Breite.

Verwiesen sei hier endlich noch auf die Untersuchungen, welche Schertel⁷⁾ an den Schwefelsäurefabriken der kgl. sächsischen Hüttenwerke

1) Ber. 1888, 67.

2) Siehe Lunge's schon citirte Abhandlung in Z. angew. Ch. 1889, 271.

3) Chem. Ind. 1884, 5; Fischer's Jahresber. 1884, 284.

4) Chem. Ind. 1889, No. 4; Z. angew. Ch. 1889, 268.

5) Z. angew. Ch. 1889, 335.

6) Z. angew. Ch. 1890, 11.

7) Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. in Sachsen 1890, 138; Chem. Z. Rep. 1890, 280; Z. angew. Ch. 1890, 639.

bei Freiberg und Retter¹⁾ an den Schwefelsäuresystemen der Anglo-Continentalen Guanowerke in Hamburg ausgeführt haben. Letzterer theilt eine ganze Reihe Kammergasanalysen (bei normalem und anormalem Betriebe) mit²⁾.

Nach diesen, wie wir glauben, für die richtige Erfassung einer jeglichen analytischen Controle des Bleikammerbetriebes durchaus nothwendigen allgemeinen Bemerkungen wenden wir uns zu letzterer selbst.

Man prüft die Stärke der Tropf- und Bodensäure mittelst des Aräometers, die Temperatur der Bleikammern, die Farbe der Bleikammergase und den Gehalt der Tropf- und Bodensäure an salpetriger Säure und Salpetersäure. Eine chemische Analyse der Bleikammergase wird als zu zeitraubend meist nicht vorgenommen³⁾.

Die Stärke der Kammersäure (welche für manche industrielle Zwecke, wie beispielsweise für die Superphosphatfabrikation, direct ohne weitere Concentration verwendet wird) schwankt zwischen 50—55° Baumé. Die Temperatur der Bleikammern darf 60° nicht übersteigen. Als unterste Temperaturgrenze gilt 40° in der ersten Kammer, als beste Temperatur 50° oder ein wenig darunter.

Die Farbe der Kammergase beobachtet man durch in der Kammer befindliche Glasfenster oder durch Lüften der Mannlochdeckel, welche oben auf der Decke der Kammer angebracht sind. Die Farbe der aus den Kammern in den Gay-Lussac eintretenden Gase lässt sich in der im betreffenden Abzugsrohr angebrachten „Laterne“ erkennen. Nimmt man einen Betrieb mit drei Kammern an, so wird in der ersten Kammer die schweflige Säure überwiegen und die Reduction der Stickstoffsäuren zu Stickoxyd erfolgen. Es wird deshalb die Farbe der ersten Kammer eine trübe, weisse (durch die Bildung der Schwefelsäure) sein. In der zweiten Kammer ist weniger schweflige Säure vorhanden, die Bildung von Schwefelsäure erfolgt weniger energisch und kommt deshalb die röthlichgelbe Farbe der Salpetergase zur Geltung. In der dritten Kammer werden und müssen die Salpetergase (um einem Verlust von schwefliger Säure vorzubeugen) überwiegen. Deshalb ist die Farbe dieser Kammer tiefroth.

Was den Gehalt der Kammersäure an Salpetergasen betrifft, so ist derselbe bei der Tropfsäure ein weit höherer als bei der Bodensäure. Man ermittelt diesen Gehalt annähernd durch eine colorimetrische Probe mit Eisenvitriollösung. Lunge⁴⁾ verfährt hierbei (bei einem angenommenen

1) Z. angew. Ch. 1891, 4.

2) Dieselben finden sich zusammengestellt im dritten Bande der „Chem.-techn. Untersuchungs-Methoden“.

3) Sie ist sonst gerade so wie die Analyse der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase auszuführen. Vergl. auch die von Lunge u. Naef (Chem. Ind. 1884, 5) befolgte Methode.

4) Handb. d. Sodafabrikation I, S. 336.

System von vier Kammern) auf folgende Weise. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagireylindern von 13 cm Höhe wird, so oft die Probe gemacht werden soll (mindestens einmal, besser zweimal täglich) in der Weise benutzt, dass dem Augenmaasse nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Cylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmässiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt werden. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuss des Reagirgestelles geschrieben. Alsdann schichtet man auf die Flüssigkeit eines jeden Glases vorsichtig etwa 1 cm hoch eine concentrirte Lösung von

Fig. 48.



Eisenvitriol (welche nicht eisenoxydfrei zu sein braucht). Bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren entsteht ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei grösserem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch grösserem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann sogar leicht in's Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Durch blossen Anblick dieser verschiedenen Farben in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, in Verbindung mit der Grädigkeit und der Kammergasfarbe selbst wird schon ein sehr deutliches Bild des Kammerprocesses, wie er gerade vor sich geht, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung der schwefligen Säure im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaction auf salpetrige Säure zeigen. In den mittleren Kammern soll die Bodensäure eine schwache, die Tropfsäure eine stärkere Reaction auf salpetrige Säure geben. Die Bodensäure der letzten Kammer soll eine wenigstens mässig starke, die Tropfsäure eine ganz starke Reaction zeigen. Betreffs Gegenwart von Selen siehe bei „Prüfung der Rohschwefelsäure“.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase durch die Kammern streichen, wird mit Fletcher's Aether-Anemometer (siehe in diesem Bande bei techn. Gasanalyse) ermittelt.

Lunge¹⁾ macht auch auf die Anwendung eines der neuen Differential-Anemometer (von Seger, König u. A.) zur Zugmessung aufmerksam. Ebenso ist der Langen-Lux'sche einschenkliche Druckmesser (nach einer Privatmittheilung von Herrn Lux an den Herausgeber) zu dem gleichen Zwecke ausgebildet worden.

¹⁾ Z. angew. Chem. 1890, 563.

Der von Langen¹⁾ construirte „einschenklig“ Gasdruckmesser ist ein solcher, bei welchem die eine der communicirenden Röhren einen erheblich kleineren Querschnitt wie die andere besitzt. Es hat dies zur Folge, dass bei Störung des Gleichgewichtes der Füllflüssigkeit durch einen einseitig auftretenden Druck, also bei der Benutzung des Apparates zur Druckmessung, die Fall- bzw. Steighöhen in den Schenkeln sich umgekehrt verhalten wie deren Querschnitte. Hat also z. B. der eine Schenkel einen Querschnitt von 1, der andere einen solchen von 39 Einheiten, so wird ein Druck von beispielsweise 40 mm den Wasserspiegel im weiten Rohr um 1 mm senken, denjenigen im engen Rohr um 39 mm heben, und in diesem gleichen Verhältniss von 39 : 40 wird jeder beliebige Druck in dem engen Rohr angezeigt werden.

Es kommen also 97,5 Proc. des gemessenen Druckes in dem einen, engen Schenkel, und nur 2,5 Proc. in dem weiten Schenkel zum Ausdruck. Stellt man sich daher eine Theilung her, indem man 97,5 mm in 100 gleiche Theile theilt, so fällt die Höhenänderung des Wasserspiegels im weiten Gefäss ausser Betracht, und man hat nur die eine direct den wirklichen Druck angegebende Ablesung am engen Rohr vorzunehmen.

Lux²⁾ hat diesen Gasdruckmesser entsprechend modificirt und construirte ihn in fünf verschiedenen Abänderungen, welche niedere Drucke bis zu 450 mm, Zug bis zu 100 mm und höhere Drucke bis zu 3000 mm Wassersäulendruck (= etwa 220 mm Quecksilberdruck) messen lassen. Der letztgenannte Apparat enthält Quecksilber-, die übrigen haben Petroleumfüllung.

E. Die Prüfung der Nitrose des Gay-Lussac's³⁾.

a) Die annähernde Ermittlung des Gehaltes der Nitrose an salpetriger Säure geschah in den Fabriks-Laboratorien früher ganz allgemein durch Anwendung der Kaliumbichromat-Methode.

In 2 l Wasser werden 73,8 g saures chromsaures Kali aufgelöst und 20 ccm dieser Lösung in ein Glaskölbchen (von ca. 100 ccm Capacität) gebracht. Hierauf lässt man die Nitrose aus einer mit Glashahn versehenen Bürette unter Umschütteln der Flüssigkeit hinzuziessen. Die Farbe der Flüssigkeit wird der Reihe nach braun, braungelb, braungrün, gelbgrün und endlich blaugrün. Das Erscheinen der die Endreaction bildenden blaugrünen Farbe ist ziemlich scharf zu beobachten, namentlich wenn man, wie dies in den Fabriken der betreffende Arbeiter zu thun pflegte, den Kolben nach jedesmaligem Umschütteln zur besseren Erkennung der Farbennüancen gegen das Tageslicht hält.

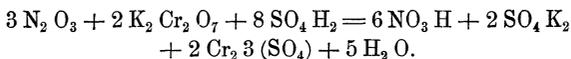
¹⁾ J. Gasbel. 1888, Heft 10.

²⁾ J. Gasbel. 1890, 217; 1891, 288.

³⁾ Die denitrirte Nitrose des Gloverthurmes wird auf dieselbe Weise geprüft.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern Nitrose ergibt sich der Gehalt derselben an salpetriger Säure, welchen man jedoch gewöhnlich auf Salpetersäure oder 95proc. Natronsalpeter umrechnet.

Die bei diesem chemischen Prozesse vor sich gehende Reaction ist folgende:



Die angewandten 20 ccm Kaliumbichromatlösung geben 0,12 g Sauerstoff ab und zeigen 0,285 g salpetrige Säure, resp. 0,6375 g reinen Natronsalpeter oder 0,671 g 95proc. Salpeter an. Die verbrauchten Cubikcentimeter Nitrose werden auf Gramme berechnet, indem man für die Nitrose ein spezifisches Gewicht von 1,7 zu Grunde legt.

Hat man beispielsweise 12 ccm Nitrose verbraucht, so entsprechen dieselben $12 \times 1,7 = 20,4$ g Nitrose. Diese Gewichtsmenge zeigt $\frac{0,671 \times 100}{20,4} = 3,3$ Proc. Natronsalpeter an.

Zur Erleichterung der Berechnung dient folgende von Gerstenhöfer entworfene Tabelle:

Verbrauchte Cubikcenti- meter Nitrose.	Proc. Salpeter- säure von 36° B.		Verbrauchte Cubikcenti- meter Nitrose.	Proc. Salpeter- säure von 36° B.	
	Proc. Natron- salpeter.	in 100 Gewichtsth. Nitrose.		Proc. Natron- salpeter.	in 100 Gewichtsth. Nitrose.
10	4,90	3,90	19	2,60	2,05
11	4,25	3,40	20	2,45	1,95
12	4,10	3,30	21	2,35	1,85
13	3,80	3,00	22	2,25	1,80
14	3,50	2,80	23	2,15	1,70
15	3,30	2,60	24	2,05	1,60
16	3,05	2,45	25	1,95	1,55
17	2,90	2,30	26	1,80	1,45
18	2,75	2,20	30	1,65	1,30

Gegenwärtig wendet man in den Schwefelsäure-Fabriken statt der eben beschriebenen Methode meist die Chamäleon-Methode¹⁾ an.

Zunächst hat man sich eine Halb-Normal-Chamäleonlösung, enthaltend 15,820 g chemisch reines Kaliumpermanganat pro Liter (welche auch zur Bestimmung der Stickstoffsäuren in den aus dem Gay-Lussac austretenden Gasen, zur Braunstein-Analyse und zur Untersuchung des Weldon-Schlammes dient), herzustellen. 1 ccm dieser Chamäleonlösung giebt 0,004 g Sauerstoff ab.

Man muss beim Titriren mit der Nitrose genau nach folgender Vorschrift arbeiten, um Verluste durch Entweichen von Stickoxyd zu ver-

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 114; Ber. 10, 1075.

meiden¹⁾. Man bringt die Nitrose in eine Glashahn-Bürette und lässt sie unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge lauwarmen (30—40°) Wassers verdünnte Menge Chamäleon einfließen, bis die Farbe eben verschwunden ist. Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N₂O₃ enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Chamäleon, indem man immer berücksichtigt, dass jeder Cubikcentimeter desselben 0,0095 g N₂O₃ anzeigt. Bei Kammersäuren u. dgl. nimmt man daher höchstens 5 ccm, bei guten Nitrosen bis 50 ccm Chamäleon²⁾.

Die Menge des Chamäleons heiße x, die der dafür verbrauchten Nitrose y, so erfährt man die Menge von N₂O₃ in Grammen pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{9,5 x}{y}$. Statt 9,5 setzt man hier NO₃H : 15,75 für Salpetersäure von 36° B. (bei 15° C.) : 29,77; für Salpetersäure von 40° B. : 25,52; für NaNO₃ : 21,25.

b) Die Ermittlung der Stickstoffverbindungen insgesamt (N₂O₃ und NO₃H) geschieht im Lunge'schen Nitrometer und wurde bereits S. 65 ausführlich besprochen³⁾.

Wenn die Nitrose neben N₂O₃ noch merkliche Mengen von (durch den Geruch leicht erkennbarer) schwefeliger Säure enthält, so setzt man derselben im Becher des Nitrometers ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu.

Das gefundene Volumen Stickoxyd reducirt man nach den im 3. Bande der „Untersuchungs-Methoden“ sich findenden Tabellen auf 0° und 760 mm und berechnet es auf die Stickstoffverbindungen nach folgender Tabelle, worin die Spalte a Milligramme, die Spalte b Gewichtsprocent bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° Baumé bedeutet.

ccm NO	N		NO		N ₂ O ₃		NO ₃ H		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.		NaNO ₃	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0.627	0.0366	1.343	0.0785	1.701	0.0995	2.820	0.1648	5.331	0.3116	4.570	0.2671	3.805	0.2225
2	1.254	0.0732	2.686	0.1570	3.402	0.1990	5.640	0.3296	10.662	0.6232	9.140	0.5342	7.610	0.4450
3	1.881	0.1098	4.029	0.2355	5.103	0.2985	8.460	0.4944	15.993	0.9348	13.711	0.8013	11.415	0.6675
4	2.508	0.1464	5.372	0.3140	6.804	0.3980	11.280	0.6592	21.324	1.2464	18.282	1.0684	15.220	0.8900
5	3.135	0.1830	6.715	0.3925	8.506	0.4975	14.100	0.8240	26.655	1.5580	22.852	1.3355	19.025	1.1125
6	3.762	0.2196	8.058	0.4710	10.206	0.5970	16.920	0.9888	31.986	1.8696	27.423	1.6026	22.830	1.3350
7	4.389	0.2562	9.401	0.5495	11.907	0.6965	19.740	1.1536	37.317	2.1812	31.993	1.8697	26.635	1.5575
8	5.016	0.2928	10.744	0.6280	13.608	0.7960	22.560	1.3184	42.648	2.4928	36.564	2.1368	30.440	1.7800
9	5.643	0.3294	12.087	0.7065	15.309	0.8955	25.380	1.4832	47.979	2.8044	41.134	2.4039	34.245	2.0025

¹⁾ Vergl. Lunge's Abhandlung „Ueber die Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit“ in Z. angew. Ch. 1891, 629.

²⁾ Eine diese Umrechnung ersparende Tabelle nach Lunge siehe 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“.

³⁾ Das Verfahren von Mactear beruht auf der Reduction der Stickstoffsäuren durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung zu Ammoniak und Bestimmung des ausgetriebenen Ammoniaks mit titrirter Säure.

F. Die Untersuchung der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase¹⁾.

1. Die Bestimmung des Sauerstoffes, welche von den hier folgenden Prüfungen am häufigsten vorgenommen wird, geschieht durch feuchten Phosphor in einem Orsat'schen Apparate mit zwei Absorptionsgefässen, von denen das erste Kalilauge zur Entfernung der sauren Gase, das zweite Phosphor enthält. (Im Uebrigen beachte man bei dieser Bestimmung das auf Seite 81 u. 82 Gesagte.) Der Sauerstoff soll durchschnittlich 6 Volumproc. betragen.

2. Die schweflige Säure kann aus dem schon S. 243 angegebenen Grunde nicht mittelst der Reich'schen Methode bestimmt werden. Man saugt deshalb ein bestimmtes Volumen der (vorher durch Baumwolle filtrirten) Austrittsgase durch Sodalösung und giesst letztere nach starker Verdünnung mit Wasser in Chlor- oder Bromwasser. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird erwärmt und mit Chlorbarium gefällt. Je 1 g schwefelsaurer Baryt entspricht 95,77 ccm schwefliger Säure.

3. Bestimmung der salpetrigen Säure. Man saugt ein bestimmtes Volumen des Gases durch ein kleines, eine abgemessene Menge conc. Schwefelsäure enthaltendes Gefäss. Die so erhaltene Nitrose lässt man auf Halb-Normal-Chamäleonlösung einwirken, wobei folgende Reaction vor sich geht:



Man verfährt im Uebrigen ganz wie auf S. 250 angegeben.

4. Bestimmung der Gesamt-Acidität, des Schwefels und Stickstoffes. Man nimmt dieselbe nach den im Jahre 1878 von dem Verein englischer Sodafabrikanten erlassenen, in Lunge's Taschenbuch (1883 S. 96) modificirten Vorschriften vor²⁾.

Man saugt continuirlich ein wenig von dem aus dem Gay-Lussac austretenden Gase mittelst irgend eines constant wirkenden Aspirators, und zwar mindestens 500 l (in England 680 l) ab. Das abgesaugte Volumen V muss man hinreichend genau messen können, z. B. durch Aichung des Aspirators oder mittelst eines Gaszählers. Es wird mittelst der im 3. Bande sich findenden Tabellen auf 0° und 760 mm reducirt und heisst nun V₁. Um praktische Vergleichen zu ermöglichen, giebt man bei den Analysen die Anzahl von Cubikmetern Kammerraum für jedes in den 24 Stunden verbrannte und in die Kammern gelangende Kilogramm Schwefel an (be-

¹⁾ Die in den Gay-Lussac eintretenden Gase werden auf dieselbe Weise bestimmt.

²⁾ Neuerdings (Z. angew. Ch. 1890, 567) empfiehlt Lunge die Vorschriften des englischen Sodafabrikanten-Vereins zur Bestimmung der Gesamt-Acidität dadurch zu vereinfachen, dass man auch hier das S. 244 beschriebene Verfahren mit Natronlauge und Phenolphthalein anwendet. Vergl. auch Younger's „schnelles Verfahren“, J. Soc. Chem. Ind. 1887, 347.

rechnet nach wöchentlichem Durchschnitt); ferner die Entfernung des Probirloches von dem Punkte, wo die Gase den Thurm verlassen.

Das Gas wird durch vier Absorptionsflaschen gesaugt, von denen jede 100 ccm Flüssigkeit enthält, die eine mindestens 75 mm hohe Säule bilden soll. Die Oeffnung der Einlassröhren darf nicht über $\frac{1}{2}$ mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm salpeterfreies Normalnatron (31 g pro Liter), die vierte 100 ccm destillirtes Wasser.

Nachdem das Gas 24 Stunden die vier Flaschen passirt hat, vereinigt man ihren Inhalt, spült mit wenig Wasser nach und theilt das Ganze in drei Theile, wovon der dritte nur zur Reserve dient. Das erste Drittel wird mit Normalschwefelsäure (49 g $\text{SO}_4 \text{H}_2$ in 1 l) zurücktitrirt und dadurch der Gesamtgehalt an Säuren (SO_2 , $\text{SO}_4 \text{H}_2$, $\text{N}_2 \text{O}_3$, $\text{NO}_3 \text{H}$) gemessen. Die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure nennt man x. Das zweite Drittel wird allmählich in eine warme, mit viel reiner Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali gegossen, von dem noch ein kleiner Ueberschuss bleiben soll, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung soweit wegnimmt, dass nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren als Salpetersäure vorhanden, ohne dass überschüssige schweflige Säure da wäre.

Man bestimmt die Salpetersäure durch ihre Wirkung auf Eisenvitriol. Hierzu bringt man in einen Kolben 25 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g krystallisirten Eisenvitriol und 100 g reine Schwefelsäure enthält (also dieselbe, welche zum Titriren von Mn O_2 dient), setzt noch 20—25 ccm concentrirte reine Schwefelsäure zu und lässt erkalten, worauf man das mit Chamäleon etc. behandelte Gemisch zusetzt. Durch den Stopfen der Flasche gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem constant wirkenden Kohlensäureapparate verbunden, die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Man verdrängt die Luft durch CO_2 und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch NO dunkel färbt, vollkommen hellgelb geworden ist. Dies kann $\frac{1}{4}$ —1 Stunde dauern, je nach der Menge der Salpetersäure und der zugesetzten Schwefelsäure. Das nicht durch die Salpetersäure oxydirte Eisenoxydul wird zurücktitrirt mittelst einer Halb-Normal-Chamäleonlösung (vgl. S. 250); die verbrauchten Cubikcentimeter desselben heissen y. Da der Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell ändert, so muss man sie jeden Tag mit der Chamäleonlösung vergleichen, indem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beschriebenen Apparat dient, und diese mit dem Chamäleon titrirt; die bei dieser Titerstellung verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon heissen z. Man findet nun die gesuchten Grössen aus den ermittelten Zahlen x, y und z durch folgende Gleichungen:

a) Gesamt-Acidität, ausgedrückt in g Na_2CO_3 pro Cubikmeter

$$= \frac{0,159 (100-x)}{V'}$$

b) Schwefel in g pro Cubikmeter $= \frac{0,008 (600 - 6x - z + y)}{V'}$.

c) Stickstoff in g pro Cubikmeter $= \frac{0,007 (z - y)}{V'} \cdot 1$.

5. Zur (nur selten vorgenommenen) Bestimmung des Stickoxydes lässt Lunge²⁾ dasselbe nach Entfernung der schwefeligen und salpetrigen Säure durch Chamäleonlösung absorbieren, versetzt mit stark saurer Eisenvitriollösung von bestimmter Wirkung auf erstere und titirt mit Chamäleon aus.

Man lässt das durch Baumwolle filtrirte Gas Sodalösung und concentrirte Schwefelsäure und hierauf die Zehnkugelhöhre (Fig. 49) passiren. (Oder man schaltet letztere zwischen der letzten Flasche des im vorigen Abschnitte beschriebenen Absorptionsapparates und dem Aspirator ein, in welchem Falle man also die Bestimmungen sub 4 und 5 gleichzeitig neben einander vornehmen kann.)

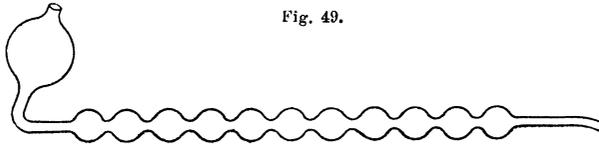


Fig. 49.

Man füllt die Zehnkugelhöhre mit 30 ccm Halb-Normal-Chamäleon (siehe S. 250) und setzt 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spec. Gewicht zu³⁾.

Nachdem das Gas 24 Stunden durchgegangen ist, entleert man die Röhre und spült nach. Man setzt jetzt 50 ccm Eisenvitriollösung zu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitte $= 2z$ ccm Chamäleon ist) und titirt die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Chamäleonlösung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die letztere Menge heiße u . Das Stickoxyd hat nun verbraucht $(30 + u - 2z)$ ccm Halb-Normal-Chamäleon, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Cubikmeter des durch den Aspirator angezeigten Gasvolumens V' :

$$N = \frac{0,007 (30 + u - 2z)}{3 V'}$$

Zur Prüfung, ob wirklich alles Stickoxyd absorbirt war, kann man

1) Nach Lunge (Sodaindustrie II, 964) betragen in 1877/78 die Verluste in englischen Fabriken pro m^3 in g: 3,7—9,2 SO_2 und 0,3—0,8 N_2O_5 im Kammer-Austrittsgase und 0,17—0,22 SO_2 im Kamingase.

2) Chem. Ind. 4, 345; Lunge's Taschenbuch 1883, 97.

3) Neutrale Chamäleonlösung würde das Stickoxyd unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd, welches sich fest an die Glaswandungen anlegt und ein Zurücktitiren unthunlich macht, absorbieren. Deshalb der Zusatz von etwas Säure.

nach Lunge¹⁾ das von ihm²⁾ und Ilosvay³⁾ abgeänderte Griess'sche Reagens (α -Naphtylamin + Sulfanilsäure) anwenden, indem man dem die Zehnkugel-Röhre verlassenden Gase Luft beimengt und auf höhere Stickoxyde (salpetrige Säure) prüft. Es wurde dabei auch bei möglichst vollkommener Absorption eine schwache, aber für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigende Röthung mit dem genannten Reagens constatirt.

Anhang. Die Bestimmung des Stickoxyduls in den Kammergasen bietet sehr grosse Schwierigkeiten, schon weil dieser Gehalt ein äusserst geringer ist. Erwähnt seien hier zwei Methoden, die aber eigentlich bis jetzt, soviel dem Ref. bekannt, nur Vorschläge geblieben sind.

Winkler⁴⁾ schlägt vor, ein bedeutendes Volumen des Kammergases durch concentrirte Schwefelsäure von salpetriger Säure und Untersalpetersäure, durch feuchten Phosphor von Sauerstoff zu befreien, es hierauf mit einem seinen Stickoxydulgehalt weit überwiegenden Volumen Wasserstoff zu mischen und endlich über schwach erhitzten Palladiumasbest zu leiten. Unter solchen Umständen würde das Stickoxydul der Hauptmenge nach in Ammoniak übergeführt, welches in Salzsäure aufzufangen und gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen wäre.

Lunge⁵⁾ räth, einem grösseren, durch concentrirte Kalilauge von sauren Bestandtheilen befreiten Gasvolumen das Stickoxyd durch Schütteln mit Chamäleon zu entziehen und das Stickoxydul mit Alkohol auszuschütteln. Wird dann das aus dem Alkohol wieder entbundene Gas durch Ueberleiten über einen elektrisch glühenden Palladiumdraht nach der Gleichung:



zersetzt, so wird das Stickoxydul aus der Volumvermehrung gefunden. Nach Lunge kann übrigens der „chemische“ Verlust durch Reduction zu Stickoxydul bei einem Gesamt-Verbrauche von 2,5 bis 3 Th. Salpeter auf 100 Th. Schwefel nur ein verschwindend kleiner sein.

G. Die Prüfung der Schwefelsäure.

Allgemeines. Die Stärke der Kammerensäure wechselt zwischen 1,530 bzw. 1,580 spec. Gewichte, entsprechend 50 bzw. 53° Bé.

Es ist nach Lunge⁶⁾ völlig unzulässig, die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung durch Beobachtung der wirklich an verschiedenen Stellen der Kammer gebildeten und in den Tropftischen aufgefangenen Menge von Schwefelsäure zu messen, welches als unrichtig, resp. nur als

1) Z. angew. Ch. **1890**, 568.

2) Z. angew. Ch. **1889**, 666.

3) Bull. chim. [3] 2. S., S. 317.

4) Anleitung zur chem. Untersuchung der Industrie-Gase **1876**, Abth. II, S. 429.

5) Sodaindustrie II, 951.

6) Z. angew. Ch. **1889**, 265; Fischer's Jahresber. **1889**, 369.

bedingungsweise richtig längst erkannte Verfahren Hurter¹⁾ neuerdings (im Gegensatz zu den Kammergas-Analysen) empfohlen hatte. Die Tropfische werden bei dieser Methode als Anprallflächen wirken und messen durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer wirklich neu gebildete Säuremenge, sondern rufen die lokale Niederschlagung einer viel grösseren Säuremenge hervor, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen, sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und Reaction der Producte.

Die Ausbeute an Kammersäure ermittelt man aus dem Säurestand in der Kammer, welcher sich durch ein mit dem Innern derselben communicirendes Gefäss, in welchem ein mit einem Maassstabe verbundener Schwimmer steht, beobachten lässt. Nach Lunge legt man sich zweckmässig für jede Bleikammer eine Tabelle an, aus welcher man nach Beobachtung des Säurestandes die gebildete Menge Schwefelsäure in Litern ablesen kann. Durch gleichzeitige aräometrische Feststellung der Stärke der Säure erfährt man ihre in den einzelnen Kammern producirte Gewichtsmenge. M. Liebig²⁾ empfiehlt, stets auf Säure von 50° oder 60° Bé., entsprechend 1,530 resp. 1,710 spec. Gewicht als Normalsäure zu berechnen. Nach Lunge³⁾ ist die Berechnung der producirten Säure auf wirkliches Monohydrat $\text{SO}_4 \text{H}_2$ die einzig rationelle Grundlage. Beide stimmen darin überein, dass es nicht mehr zu empfehlen ist, 66° Säure als Normalsäure der Productionsberechnung zu Grunde zu legen, da in Folge des sehr verschiedenen Gehaltes der heute unter dieser Bezeichnung in den Handel gehenden Säuren (93 bis 98 Proc.!) der Begriff vom Standpunkte der Praxis aus ein zu dehnbarer ist.

Sehr häufig berechnen solche Fabriken, welche gar keine Schwefelsäure verkaufen und alle solche zur Sulfatfabrikation verwenden, ihr Ausbringen nur indirect nach der Quantität des damit zersetzten Kochsalzes, nach mehr oder weniger willkürlichen festen Annahmen über die pro Einheit des Salzes verbrauchte Menge von Schwefelsäure. Als solche Einheit wird nach Lunge (l. c.) z. B. in einigen der grössten englischen Fabriken, welche mit Sulfatflamöfen arbeiten, 81,33 Th. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ auf 100 Kochsalz angenommen. Nun braucht man aber bei Muffelöfen entschieden weniger Schwefelsäure als bei Flamöfen, und doch nimmt eine grosse Fabrik im Elsass bei Muffelöfen nur 80,8 Proc. wirkliches $\text{SO}_4 \text{H}_2$ auf 100 Kochsalz an, was obiger Zahl fast gleich kommt. Hierdurch kommt wieder Unsicherheit in die Berechnung. Consequentermaassen ist man denn vielfach dazu übergegangen, die Schwefelsäure ganz zu überspringen und das Ausbringen an Sulfat auf den verbrannten Pyrit resp. den darin enthaltenen Schwefel als allein maassgebend zu berechnen.

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1889, 167.

²⁾ Post, chemisch-technische Analyse, 2. Aufl. I, 679.

³⁾ Handbuch der Sodaindustrie I, 526.

Lunge¹⁾ giebt für das Ausbringen an Schwefelsäure in seinem (im Jahre 1879 erschienenen) Handbuche u. A. folgende Zahlen an: Aus Rohschwefel 290 bis 300, im Mittel 296 Theile, 300 nicht selten, 290 schon ungünstig, die Zahlen beziehen sich nur auf den verbrannten Schwefel (Theorie: 306,25 Th. SO_4H_2 auf 100 Schwefel). Aus Pyrit: nach Privatmittheilungen (1878) aus verschiedenen der besten deutschen und französischen Fabriken 270 bis 272 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel und als Durchschnittsertrag einer der grössten und besten nordenglischen Fabriken (welche mit Gay-Lussac und Glover arbeitet und 301,55 Ertrag auf den wirklich verbrannten Schwefel rechnet) 276,4.

Namentlich in wärmeren Himmelsstrichen ist das Ausbringen, auch bei zureichendem Kammerraume, nach Lunge im Sommer stets etwas geringer (ca. 3 Proc.) als im Winter.

Für die Schwefelsäure-Concentrationsapparate empfiehlt Heraeus in Hanau die Verwendung von Platin-Iridiumlegirung (90 Platin und 10 Iridium), weil von derselben nur halb so viel Platin wie bei gewöhnlichen Platinapparaten aufgelöst wird. Ebenso empfiehlt Heraeus, die Platin-kessel, soweit die Säure sie bespült, mit einem Ueberzuge von Gold derart zu versehen, dass letzteres dem Platin fest anhaftet und sich in vollständig compactem Zustande befindet.

Auf die Gewinnung von Schwefelsäuremonohydrat durch Ausfrieren aus englischer Schwefelsäure wurde Lunge ein in der Praxis bewährtes Verfahren patentirt (D. R. P. 24 402). In Kieselguhr aufgesaugte conc. Schwefelsäure kommt jetzt auch in den Handel.

Eine sehr bedauerliche Verwirrung herrscht leider immer noch auf dem Gebiete der aräometrischen Messungen²⁾. Bekanntlich ist die Einteilung des alten Gerlach'schen Aräometers eine ganz willkürliche. Der Nullpunkt wird in reinem Wasser, der Grad 10 in einer 10 proc. Salzlösung (= 1,07311 spec. Gew. nach Gerlach) bestimmt und die Scala des Aräometers auf Grund dieser beiden Fundamental-Ermittelungen weiter getheilt, wobei dann 66° einem spec. Gewicht von 1,81706 (= 90 Proc. H_2SO_4) entspricht. Es giebt aber auch zahlreiche Gerlach'sche Aräometer, bei welchen der Grad 66° nicht auf genannte Weise indirect gefunden, sondern direct ermittelt wurde durch Eintauchen in gewöhnliches englisches Vitriolöl. Da letzteres aber wieder eine sehr schwankende Stärke hat, so ergibt sich hieraus eine neue Verwirrung.

Besser ist schon das rationelle Baumé'sche Aräometer. Dasselbe zeigt, in Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht bei 15° eingetaucht, 66 Grade

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie I, S. 530.

²⁾ Es ist namentlich Lunge's Verdienst, wiederholt (vergl. sein Handbuch der Sodaindustrie I, 14—25; Z. angew. Ch. 1890, 132) auf diesen grossen technischen Uebelstand hingewiesen zu haben.

und in reinem Wasser 0 Grade. Es ist dann, wenn d die Dichtigkeit, n den Aräometergrad bezeichnet, nach einer bekannten, hier nicht zu entwickelnden Formel:

$$d = \frac{144,3}{144,3 - n}.$$

Aber auch dieses rationelle Aräometer beruht nach Lunge (Z. ang. Ch. 1890, 135) auf einer falschen Basis, nämlich der Annahme, dass das reine Schwefelsäurehydrat das spec. Gewicht 1,842 bei 15° besitze. Von Anderen wird sie allerdings so interpretirt, dass man den Grad 66, mit dem spec. Gew. 1,842, für die concentrirte „englische“ Schwefelsäure ($2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) setzt. Aber die Concentration dieser Säure wechselt von 92—96 Proc. H_2SO_4 und ihr wirkliches specifisches Gewicht im reinen Zustande bei 15° von 1,830 bis 1,8405; die Handelssäure aber hat ein ganz wechselndes spec. Gewicht, je nach der Menge der Verunreinigungen. Auch die „rationelle“ Baumé-Scala hat also eine ganz unsichere Basis; wendet man sie strict so an, dass der Grad 66 = 1,842 gesetzt wird, so hat eine 93 proc. Säure nur $65\frac{2}{3}$, eine 96 proc. nur $65\frac{4}{5}$ ° B.

Während in Deutschland die „rationelle“ Baumé-Scala neben den wirklich rationellen Fleischer'schen Densimetern¹⁾ ziemlich allgemein verbreitet ist, ist in Frankreich erstere keineswegs allgemein anerkannt, und es hat nach M. Liebig²⁾ z. B. eine Säure von 50° (= 1,530 Volumgewicht nach Kolb) nach Vauquelin 66,54 Proc. H_2SO_4 , nach d'Arcet 66,45 (beide in Südfrankreich im Gebrauch), nach Bineau 62,7, nach Kolb 62,5 Proc.!

In England rechnet man bekanntlich allgemein nach Twaddel-Graden, 2 Twaddel-Grade = 1° Fleicher's Densimeter.

Während das sogen. holländische Aräometer in seinen Angaben sehr nahe mit dem „rationellen“ Baumé'schen übereinstimmt, beabsichtigt man nach Lunge, in Amerika (jedenfalls „um einem fühlbaren Bedürfnisse ab-zuhelfen“) eine vollkommen neue Baumé-Scala einzuführen, welche ganz und gar von der europäischen abweicht.

Die stärksten Schwefelsäuren (96 bis 99 Proc.) sollten nach Lunge³⁾ immer nach wirklicher alkalimetrischer Bestimmung⁴⁾ gewerthet werden,

¹⁾ Dingl. 222, 159. Zu beziehen u. A. von Primavesi, Magdeburg und Dr. H. Geissler Nachf., Franz Müller, Bonn. Es wäre sehr zu wünschen, dass diese einzig rationellen Aräometer allgemeinen Gebrauch in der Technik fänden und von jeder Handlung chem.-physikalischer Utensilien zu beziehen wären.

²⁾ Post, chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 685.

³⁾ Handbuch der Sodaindustrie I, 28.

⁴⁾ Vergl. Lunge u. Naef (Chem. Ind. 1883, 39) und Lunge u. Isler (Z. angew. Chem. 1890, 131). Lunge nimmt diese alkalimetrische Gehalts-ermittelung stark concentrirter Säure nicht, wie bisher sonst allgemein üblich, mit etwa zehnfach verdünnten Proben vor, sondern wägt die ganze zu ver-

weil hier das Volumgewicht gar zu kleine Differenzen bietet und Temperaturdifferenzen schon eine grosse Rolle spielen. Die Fabriken bedienen sich für die höchsten Grade allerdings besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66 weit auseinandergezogen und in Zehntel eingetheilt sind. Eine solche Genauigkeit ist aber nur ganz scheinbar, wenn nicht einmal das Aräometer ein rationelles ist und wenn nicht ausserdem die Normaltemperatur, für welche es bestimmt ist, genau eingehalten wird.

Lunge und Isler (Z. ang. Ch. 1890, 129) haben auf Grund ihrer mustergültigen, mit allen Vorsichtsmaassregeln vorgenommenen Bestimmungen und der mit Hülfe der Beobachtungsergebnisse neu construirten, genauen und im Vergleich zur Kolb'schen weit regelmässiger verlaufenden Curve eine neue Tabelle der specifischen Gewichte von Schwefelsäurelösungen (S. 260—263) entworfen, die die alten Tabellen von Bineau und Kolb endgültig ersetzt hat. Die rationelle Technik wird Lunge besonderen Dank dafür wissen, dass er diese Tabelle auf die Basis der specifischen Gewichte, nicht der Grade Baumé gestellt und damit hoffentlich den ersten erfolgreichen Anstoss zur Beseitigung dieser technischen Misère gegeben hat.

Die auf Wasser von $+ 4^{\circ}$ und den luftleeren Raum reducirten specifischen Gewichte der Tabelle von Lunge und Isler gelten, was besonders zu beachten ist, für chemisch-reine Säure. Bei Schwefelsäuren des Handels sind die spec. Gewichte der höchsten Concentrationen erheblich höher, aber bei Säure aus verschiedenen Fabriken zu ungleichmässig, um die Aufstellung einer Tabelle zu gestatten. Von Einfluss auf das spec. Gewicht ist der Gehalt der Nitrose an salpetriger Säure und der Gehalt der Kammer Säure an schwefliger Säure¹⁾, schwefelsaurem Blei und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes. Das Arsen und wohl auch das Eisen kommen nach Lunge²⁾ gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als dass sie ihr spec. Gewicht beeinflussen könnten; doch können

wendende Säuremenge nach vorläufiger Abpipettirung (oder Aufsaugen mittelst Winkler'schen Hahnes in einem mit centralem, in $\frac{1}{10}$ getheiltem, justirtem Thermometer und capillarem Seitenrohr versehenen Pyknometer ab, und zwar so viel, dass stets fast eine ganze Bürettenfüllung (nicht ganz 50 ccm) $\frac{1}{5}$ N.-Normalnatron gebraucht werden. Die $\frac{1}{5}$ Natron-Lösung ist auf $\frac{1}{5}$ -N.-Salzsäure und letztere auf chemisch reines, schwach geglühtes Natriumcarbonat gestellt. Als Indicator wird Methylorange verwendet.

¹⁾ Ueber die geringe Erniedrigung des spec. Gewichtes starker Schwefelsäure (von ca. 1,84) und die geringe Erhöhung desselben von schwacher Säure (von ca. 1,0 bis 1,54) durch Sättigung mit schwefliger Säure vergl. Kolb (Bull. soc. ind. Mulhouse 1872, 224; Lunge's Handbuch der Sodaindustrie I, S. 26).

²⁾ Handbuch der Sodaindustrie I, 26.

Specifiche Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- del	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·000	0	0	0·07	0·09	0·12	0·14	0·001	0·001	0·001	0·001
1·005	0·7	1	0·68	0·83	1·06	1·33	0·007	0·008	0·011	0·013
1·010	1·4	2	1·28	1·57	2·01	2·51	0·013	0·016	0·020	0·025
1·015	2·1	3	1·88	2·30	2·95	3·68	0·019	0·023	0·030	0·037
1·020	2·7	4	2·47	3·03	3·88	4·85	0·025	0·031	0·040	0·050
1·025	3·4	5	3·07	3·76	4·82	6·02	0·032	0·039	0·049	0·062
1·030	4·1	6	3·67	4·49	5·78	7·18	0·038	0·046	0·059	0·074
1·035	4·7	7	4·27	5·23	6·73	8·37	0·044	0·054	0·070	0·087
1·040	5·4	8	4·87	5·96	7·64	9·54	0·051	0·062	0·079	0·099
1·045	6·0	9	5·45	6·67	8·55	10·67	0·057	0·071	0·089	0·112
1·050	6·7	10	6·02	7·37	9·44	11·79	0·063	0·077	0·099	0·124
1·055	7·4	11	6·59	8·07	10·34	12·91	0·070	0·085	0·109	0·136
1·060	8·0	12	7·16	8·77	11·24	14·03	0·076	0·093	0·119	0·149
1·065	8·7	13	7·73	9·47	12·14	15·15	0·082	0·102	0·129	0·161
1·070	9·4	14	8·32	10·19	13·05	16·30	0·089	0·109	0·140	0·174
1·075	10·0	15	8·90	10·90	13·96	17·44	0·096	0·117	0·150	0·188
1·080	10·6	16	9·47	11·60	14·87	18·56	0·103	0·125	0·161	0·201
1·085	11·2	17	10·04	12·30	15·76	19·68	0·109	0·133	0·171	0·213
1·090	11·9	18	10·60	12·99	16·65	20·78	0·116	0·142	0·181	0·227
1·095	12·4	19	11·16	13·67	17·52	21·87	0·122	0·150	0·192	0·240
1·100	13·0	20	11·71	14·35	18·39	22·96	0·129	0·158	0·202	0·253
1·105	13·6	21	12·27	15·03	19·26	24·05	0·136	0·166	0·212	0·265
1·110	14·2	22	12·82	15·71	20·13	25·14	0·143	0·175	0·223	0·279
1·115	14·9	23	13·36	16·36	20·96	26·18	0·149	0·183	0·234	0·292
1·120	15·4	24	13·89	17·01	21·80	27·22	0·156	0·191	0·245	0·305
1·125	16·0	25	14·42	17·66	22·63	28·26	0·162	0·199	0·255	0·318
1·130	16·5	26	14·95	18·31	23·47	29·30	0·169	0·207	0·265	0·331
1·135	17·1	27	15·48	18·96	24·29	30·34	0·176	0·215	0·276	0·344
1·140	17·7	28	16·01	19·61	25·13	31·38	0·183	0·223	0·287	0·358
1·145	18·3	29	16·54	20·26	25·96	32·42	0·189	0·231	0·297	0·371
1·150	18·8	30	17·07	20·91	26·79	33·46	0·196	0·239	0·308	0·385
1·155	19·3	31	17·59	21·55	27·61	34·48	0·203	0·248	0·319	0·398
1·160	19·8	32	18·11	22·19	28·43	35·50	0·210	0·257	0·330	0·412
1·165	20·3	33	18·64	22·83	29·25	36·53	0·217	0·266	0·341	0·426
1·170	20·9	34	19·16	23·47	30·07	37·55	0·224	0·275	0·352	0·439
1·175	21·4	35	19·69	24·12	30·90	38·59	0·231	0·283	0·363	0·453
1·180	22·0	36	20·21	24·76	31·73	39·62	0·238	0·292	0·374	0·467
1·185	22·5	37	20·73	25·40	32·55	40·64	0·246	0·301	0·386	0·481
1·190	23·0	38	21·26	26·04	33·37	41·66	0·253	0·310	0·397	0·496
1·195	23·5	39	21·78	26·68	34·19	42·69	0·260	0·319	0·409	0·511
1·200	24·0	40	22·30	27·32	35·01	43·71	0·268	0·328	0·420	0·525
1·205	24·5	41	22·82	27·95	35·83	44·72	0·275	0·337	0·432	0·539
1·210	25·0	42	23·33	28·58	36·66	45·73	0·282	0·346	0·444	0·553
1·215	25·5	43	23·84	29·21	37·45	46·74	0·290	0·355	0·455	0·568
1·220	26·0	44	24·36	29·84	38·23	47·74	0·297	0·364	0·466	0·583
1·225	26·4	45	24·88	30·48	39·05	48·77	0·305	0·373	0·478	0·598
1·230	26·9	46	25·39	31·11	39·86	49·78	0·312	0·382	0·490	0·612
1·235	27·4	47	25·88	31·70	40·61	50·72	0·320	0·391	0·502	0·626
1·240	27·9	48	26·35	32·28	41·37	51·65	0·327	0·400	0·513	0·640

Spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- del	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·245	28·4	49	26·83	32·86	42·11	52·58	0·334	0·409	0·524	0·655
1·250	28·8	50	27·29	33·43	42·84	53·49	0·341	0·418	0·535	0·669
1·255	29·3	51	27·76	34·00	43·57	54·40	0·348	0·426	0·547	0·683
1·260	29·7	52	28·22	34·57	44·30	55·31	0·356	0·435	0·558	0·697
1·265	30·2	53	28·69	35·14	45·03	56·22	0·363	0·444	0·570	0·711
1·270	30·6	54	29·15	35·71	45·76	57·14	0·370	0·454	0·581	0·725
1·275	31·1	55	29·62	36·29	46·50	58·06	0·377	0·462	0·593	0·740
1·280	31·5	56	30·10	36·87	47·24	58·99	0·385	0·472	0·605	0·755
1·285	32·0	57	30·57	37·45	47·99	59·92	0·393	0·481	0·617	0·770
1·290	32·4	58	31·04	38·03	48·73	60·85	0·400	0·490	0·629	0·785
1·295	32·8	59	31·52	38·61	49·47	61·78	0·408	0·500	0·641	0·800
1·300	33·3	60	31·99	39·19	50·21	62·70	0·416	0·510	0·653	0·815
1·305	33·7	61	32·46	39·77	50·96	63·63	0·424	0·519	0·665	0·830
1·310	34·2	62	32·94	40·35	51·71	64·56	0·432	0·529	0·677	0·845
1·315	34·6	63	33·41	40·93	52·45	65·45	0·439	0·538	0·689	0·860
1·320	35·0	64	33·88	41·50	53·18	66·40	0·447	0·548	0·702	0·876
1·325	35·4	65	34·35	42·08	53·92	67·33	0·455	0·557	0·714	0·892
1·330	35·8	66	34·80	42·66	54·67	68·26	0·462	0·567	0·727	0·908
1·335	36·2	67	35·27	43·20	55·36	69·12	0·471	0·577	0·739	0·923
1·340	36·6	68	35·71	43·74	56·05	69·98	0·479	0·586	0·751	0·938
1·345	37·0	69	36·14	44·28	56·74	70·85	0·486	0·596	0·763	0·953
1·350	37·4	70	36·58	44·82	57·43	71·71	0·494	0·605	0·775	0·968
1·355	37·8	71	37·02	45·35	58·11	72·56	0·502	0·614	0·787	0·983
1·360	38·2	72	37·45	45·88	58·79	73·41	0·509	0·624	0·800	0·998
1·365	38·6	73	37·89	46·41	59·48	74·26	0·517	0·633	0·812	1·014
1·370	39·0	74	38·32	46·94	60·15	75·10	0·525	0·643	0·824	1·029
1·375	39·4	75	38·75	47·47	60·83	75·95	0·533	0·653	0·836	1·044
1·380	39·8	76	39·18	48·00	61·51	76·80	0·541	0·662	0·849	1·060
1·385	40·1	77	39·62	48·53	62·19	77·65	0·549	0·672	0·861	1·075
1·390	40·5	78	40·05	49·06	62·87	78·50	0·557	0·682	0·873	1·091
1·395	40·8	79	40·48	49·59	63·55	79·34	0·564	0·692	0·886	1·107
1·400	41·2	80	40·91	50·11	64·21	80·18	0·573	0·702	0·899	1·123
1·405	41·6	81	41·33	50·63	64·88	81·01	0·581	0·711	0·912	1·138
1·410	42·0	82	41·76	51·15	65·55	81·86	0·589	0·721	0·924	1·154
1·415	42·3	83	42·17	51·66	66·21	82·66	0·597	0·730	0·937	1·170
1·420	42·7	84	42·57	52·15	66·82	83·44	0·604	0·740	0·949	1·185
1·425	43·1	85	42·96	52·63	67·44	84·21	0·612	0·750	0·961	1·200
1·430	43·4	86	43·36	53·11	68·06	84·98	0·620	0·759	0·973	1·215
1·435	43·8	87	43·75	53·59	68·68	85·74	0·628	0·769	0·986	1·230
1·440	44·1	88	44·14	54·07	69·29	86·51	0·636	0·779	0·998	1·246
1·445	44·4	89	44·53	54·55	69·90	87·28	0·643	0·789	1·010	1·261
1·450	44·8	90	44·92	55·03	70·52	88·05	0·651	0·798	1·023	1·277
1·455	45·1	91	45·31	55·50	71·12	88·80	0·659	0·808	1·035	1·292
1·460	45·4	92	45·69	55·97	71·72	89·55	0·667	0·817	1·047	1·307
1·465	45·8	93	46·07	56·43	72·31	90·29	0·675	0·827	1·059	1·323
1·470	46·1	94	46·45	56·90	72·91	91·04	0·683	0·837	1·072	1·338
1·475	46·4	95	46·83	57·37	73·51	91·79	0·691	0·846	1·084	1·354
1·480	46·8	96	47·21	57·83	74·10	92·53	0·699	0·856	1·097	1·370
1·485	47·1	97	47·57	58·28	74·68	93·25	0·707	0·865	1·109	1·385
1·490	47·4	98	47·95	58·74	75·27	93·98	0·715	0·876	1·122	1·400
1·495	47·8	99	48·34	59·22	75·88	94·75	0·723	0·885	1·134	1·417

Spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- del	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·500	48·1	100	48·73	59·70	76·50	95·52	0·731	0·896	1·147	1·433
1·505	48·4	101	49·12	60·18	77·12	96·29	0·739	0·906	1·160	1·449
1·510	48·7	102	49·51	60·65	77·72	97·04	0·748	0·916	1·174	1·465
1·515	49·0	103	49·89	61·12	78·32	97·79	0·756	0·926	1·187	1·481
1·520	49·4	104	50·28	61·59	78·93	98·54	0·764	0·936	1·199	1·498
1·525	49·7	105	50·66	62·06	79·52	99·30	0·773	0·946	1·213	1·514
1·530	50·0	106	51·04	62·53	80·13	100·05	0·781	0·957	1·226	1·531
1·535	50·3	107	51·43	63·00	80·73	100·80	0·789	0·967	1·239	1·547
1·540	50·6	108	51·78	63·43	81·28	101·49	0·797	0·977	1·252	1·563
1·545	50·9	109	52·12	63·85	81·81	102·16	0·805	0·987	1·264	1·579
1·550	51·2	110	52·46	64·26	82·34	102·82	0·813	0·996	1·276	1·593
1·555	51·5	111	52·79	64·67	82·87	103·47	0·821	1·006	1·289	1·609
1·560	51·8	112	53·12	65·08	83·39	104·13	0·829	1·015	1·301	1·624
1·565	52·1	113	53·46	65·49	83·92	104·78	0·837	1·025	1·313	1·640
1·570	52·4	114	53·80	65·90	84·44	105·44	0·845	1·035	1·325	1·655
1·575	52·7	115	54·13	66·30	84·95	106·08	0·853	1·044	1·338	1·671
1·580	53·0	116	54·46	66·71	85·48	106·73	0·861	1·054	1·351	1·686
1·585	53·3	117	54·80	67·13	86·03	107·41	0·869	1·064	1·364	1·702
1·590	53·6	118	55·18	67·59	86·62	108·14	0·877	1·075	1·377	1·719
1·595	53·9	119	55·55	68·05	87·20	108·88	0·886	1·085	1·391	1·737
1·600	54·1	120	55·93	68·51	87·79	109·62	0·895	1·096	1·405	1·754
1·605	54·4	121	56·30	68·97	88·38	110·35	0·904	1·107	1·419	1·772
1·610	54·7	122	56·68	69·43	88·97	111·09	0·913	1·118	1·432	1·789
1·615	55·0	123	57·05	69·89	89·56	111·82	0·921	1·128	1·446	1·806
1·620	55·2	124	57·40	70·32	90·11	112·51	0·930	1·139	1·460	1·823
1·625	55·5	125	57·75	70·74	90·65	113·18	0·938	1·150	1·473	1·840
1·630	55·8	126	58·09	71·16	91·19	113·86	0·947	1·160	1·486	1·857
1·635	56·0	127	58·43	71·57	91·71	114·51	0·955	1·170	1·499	1·873
1·640	56·3	128	58·77	71·99	92·25	115·18	0·964	1·181	1·513	1·889
1·645	56·6	129	59·10	72·40	92·77	115·84	0·972	1·192	1·526	1·905
1·650	56·9	130	59·45	72·82	93·29	116·51	0·981	1·202	1·540	1·922
1·655	57·1	131	59·78	73·23	93·81	117·17	0·989	1·212	1·553	1·939
1·660	57·4	132	60·11	73·64	94·36	117·82	0·998	1·222	1·566	1·956
1·665	57·7	133	60·46	74·07	94·92	118·51	1·007	1·233	1·580	1·973
1·670	57·9	134	60·82	74·51	95·48	119·22	1·016	1·244	1·595	1·991
1·675	58·2	135	61·20	74·97	96·07	119·95	1·025	1·256	1·609	2·009
1·680	58·4	136	61·57	75·42	96·65	120·67	1·034	1·267	1·623	2·027
1·685	58·7	137	61·93	75·86	97·21	121·38	1·043	1·278	1·638	2·046
1·690	58·9	138	62·29	76·30	97·77	122·08	1·053	1·289	1·652	2·064
1·695	59·2	139	62·64	76·73	98·32	122·77	1·062	1·301	1·667	2·082
1·700	59·5	140	63·00	77·17	98·89	123·47	1·071	1·312	1·681	2·100
1·705	59·7	141	63·35	77·60	99·44	124·16	1·080	1·323	1·696	2·117
1·710	60·0	142	63·70	78·04	100·00	124·86	1·089	1·334	1·710	2·136
1·715	60·2	143	64·07	78·48	100·56	125·57	1·099	1·346	1·725	2·154
1·720	60·4	144	64·43	78·92	101·13	126·27	1·108	1·357	1·739	2·172
1·725	60·6	145	64·78	79·36	101·69	126·98	1·118	1·369	1·754	2·191
1·730	60·9	146	65·14	79·80	102·25	127·68	1·127	1·381	1·769	2·209
1·735	61·1	147	65·50	80·24	102·82	128·38	1·136	1·392	1·784	2·228
1·740	61·4	148	65·86	80·68	103·38	129·09	1·146	1·404	1·799	2·247
1·745	61·6	149	66·22	81·12	103·95	129·79	1·156	1·416	1·814	2·265
1·750	61·8	150	66·58	81·56	104·52	130·49	1·165	1·427	1·829	2·284

Spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twad- del	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO ₃	Proc. H ₂ SO ₄	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO ₃	H ₂ SO ₄	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·755	62·1	151	66·94	82·00	105·08	131·20	1·175	1·439	1·845	2·303
1·760	62·3	152	67·30	82·44	105·64	131·90	1·185	1·451	1·859	2·321
1·765	62·5	153	67·65	82·88	106·21	132·61	1·194	1·463	1·874	2·340
1·770	62·8	154	68·02	83·32	106·77	133·31	1·204	1·475	1·890	2·359
1·775	63·0	155	68·49	83·90	107·51	134·24	1·216	1·489	1·908	2·381
1·780	63·2	156	68·98	84·50	108·27	135·20	1·228	1·504	1·928	2·407
1·785	63·5	157	69·47	85·10	109·05	136·16	1·240	1·519	1·947	2·432
1·790	63·7	158	69·96	85·70	109·82	137·14	1·252	1·534	1·965	2·455
1·795	64·0	159	70·45	86·30	110·58	138·08	1·265	1·549	1·983	2·479
1·800	64·2	160	70·94	86·90	111·35	139·06	1·277	1·564	2·004	2·503
1·805	64·4	161	71·50	87·60	112·25	140·16	1·291	1·581	2·026	2·530
1·810	64·6	162	72·08	88·30	113·15	141·28	1·305	1·598	2·048	2·558
1·815	64·8	163	72·69	89·05	114·11	142·48	1·319	1·621	2·071	2·587
1·820	65·0	164	73·51	90·05	115·33	144·08	1·338	1·639	2·099	2·622
1·821	73·63	90·20	115·59	144·32	1·341	1·643	2·104	2·628
1·822	65·1	..	73·80	90·40	115·84	144·64	1·345	1·647	2·110	2·635
1·823	73·96	90·60	116·10	144·96	1·348	1·651	2·116	2·643
1·824	65·2	..	74·12	90·80	116·35	145·28	1·352	1·656	2·122	2·650
1·825	..	165	74·29	91·00	116·61	145·60	1·356	1·661	2·128	2·657
1·826	65·3	..	74·49	91·25	116·93	146·00	1·360	1·666	2·135	2·666
1·827	74·69	91·50	117·25	146·40	1·364	1·671	2·142	2·675
1·828	65·4	..	74·86	91·70	117·51	146·72	1·368	1·676	2·148	2·682
1·829	75·03	91·90	117·76	147·04	1·372	1·681	2·154	2·689
1·830	..	166	75·19	92·10	118·02	147·36	1·376	1·685	2·159	2·696
1·831	65·5	..	75·35	92·30	118·27	147·68	1·380	1·690	2·165	2·704
1·832	75·53	92·52	118·56	148·03	1·384	1·695	2·172	2·711
1·833	65·6	..	75·72	92·75	118·85	148·40	1·388	1·700	2·178	2·720
1·834	75·96	93·05	119·23	148·88	1·393	1·706	2·186	2·730
1·835	65·7	167	76·27	93·43	119·72	149·49	1·400	1·713	2·196	2·743
1·836	76·57	93·80	120·19	150·08	1·406	1·722	2·207	2·755
1·837	76·90	94·20	120·71	150·72	1·412	1·730	2·217	2·769
1·838	65·8	..	77·23	94·60	121·22	151·36	1·419	1·739	2·228	2·782
1·839	77·55	95·00	121·74	152·00	1·426	1·748	2·239	2·795
1·840	65·9	168	78·04	95·60	122·51	152·96	1·436	1·759	2·254	2·814
1·8405	78·33	95·95	122·96	153·52	1·451	1·765	2·262	2·825
1·8410	79·19	97·00	124·30	155·20	1·458	1·786	2·288	2·857
1·8415	79·76	97·70	125·20	156·32	1·469	1·799	2·305	2·879
1·8410	80·16	98·20	125·84	157·12	1·476	1·808	2·317	2·893
1·8405	80·57	98·70	126·48	157·92	1·483	1·816	2·328	2·906
1·8400	80·98	99·20	127·12	158·72	1·490	1·825	2·339	2·920
1·8395	81·18	99·45	127·44	159·12	1·494	1·830	2·344	2·927
1·8390	81·39	99·70	127·76	159·52	1·497	1·834	2·349	2·933
1·8385	81·59	99·95	128·08	159·92	1·500	1·838	2·355	2·940

entschiedene Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen etc. stark verunreinigt ist. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Fällung des Glovers, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Thon, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glauber-

salz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen; selbst Zink hat Lunge darin in ganz deutlicher Menge gefunden, nachdem ein Bleilöther seinen Wasserstoffapparat direct in die Kammer entleert hatte.

Wir wenden uns nunmehr noch zu einer kurzen Erläuterung der Tabelle von Lunge und Isler.

Die Intervalle des specifischen Gewichtes dieser Tabelle sind 0,005 (entsprechend englischen Twaddelgraden) bis 1,820; von da ab betragen die Intervalle 0,001 bis zum spec. Gewichte von 1,840 und von hier ab sind diese Unterschiede je 0,0005.

Wie man auch schon aus früheren Beobachtungen wusste, steigt das specifische Gewicht hochconcentrirter Schwefelsäure nicht gleichmässig weiter bis zur höchst concentrirten, erreicht vielmehr nach der Lunge'schen Tabelle mit 1,8415 (entsprechend 97,70 Proc. H_2SO_4) sein Maximum, um von da ab bis auf 1,8385 (= 99,95 Proc. H_2SO_4) wieder zu fallen, so dass beispielsweise eine Schwefelsäure von 97,00 und 98,20 (spec. Gew. 1,8410), von 95,95 und 98,70 (spec. Gew. 1,8405), von 95,60 und 99,20 (spec. Gew. 1,8400) und von 95,00 und 99,70 (spec. Gew. 1,8390) genau dasselbe specifische Gewicht haben.

Sehr gross ist die von Lunge und Isler erreichte Genauigkeit der Bestimmungen ($\pm 0,05$ Proc. H_2SO_4 bei den Säuretitationen und mindestens $\pm 0,0002$, wenn nicht $\pm 0,0001$ bei den pyknometrischen Ermittlungen des spec. Gewichtes) und müssen dieselben geradezu als classische Vorbilder für zukünftige ähnliche Arbeiten bezeichnet werden.

Es ist wohl zu beachten, dass die genannte Tabelle nicht nur chemisch reine Säure, sondern auch die genaue Einhaltung der Normaltemperatur von 15^0 voraussetzt.

Zur Reduction der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren verschiedener Stärke auf andere Temperaturen dient folgende Tabelle (S. 266—271) von Lunge¹⁾.

Aus dieser Reductionstabelle hat M. Liebig²⁾ folgende Durchschnittswerthe für die Veränderungen des spec. Gewichtes der Schwefelsäure für $\pm 1^0$ Temperaturunterschied berechnet.

von 1'000 bis 1'170 = 0.0006	von 0° Bé. bis 30° Bé. = 0'07° Bé.
- 1'170 - 1'450 = 0.0007	- 30° - - 45° - = 0'06° -
- 1'450 - 1'580 = 0.0008	- 45° - - 65° - = 0'05° -
- 1'580 - 1'750 = 0.0009	- 65° - - 66° - = 0'04° -
- 1'750 - 1'820 = 0.0010	
- 1'820 - 1'840 = 0.0008	

¹⁾ Aus Lunge's Taschenbuch S. 102—111 mit Erlaubniss des Herausgebers mitgetheilt.

²⁾ Post, chem.-technische Analyse, 2. Aufl. I, S. 724.

Die von Lunge ermittelten Gefrierpunkte¹⁾ und Siedepunkte²⁾ von Schwefelsäuren verschiedener Stärke sind im 3. Band der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ mitgetheilt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate von Natrium (seltener Kalium), des Calciums, des Aluminiums, des Eisens und des Bleies; Arsen, Selen, Thallium, Titan, Zink- und Kupfersulfat; ferner von an und für sich flüchtigen Stoffen: Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs³⁾, Salzsäure, schweflige Säure, Flusssäure.

Nitroshaltige rohe Schwefelsäure färbt sich in eisernen Gefässen zuweilen roth in Folge Reduction der Nitrose durch aufgelöstes Eisenoxydulsulfat⁴⁾.

Die Acidum sulfuricum purissimum wird nach Krauch⁵⁾ geprüft auf Rückstand, Salpetersäure, Selen, reducirende Substanzen, Blei, sonstige Metalle, Arsen, Ammon und Halogene. Der Wichtigkeit des Gegenstandes halber haben wir im Folgenden diese Krauch'schen Prüfungen sämmtlich angeführt und jeweils mit einem * versehen.

1. Allgemeine Prüfung auf gasförmige Verunreinigungen nach Warington⁶⁾. Man schüttelt 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf a) schweflige Säure mit Jodstärkepapier, b) auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffes mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein grosser Ueberschuss von schwefliger Säure könnte das durch das zweite Gas gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken können.

2. Schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird entfärbt oder man führt die schweflige Säure durch Zink oder Aluminium in Schwefelwasserstoff über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium. (Sehr empfindliche Prüfung.)

3. Salzsäure*. 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es soll bei Acid. sulfuric. puriss. keine Veränderung entstehen. Der Chlorgehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels stammt vom Salzgehalt des Natronsalpeters.

¹⁾ Ber. 1881, 2649.

²⁾ ibidem 11, 370.

³⁾ Bekanntlich ist in der Nitrosylschwefelsäure die salpetrige Säure äusserst fest gebunden und durch Kochen nicht auszutreiben, worauf Lunge (Z. angew. Ch. 1890, 447) neuerdings wieder aufmerksam machte.

⁴⁾ R. Nörrenberg (Chem. Ind. 1890, 363).

⁵⁾ Die Prüfung der chem. Reagentien S. 40.

⁶⁾ Mitgetheilt von M. Liebig in Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, S. 684.

Reduction der specifischen Gewichte von Schwefel-

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Sp. Gew.	1'857	1'852	1'846	1'840	1'835	1'830	1'825	1'821	1'816
Baumé	66'6	66'4	66'2	65'9	65'7	65'5	65'3	65'1	64'9
Sp. Gew.	1'847	1'841	1'836	1'830	1'825	1'820	1'815	1'810	1'805
B	66'2	66'0	65'7	65'5	65'3	65'1	64'8	64'6	64'4
Sp. Gew.	1'837	1'831	1'825	1'820	1'815	1'809	1'804	1'799	1'794
B	65'8	65'5	65'3	65'1	64'8	64'6	64'3	64'1	63'9
Sp. Gew.	1'827	1'821	1'815	1'810	1'805	1'799	1'793	1'788	1'783
B	65'4	65'1	64'8	64'6	64'4	64'1	63'9	63'7	63'4
Sp. Gew.	1'817	1'811	1'805	1'800	1'794	1'788	1'783	1'777	1'772
B	64'9	64'7	64'4	64'2	63'9	63'7	63'4	63'2	62'9
Sp. Gew.	1'807	1'801	1'796	1'790	1'784	1'778	1'773	1'767	1'762
B	64'5	64'2	64'0	63'7	63'5	63'2	63'0	62'7	62'4
Sp. Gew.	1'797	1'791	1'786	1'780	1'774	1'768	1'763	1'757	1'752
B	64'1	63'8	63'6	63'3	63'0	62'7	62'5	62'2	62'0
Sp. Gew.	1'786	1'781	1'776	1'770	1'765	1'759	1'754	1'748	1'743
B	63'6	63'3	63'1	62'8	62'6	62'3	62'1	61'8	61'5
Sp. Gew.	1'776	1'770	1'765	1'760	1'755	1'749	1'744	1'738	1'733
B	63'1	62'8	62'6	62'3	62'1	61'8	61'6	61'3	61'1
Sp. Gew.	1'765	1'760	1'755	1'750	1'745	1'740	1'735	1'730	1'725
B	62'6	62'4	62'1	61'9	61'6	61'4	61'2	60'9	60'7
Sp. Gew.	1'754	1'750	1'745	1'740	1'735	1'730	1'726	1'721	1'716
B	62'1	61'9	61'6	61'4	61'2	60'9	60'7	60'5	60'3
Sp. Gew.	1'744	1'740	1'735	1'730	1'725	1'720	1'716	1'711	1'706
B	61'6	61'4	61'2	60'9	60'7	60'4	60'3	60'0	59'8
Sp. Gew.	1'734	1'730	1'725	1'720	1'715	1'710	1'706	1'701	1'696
B	61'1	60'9	60'7	60'4	60'2	60'0	59'8	59'5	59'3
Sp. Gew.	1'724	1'720	1'715	1'710	1'705	1'700	1'696	1'691	1'686
B	60'6	60'4	60'2	60'0	59'7	59'5	59'3	59'0	58'8
Sp. Gew.	1'714	1'710	1'705	1'700	1'695	1'690	1'686	1'681	1'676
B	60'2	60'0	59'7	59'5	59'2	59'0	58'8	58'5	58'3
Sp. Gew.	1'704	1'700	1'695	1'690	1'685	1'680	1'676	1'671	1'666
B	59'7	59'5	59'2	59'0	58'7	58'5	58'3	58'0	57'8
Sp. Gew.	1'694	1'690	1'685	1'680	1'675	1'670	1'666	1'661	1'656
B	59'2	59'0	58'7	58'5	58'2	58'0	57'8	57'5	57'2
Sp. Gew.	1'684	1'680	1'675	1'670	1'665	1'660	1'656	1'651	1'646
B	58'7	58'5	58'2	58'0	57'7	57'4	57'2	57'0	56'7
Sp. Gew.	1'674	1'670	1'665	1'660	1'655	1'650	1'646	1'641	1'636
B	58'2	58'0	57'7	57'4	57'2	56'9	56'7	56'4	56'1
Sp. Gew.	1'664	1'660	1'655	1'650	1'645	1'640	1'636	1'632	1'627
B	57'7	57'4	57'2	56'9	56'6	56'4	56'1	55'9	55'7
Sp. Gew.	1'654	1'650	1'645	1'640	1'635	1'631	1'626	1'622	1'617
B	57'1	56'9	56'6	56'3	56'1	55'8	55'6	55'4	55'1
Sp. Gew.	1'644	1'640	1'635	1'630	1'625	1'621	1'616	1'612	1'607
B	56'6	56'4	56'1	55'8	55'5	55'3	55'1	54'9	54'6
Sp. Gew.	1'634	1'630	1'625	1'620	1'615	1'611	1'606	1'602	1'597
B	56'0	55'8	55'5	55'3	55'0	54'8	54'5	54'3	54'0
Sp. Gew.	1'624	1'620	1'615	1'610	1'605	1'601	1'596	1'592	1'587
B	55'5	55'3	55'0	54'7	54'5	54'2	54'0	53'7	53'4
Sp. Gew.	1'614	1'610	1'605	1'600	1'595	1'591	1'586	1'582	1'577
B	55'0	54'7	54'5	54'2	53'9	53'6	53'4	53'1	52'8
Sp. Gew.	1'604	1'600	1'595	1'590	1'585	1'581	1'576	1'572	1'567
B	54'4	54'2	53'9	53'6	53'3	53'0	52'8	52'5	52'3
Sp. Gew.	1'594	1'589	1'584	1'580	1'575	1'570	1'566	1'562	1'558
B	53'8	53'5	53'3	53'0	52'7	52'4	52'2	52'0	51'7
Sp. Gew.	1'584	1'579	1'574	1'570	1'566	1'561	1'556	1'552	1'548
B	53'3	53'0	52'7	52'4	52'2	51'9	51'6	51'4	51'1
Sp. Gew.	1'574	1'569	1'564	1'560	1'556	1'552	1'547	1'543	1'539
B	52'7	52'4	52'1	51'8	51'6	51'4	51'1	50'8	50'6
Sp. Gew.	1'563	1'558	1'554	1'550	1'546	1'542	1'538	1'534	1'530
B	52'0	51'7	51'5	51'2	51'0	50'8	50'5	50'3	50'0
Sp. Gew.	1'552	1'548	1'544	1'540	1'536	1'532	1'528	1'524	1'520
B	51'4	51'1	50'9	50'6	50'4	50'1	49'9	49'6	49'4
Sp. Gew.	1'542	1'538	1'534	1'530	1'526	1'522	1'518	1'514	1'510
B	50'8	50'5	50'3	50'0	49'8	49'5	49'3	49'0	48'8
Sp. Gew.	1'532	1'528	1'524	1'520	1'516	1'512	1'508	1'504	1'500
B	50'1	49'9	49'6	49'4	49'1	48'9	48'6	48'4	48'1
Sp. Gew.	1'522	1'518	1'514	1'510	1'506	1'502	1'498	1'494	1'490
B	49'5	49'3	49'0	48'8	48'5	48'3	48'0	47'7	47'5
Sp. Gew.	1'512	1'508	1'504	1'500	1'496	1'492	1'488	1'484	1'480
B	48'9	48'6	48'4	48'1	47'9	47'6	47'3	47'1	46'8

1) Aus Lunge's Taschenbuch mit Erlaubniss des Herausgebers mitgetheilt.

säuren verschiedener Stärke auf andere Temperaturen¹⁾.

45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
1'811	1'806	1'801	1'796	1'792	1'787	1'782	1'778	1'774	1'770	1'766	1'762
64'7	64'4	64'2	64'0	63'8	63'6	63'4	63'2	63'0	62'8	62'6	62'4
1'800	1'795	1'790	1'785	1'781	1'776	1'770	1'766	1'762	1'757	1'752	1'748
64'2	64'0	63'7	63'5	63'3	63'1	62'8	62'6	62'4	62'2	62'0	61'8
1'789	1'784	1'779	1'774	1'769	1'764	1'759	1'754	1'749	1'744	1'739	1'734
63'7	63'5	63'2	63'0	62'8	62'5	62'3	62'1	61'8	61'6	61'4	61'1
1'778	1'773	1'767	1'762	1'757	1'752	1'747	1'741	1'736	1'731	1'726	1'721
63'2	63'0	62'7	62'4	62'2	62'0	61'7	61'4	61'2	61'0	60'7	60'5
1'766	1'761	1'755	1'750	1'744	1'739	1'734	1'729	1'724	1'719	1'714	1'708
62'6	62'4	62'1	61'9	61'6	61'4	61'1	60'9	60'6	60'4	60'2	59'9
1'756	1'751	1'746	1'741	1'735	1'730	1'725	1'720	1'715	1'710	1'705	1'700
62'2	61'9	61'7	61'4	61'2	60'9	60'7	60'4	60'2	60'0	59'7	59'5
1'746	1'741	1'736	1'731	1'726	1'721	1'716	1'712	1'707	1'702	1'697	1'692
61'7	61'4	61'2	61'0	60'7	60'5	60'3	60'1	59'8	59'6	59'3	59'1
1'737	1'732	1'727	1'722	1'717	1'712	1'707	1'702	1'697	1'693	1'688	1'683
61'3	61'0	60'8	60'5	60'3	60'1	59'8	59'6	59'3	59'1	58'9	58'6
1'728	1'723	1'718	1'713	1'708	1'703	1'698	1'693	1'688	1'684	1'679	1'674
60'8	60'6	60'4	60'1	59'9	59'6	59'4	59'1	58'9	58'7	58'4	58'2
1'720	1'715	1'710	1'705	1'700	1'695	1'690	1'685	1'681	1'676	1'671	1'667
60'4	60'2	60'0	59'7	59'4	59'2	59'0	58'7	58'5	58'3	58'0	57'8
1'711	1'706	1'702	1'697	1'692	1'688	1'683	1'678	1'674	1'669	1'664	1'660
60'0	59'8	59'6	59'3	59'1	58'9	58'6	58'4	58'2	57'9	57'7	57'4
1'701	1'696	1'692	1'687	1'683	1'678	1'673	1'668	1'664	1'659	1'654	1'650
59'5	59'3	59'1	58'8	58'6	58'4	58'1	57'9	57'7	57'4	57'1	56'9
1'691	1'686	1'682	1'677	1'673	1'668	1'663	1'659	1'654	1'649	1'644	1'640
59'0	58'8	58'6	58'3	58'0	57'9	57'5	57'4	57'1	56'9	56'6	56'4
1'681	1'676	1'672	1'667	1'663	1'658	1'653	1'649	1'644	1'639	1'635	1'630
58'5	58'3	58'1	57'8	57'6	57'3	57'1	56'9	56'6	56'3	56'1	55'8
1'671	1'667	1'662	1'657	1'653	1'648	1'644	1'639	1'634	1'630	1'625	1'620
58'0	57'8	57'5	57'3	57'1	56'8	56'6	56'3	56'0	55'8	55'5	55'3
1'661	1'656	1'652	1'647	1'642	1'638	1'634	1'630	1'625	1'620	1'615	1'610
57'4	57'2	57'0	56'7	56'5	56'2	56'0	55'8	55'5	55'3	55'0	54'7
1'651	1'646	1'642	1'637	1'632	1'628	1'624	1'620	1'615	1'611	1'606	1'602
57'0	56'7	56'5	56'2	55'9	55'7	55'5	55'3	55'0	54'8	54'5	54'3
1'641	1'637	1'633	1'628	1'623	1'619	1'615	1'611	1'606	1'602	1'597	1'593
56'4	56'2	56'0	55'7	55'4	55'2	55'0	54'8	54'5	54'3	54'0	53'8
1'632	1'628	1'623	1'619	1'614	1'610	1'606	1'602	1'597	1'593	1'588	1'584
55'9	55'7	55'4	55'2	55'0	54'7	54'5	54'3	54'0	53'8	53'5	53'3
1'622	1'618	1'614	1'610	1'605	1'600	1'596	1'592	1'588	1'583	1'579	1'575
55'4	55'2	55'0	54'7	54'5	54'2	54'0	53'7	53'5	53'2	53'0	52'7
1'612	1'608	1'604	1'600	1'595	1'591	1'586	1'582	1'578	1'574	1'570	1'565
54'9	54'6	54'4	54'2	53'9	53'7	53'4	53'1	52'9	52'7	52'4	52'1
1'602	1'598	1'594	1'590	1'585	1'581	1'577	1'573	1'569	1'565	1'561	1'556
54'3	54'1	53'8	53'6	53'3	53'1	52'8	52'6	52'4	52'1	51'9	51'6
1'592	1'588	1'584	1'580	1'576	1'572	1'568	1'564	1'560	1'556	1'552	1'547
53'7	53'5	53'3	53'0	52'8	52'5	52'3	52'1	51'8	51'6	51'4	51'1
1'582	1'578	1'574	1'570	1'566	1'562	1'558	1'554	1'550	1'546	1'542	1'537
53'1	52'9	52'7	52'4	52'2	52'0	51'7	51'5	51'3	51'0	50'8	50'5
1'572	1'568	1'564	1'560	1'556	1'552	1'548	1'544	1'540	1'536	1'531	1'527
52'5	52'3	52'1	51'8	51'6	51'4	51'1	50'9	50'6	50'4	50'1	49'8
1'562	1'558	1'554	1'550	1'545	1'541	1'537	1'533	1'529	1'525	1'521	1'516
52'0	51'7	51'5	51'3	51'0	50'7	50'5	50'2	50'0	49'7	49'5	49'1
1'553	1'548	1'544	1'539	1'535	1'531	1'527	1'523	1'519	1'515	1'510	1'506
51'4	51'1	50'9	50'6	50'3	50'1	49'8	49'6	49'3	49'1	48'8	48'5
1'543	1'539	1'535	1'531	1'526	1'522	1'518	1'513	1'509	1'505	1'501	1'496
50'8	50'6	50'3	50'1	49'8	49'5	49'3	49'0	48'7	48'5	48'2	47'9
1'534	1'530	1'526	1'522	1'517	1'513	1'509	1'504	1'500	1'496	1'492	1'487
50'3	50'0	49'8	49'5	49'2	49'0	48'7	48'4	48'1	47'9	47'6	47'3
1'525	1'521	1'517	1'513	1'509	1'504	1'500	1'495	1'491	1'487	1'483	1'478
49'7	49'5	49'2	49'0	48'7	48'4	48'1	47'8	47'5	47'3	47'0	46'7
1'516	1'512	1'508	1'504	1'500	1'495	1'491	1'486	1'482	1'478	1'473	1'469
49'1	48'9	48'6	48'4	48'1	47'8	47'5	47'2	46'9	46'7	46'3	46'1
1'506	1'502	1'498	1'494	1'490	1'485	1'481	1'476	1'472	1'468	1'463	1'459
48'5	48'3	48'0	47'7	47'5	47'1	46'9	46'5	46'3	46'0	45'7	45'4
1'497	1'492	1'488	1'484	1'480	1'476	1'472	1'467	1'462	1'458	1'453	1'449
47'9	47'6	47'3	47'1	46'8	46'5	46'3	45'9	45'6	45'3	45'0	44'7
1'486	1'482	1'478	1'474	1'470	1'466	1'462	1'457	1'452	1'448	1'443	1'438
47'2	46'9	46'7	46'4	46'1	45'9	45'6	45'3	45'0	44'7	44'3	44'0
1'476	1'472	1'468	1'464	1'460	1'455	1'451	1'446	1'442	1'438	1'433	1'428
46'5	46'3	46'0	45'7	45'5	45'1	44'9	44'5	44'3	44'0	43'7	43'3

Reduction der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Sp. Gew.	1'502	1'498	1'494	1'490	1'486	1'482	1'478	1'474	1'470
Baumé	48'3	48'0	47'7	47'5	47'2	46'9	46'7	46'4	46'1
Sp. Gew.	1'492	1'488	1'484	1'480	1'476	1'472	1'468	1'465	1'461
B	47'6	47'3	47'1	46'8	46'5	46'3	46'0	45'8	45'5
Sp. Gew.	1'482	1'478	1'474	1'470	1'466	1'462	1'458	1'455	1'451
B	46'9	46'7	46'4	46'1	45'9	45'6	45'3	45'1	44'9
Sp. Gew.	1'472	1'468	1'464	1'460	1'456	1'452	1'448	1'445	1'442
B	46'3	46'0	45'7	45'5	45'2	44'9	44'7	44'5	44'3
Sp. Gew.	1'462	1'458	1'454	1'450	1'446	1'442	1'438	1'435	1'432
B	45'6	45'3	45'1	44'8	44'5	44'3	44'0	43'8	43'6
Sp. Gew.	1'452	1'448	1'444	1'440	1'436	1'432	1'429	1'426	1'423
B	44'9	44'7	44'4	44'1	43'9	43'6	43'4	43'2	42'9
Sp. Gew.	1'442	1'438	1'434	1'430	1'426	1'422	1'419	1'416	1'413
B	44'3	44'0	43'7	43'4	43'2	42'9	42'7	42'4	42'2
Sp. Gew.	1'432	1'428	1'424	1'421	1'416	1'413	1'410	1'406	1'402
B	43'6	43'3	43'0	42'7	42'4	42'2	42'0	41'7	41'4
Sp. Gew.	1'422	1'418	1'414	1'410	1'406	1'403	1'399	1'396	1'392
B	42'9	42'6	42'3	42'0	41'7	41'5	41'2	40'9	40'7
Sp. Gew.	1'412	1'408	1'404	1'400	1'396	1'393	1'389	1'386	1'382
B	42'2	41'9	41'5	41'2	40'9	40'7	40'4	40'2	39'9
Sp. Gew.	1'402	1'398	1'394	1'390	1'386	1'383	1'379	1'376	1'372
B	41'4	41'1	40'8	40'5	40'2	40'0	39'7	39'5	39'2
Sp. Gew.	1'392	1'388	1'384	1'380	1'376	1'373	1'370	1'366	1'362
B	40'7	40'4	40'1	39'8	39'5	39'2	39'0	38'7	38'4
Sp. Gew.	1'382	1'378	1'374	1'370	1'366	1'363	1'360	1'356	1'352
B	40'0	39'6	39'3	39'0	38'7	38'5	38'2	37'9	37'6
Sp. Gew.	1'372	1'368	1'364	1'360	1'356	1'353	1'350	1'347	1'344
B	39'2	38'9	38'5	38'2	37'9	37'7	37'4	37'2	36'9
Sp. Gew.	1'362	1'358	1'354	1'350	1'346	1'343	1'340	1'337	1'334
B	38'4	38'1	37'8	37'4	37'1	36'9	36'6	36'4	36'2
Sp. Gew.	1'352	1'348	1'344	1'340	1'336	1'333	1'330	1'327	1'324
B	37'6	37'3	36'9	36'6	36'3	36'1	35'8	35'6	35'3
Sp. Gew.	1'341	1'337	1'333	1'330	1'327	1'324	1'321	1'318	1'314
B	36'7	36'4	36'1	35'8	35'6	35'3	35'1	34'8	34'5
Sp. Gew.	1'330	1'326	1'323	1'320	1'317	1'314	1'311	1'308	1'304
B	35'8	35'5	35'3	35'0	34'8	34'5	34'3	34'0	33'6
Sp. Gew.	1'320	1'316	1'313	1'310	1'307	1'304	1'301	1'298	1'294
B	35'0	34'7	34'4	34'2	33'9	33'6	33'4	33'1	32'8
Sp. Gew.	1'310	1'306	1'303	1'300	1'297	1'294	1'291	1'288	1'284
B	34'2	33'8	33'5	33'3	33'0	32'8	32'5	32'3	31'9
Sp. Gew.	1'300	1'296	1'293	1'290	1'287	1'284	1'280	1'277	1'274
B	33'3	32'9	32'7	32'4	32'2	31'9	31'5	31'3	31'0
Sp. Gew.	1'290	1'286	1'283	1'280	1'277	1'274	1'270	1'267	1'264
B	32'4	32'1	31'8	31'5	31'3	31'0	30'6	30'4	30'1
Sp. Gew.	1'280	1'276	1'273	1'270	1'267	1'264	1'260	1'257	1'254
B	31'5	31'2	30'9	30'6	30'4	30'1	29'7	29'5	29'2
Sp. Gew.	1'270	1'266	1'263	1'260	1'257	1'254	1'251	1'248	1'245
B	30'6	30'3	30'0	29'7	29'5	29'2	28'9	28'6	28'4
Sp. Gew.	1'260	1'256	1'253	1'250	1'247	1'244	1'241	1'238	1'235
B	29'7	29'4	29'1	28'8	28'5	28'3	28'0	27'7	27'4
Sp. Gew.	1'250	1'246	1'243	1'240	1'237	1'234	1'230	1'227	1'224
B	28'8	28'5	28'2	27'9	27'6	27'3	26'9	26'6	26'4
Sp. Gew.	1'240	1'236	1'233	1'230	1'227	1'224	1'220	1'217	1'214
B	27'9	27'5	27'2	26'9	26'6	26'4	26'0	25'7	25'4
Sp. Gew.	1'230	1'226	1'223	1'220	1'217	1'214	1'210	1'207	1'204
B	26'9	26'5	26'3	26'0	25'7	25'4	25'0	24'7	24'4
Sp. Gew.	1'220	1'216	1'213	1'210	1'207	1'204	1'200	1'197	1'194
B	26'0	25'6	25'3	25'0	24'7	24'4	24'0	23'7	23'4
Sp. Gew.	1'210	1'206	1'203	1'200	1'196	1'193	1'190	1'186	1'183
B	25'0	24'6	24'3	24'0	23'6	23'3	23'0	22'6	22'3
Sp. Gew.	1'200	1'196	1'193	1'190	1'186	1'183	1'180	1'176	1'173
B	24'0	23'6	23'3	23'0	22'6	22'3	22'0	21'6	21'2
Sp. Gew.	1'190	1'186	1'183	1'180	1'176	1'173	1'170	1'166	1'163
B	23'0	22'6	22'3	22'0	21'5	21'2	20'9	20'4	20'1
Sp. Gew.	1'180	1'176	1'173	1'170	1'166	1'163	1'160	1'156	1'153
B	22'0	21'6	21'2	20'9	20'4	20'1	19'8	19'4	19'1
Sp. Gew.	1'169	1'166	1'163	1'160	1'157	1'153	1'150	1'147	1'144
B	20'8	20'4	20'1	19'8	19'5	19'1	18'8	18'5	18'2
Sp. Gew.	1'159	1'156	1'153	1'150	1'147	1'143	1'140	1'137	1'134
B	19'7	19'4	19'1	18'8	18'5	18'1	17'8	17'4	17'0

verschiedener Stärke auf andere Temperaturen. (Fortsetzung.)

45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
1'466	1'462	1'458	1'454	1'450	1'445	1'441	1'437	1'433	1'429	1'424	1'419
45'9	45'6	45'3	45'1	44'8	44'5	44'2	43'9	43'7	43'4	43'0	42'7
1'457	1'453	1'449	1'445	1'441	1'436	1'432	1'428	1'424	1'419	1'414	1'410
45'3	45'0	44'7	44'5	44'2	43'9	43'6	43'3	43'0	42'7	42'3	42'0
1'447	1'443	1'439	1'435	1'431	1'427	1'423	1'418	1'414	1'409	1'405	1'401
44'6	44'3	44'1	43'8	43'5	43'2	42'9	42'6	42'3	41'9	41'6	41'3
1'438	1'434	1'430	1'426	1'422	1'418	1'413	1'409	1'405	1'400	1'396	1'392
44'0	43'7	43'4	43'2	42'9	42'6	42'2	41'9	41'6	41'2	40'9	40'7
1'429	1'425	1'421	1'417	1'413	1'409	1'404	1'400	1'396	1'391	1'387	1'383
43'4	43'1	42'8	42'5	42'2	41'9	41'5	41'2	40'9	40'6	40'3	40'0
1'420	1'416	1'412	1'407	1'403	1'399	1'395	1'391	1'386	1'382	1'378	1'374
42'7	42'4	42'2	41'8	41'5	41'2	40'9	40'6	40'2	39'9	39'6	39'3
1'409	1'405	1'401	1'397	1'393	1'389	1'385	1'380	1'376	1'372	1'368	1'364
41'9	41'6	41'3	41'0	40'7	40'4	40'2	39'8	39'5	39'2	38'9	38'5
1'398	1'394	1'390	1'386	1'382	1'378	1'374	1'370	1'366	1'362	1'358	1'353
41'1	40'8	40'5	40'2	39'9	39'6	39'3	39'0	38'7	38'4	38'1	37'7
1'388	1'384	1'380	1'376	1'372	1'368	1'364	1'360	1'356	1'352	1'348	1'343
40'4	40'1	39'8	39'5	39'2	38'9	38'5	38'2	37'9	37'6	37'3	36'9
1'378	1'374	1'370	1'366	1'362	1'358	1'354	1'350	1'346	1'342	1'338	1'333
39'6	39'3	39'0	38'7	38'4	38'1	37'8	37'4	37'1	36'8	36'5	36'1
1'368	1'364	1'360	1'356	1'352	1'348						
38'9	38'5	38'2	37'9	37'6	37'3						
1'359	1'355	1'351	1'346	1'342	1'338						
38'2	37'8	37'5	37'1	36'8	36'5						
1'349	1'346	1'342	1'337	1'334	1'329						
37'3	37'1	36'8	36'4	36'2	35'8						
1'340	1'336	1'332	1'327	1'323	1'319						
36'6	36'3	36'0	35'6	35'3	34'9						
1'330	1'326	1'322	1'317	1'314	1'310						
35'8	35'5	35'2	34'8	34'5	34'2						
1'320	1'316	1'312	1'308	1'304	1'300						
35'0	34'7	34'3	34'0	33'6	33'3						
1'310	1'306	1'302	1'298	1'294	1'290						
34'2	33'8	33'5	33'1	32'8	32'4						
1'301	1'297	1'293	1'289	1'284	1'280						
33'4	33'0	32'7	32'3	31'9	31'5						
1'291	1'287	1'283	1'279	1'274	1'270						
32'5	32'2	31'8	31'5	31'0	30'6						
1'281	1'277	1'273	1'269	1'265	1'260						
31'6	31'3	30'9	30'5	30'2	29'7						
1'270	1'267	1'263	1'259	1'255	1'250						
30'6	30'4	30'0	29'6	29'3	28'8						
1'260	1'256	1'252	1'248	1'244	1'240						
29'7	29'4	29'0	28'6	28'3	27'9						
1'250	1'246	1'242	1'238	1'234	1'230						
28'8	28'5	28'1	27'7	27'3	26'9						
1'241	1'237	1'233	1'228	1'224	1'220						
28'0	27'6	27'2	26'7	26'4	26'0						
1'231	1'227	1'223	1'218	1'214	1'210						
27'0	26'6	26'3	25'8	25'4	25'0						
1'220	1'217	1'210	1'209	1'204	1'200						
26'0	25'7	25'0	24'9	24'4	24'0						
1'210	1'207	1'204	1'200	1'195	1'190						
25'0	24'7	24'4	24'0	23'5	23'0						
1'200	1'197	1'194	1'190	1'185	1'180						
24'0	23'7	23'4	23'0	22'5	22'0						
1'190	1'187	1'183	1'179	1'175	1'170						
23'0	22'7	22'3	21'9	21'5	20'9						
1'180	1'176	1'172	1'168	1'164	1'160						
22'0	21'6	21'1	20'7	20'2	19'8						
1'169	1'165	1'162	1'158	1'154	1'150						
20'8	20'3	20'0	19'6	19'2	18'8						
1'159	1'155	1'152	1'148	1'144	1'140						
19'7	19'3	19'0	18'6	18'2	17'8						
1'149	1'146	1'143	1'139	1'135	1'131						
18'7	18'4	18'1	17'6	17'1	16'7						
1'141	1'138	1'135	1'131	1'127	1'123						
17'9	17'5	17'1	16'7	16'2	15'8						
1'131	1'128	1'125	1'122	1'118	1'114						
16'7	16'3	16'0	15'7	15'2	14'8						

Reduction der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Sp. Gew.	1'149	1'146	1'143	1'140	1'137	1'134	1'131	1'128	1'125
Baumé	18'7	18'4	18'1	17'7	17'4	17'0	16'7	16'3	16'0
Sp. Gew.	1'138	1'135	1'133	1'130	1'127	1'125	1'122	1'119	1'116
B	17'5	17'1	16'9	16'5	16'2	16'0	15'7	15'3	15'0
Sp. Gew.	1'128	1'125	1'123	1'120	1'118	1'115	1'112	1'110	1'107
B	16'3	16'0	15'8	15'4	15'2	14'9	14'5	14'3	13'9
Sp. Gew.	1'118	1'115	1'113	1'110	1'108	1'105	1'102	1'100	1'097
B	15'2	14'9	14'6	14'3	14'0	13'6	13'3	13'0	12'7
Sp. Gew.	1'108	1'105	1'103	1'100	1'097	1'094	1'092	1'090	1'087
B	14'0	13'6	13'4	13'0	12'7	12'3	12'1	11'9	11'5
Sp. Gew.	1'098	1'095	1'093	1'090	1'087	1'084	1'082	1'080	1'077
B	12'8	12'4	12'2	11'9	11'5	11'1	10'9	10'6	10'3
Sp. Gew.	1'088	1'085	1'083	1'080	1'077	1'074	1'072	1'070	1'067
B	11'6	11'3	11'0	10'6	10'3	9'9	9'6	9'4	9'0
Sp. Gew.	1'078	1'075	1'073	1'070	1'067	1'064	1'062	1'060	1'057
B	10'4	10'0	9'8	9'4	9'0	8'6	8'3	8'0	7'6
Sp. Gew.	1'068	1'065	1'063	1'060	1'057	1'054	1'052	1'050	1'048
B	9'1	8'7	8'4	8'0	7'6	7'3	7'0	6'7	6'4
Sp. Gew.	1'058	1'055	1'053	1'050	1'047	1'044	1'042	1'040	1'038
B	7'8	7'4	7'1	6'7	6'3	5'9	5'6	5'4	5'1
Sp. Gew.	1'048	1'045	1'043	1'040	1'037	1'034	1'032	1'030	1'028
B	6'4	6'0	5'8	5'4	5'0	4'6	4'4	4'1	3'9
Sp. Gew.	1'038	1'035	1'033	1'030	1'027	1'024	1'022	1'020	1'018
B	5'1	4'8	4'5	4'1	3'7	3'3	3'0	2'8	2'5
Sp. Gew.	1'028	1'025	1'023	1'020	1'017	1'014	1'012	1'010	1'008
B	3'9	3'4	3'2	2'7	2'4	2'0	1'7	1'4	1'2
Sp. Gew.	1'018	1'015	1'013	1'010	1'007	1'004	1'002	1'000	0'998
B	2'5	2'1	1'9	1'4	1'0	0'5	0'2	—	—

4. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes. Uebersicht. Man kann prüfen mit Indigo, mit Eisenvitriol (bei Abwesenheit von Selen), mit Diphenylamin (ebenfalls nur bei Abwesenheit von Selen und von verschiedenen anderen weiter unten genannten Stoffen), mit Brucin (auch bei Anwesenheit von Selen), mit dem Griess'schen, von Ilosvay und Lunge verbesserten Reagens (Sulfanilsäure + Naphtylamin), mit Carbazol (intensive und bleibende grüne Färbung bei Spuren von Salpetersäure) und mit Metadiamidobenzol (gelbe Färbung mit Salpetrigsäure in verdünnter Lösung unter Bildung von Triamidoazobenzol).

Die von Krauch¹⁾ betonten Schwierigkeiten der Herstellung einer von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen vollkommen freien conc. Schwefelsäure können nach den Erklärungen der maassgebenden Firmen C. Merck²⁾ und H. Trommsdorff³⁾ nunmehr als behoben angesehen werden.

¹⁾ „Prüfung der chem. Reagentien“ 2. Aufl. S. 41.

²⁾ Merck'scher Jahresbericht, Januar 1892 S. 74, wo es heisst: „Noch vor einigen Jahren kam eine chem. reine Schwefelsäure in den Handel, welche dieser Anforderung (d. h. nicht die geringste blaue Färbung mit Diphenylamin) nicht entsprochen hat. Seit neuerer Zeit ist der Fabrikant jedoch in der Lage, auch in genannter Hinsicht eine vollständig reine Säure zu garantiren. Mein acid. sulfuric. puriss. conc. pro analysi hält die Diphenylaminprobe vollkommen aus.“

³⁾ Siehe die Forderung von Trommsdorff in diesem Bande S. 196 bei „acid. sulfuric. puriss.“: „Entspreche den Krauch'schen Prüfungsvorschriften und bestehe auch Diphenylamin- und Brucin-Probe auf Salpetersäure.“

verschiedener Stärke auf andere Temperaturen. (Fortsetzung.)

45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
1·122	1·119	1·116	1·113	1·109	1·106						
15·7	15·3	15·0	14·6	14·1	13·8						
1·113	1·110	1·107	1·104	1·100	1·097						
14·6	14·3	13·9	13·5	13·0	12·7						
1·104	1·102	1·099	1·096	1·092	1·088						
13·5	13·3	12·9	12·6	12·1	11·6						
1·094	1·092	1·089	1·086	1·082	1·078						
12·3	12·1	11·8	11·4	10·9	10·4						
1·084	1·082	1·079	1·075	1·072	1·068						
11·1	10·9	10·5	10·0	9·6	9·1						
1·074	1·072	1·069	1·065	1·062	1·058						
9·9	9·6	9·3	8·7	8·3	7·8						
1·064	1·062	1·059	1·055	1·052	1·048						
8·6	8·3	7·9	7·4	7·0	6·4						
1·054	1·052	1·049	1·045	1·042	1·038						
7·3	7·0	6·6	6·0	5·6	5·1						
1·044	1·042	1·039	1·035	1·032	1·028						
5·9	5·6	5·3	4·8	4·4	3·9						
1·034	1·032	1·029	1·025	1·022	1·018						
4·6	4·4	4·0	3·4	3·0	2·5						
1·024	1·022	1·019	1·015	1·012	1·008						
3·3	3·0	2·6	2·1	1·7	1·2						
1·014	1·012	1·009	1·005	1·002	0·998						
2·0	1·7	1·3	0·7	0·2	—						
1·004	1·002	0·999	0·995	0·992	0·988						
0·5	0·2	—	—	—	—						
0·994	0·992	0·989	0·985	0·982	0·978						
—	—	—	—	—	—						

a) Indigoprobe*. 100 g Säure werden mit einem Tropfen einer mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung versetzt und alsdann 100 ccm Wasser zugegeben; auch nach längerem Stehen darf (bei Acid. sulfuric. puriss.) keine Entfärbung eintreten.

Von gewöhnlicher Handelsschwefelsäure nimmt man einige Cubikcentimeter und prüft, ob dieselben einen Tropfen Indigolösung beim Erwärmen entfärben.

b) Eisenvitriol-Probe wird in bekannter Weise vorgenommen, wobei sich zugleich auch die Gegenwart von Selen (S. 277) zu erkennen giebt.

c) Diphenylamin-Probe. Krauch (l. c.) empfiehlt die genaueste Befolgung der Vorschriften von A. Wagner¹⁾, welche derselbe für die Prüfung von Trinkwasser mit diesen Worten angiebt: „In ein kleines Porzellanschälchen wird 1 ccm der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung (bezw. bei Untersuchung der Schwefelsäure 1 ccm reinstes, destillirtes Wasser) gegeben, dann fügt man einige Krystalle von Diphenylamin zu und giesst mit einem 1/2 ccm fassenden Platinlöffel zwei solcher Löffel voll concentrirter Schwefelsäure ein. Durch das Eingiessen des ersten Löffels Schwefelsäure schmilzt zunächst das Diphenylamin und löst sich dann auf Zusatz des zweiten auf. Bei Spuren von Salpetersäure entsteht nach einiger Zeit blaue Färbung, welche bald in Gelb übergeht.“

¹⁾ Z. anal. Ch. 1881, 329.

d) Die Brucinprobe wird auf ähnliche Weise angestellt. Krauch (l. c.) hat nach diesen Methoden verschiedene Muster Schwefelsäure untersucht und dabei keine Färbung erhalten. Weicht man indessen nur wenig von der Vorschrift ab, so fällt das Resultat oft anders aus und A. Vogel¹⁾ giebt an, dass er noch keine für rein gekaufte Schwefelsäure erhalten habe, welche mit Brucin keine rosenrothe Färbung gäbe. (Wie schon oben erwähnt, liefern jetzt sowohl Merck als Trommsdorff reine concentrirte Schwefelsäure, welche die Brucin- und Diphenylaminprobe besteht.)

Sowohl die Diphenylamin- als die Brucinreaction zeigen nicht nur Salpetersäure, sondern auch Kaliumchlorat, Eisenoxydulsulfat in saurer Lösung, Molybdänsäure, Kaliumpermanganat u. A. an (vgl. Chem. Z. Rep. 1887, 256).

e) Sulfanilsäure + α -Naphthylamin²⁾. Ein bekannter Nachtheil des sonst so ausgezeichneten Griess'schen Reagens auf salpetrige Säure ist der Umstand, dass die Lösung des α -Naphthylamins, selbst bei Anwendung eines ganz weissen Salzes, nach kurzer Zeit sich dunkel färbt und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüsst. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaction nur so langsam ein, dass man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15 bis 20 Minuten dauern.

Ilosvay³⁾ fand, dass die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaction ausserordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch beseitigt er den Nachtheil der Dunkelfärbung des Naphthylamins dadurch, dass er etwas festes Naphthylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiss abgegossene wässrige Lösung benutzt, und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphthylamin mit 20 ccm Wasser, giesse die farblose Lösung von dem blavioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung (etwa 20 ccm) einige ccm der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70—80° und setze dann die Naphthylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen salpetrige Säure tritt die Rothfärbung (Bildung des Azofarbstoffes) schon nach einer Minute ein; bei verhältnissmässig grossen Mengen von salpetriger Säure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine concentrirtere Naphthylaminlösung anwendet.

¹⁾ N. Rep. Pharm. 24, 356.

²⁾ Lunge, Z. angew. Ch. 1889, 666.

³⁾ Bull. chim. [3] 2 S. 317.

Lunge (l. c.) giesst die nach Ilosvay's Angabe bereitete Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammen und hält sie als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorrätzig. Ausschluss des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnötig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch salpetrige Säure natürlich wesentlich. Durch diese Vereinigung beider Reagentien zu einer einzigen Flüssigkeit wird eine Verunreinigung derselben mit salpetriger Säure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Röthung angezeigt. Eine solche geröthete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtrirt.

5*. Reducirende (flüchtige und nicht flüchtige) Substanzen. 15 ccm Schwefelsäure werden mit 60 ccm Wasser versetzt; diese Flüssigkeit wird durch Zugabe eines Tropfens $\frac{1}{10}$ Normalchamäleon (1 ccm = 0,0056 Fe) deutlich roth gefärbt, welche Färbung einige Minuten vorhält. Nach Krauch findet sich im Handel öfters Säure, welche bei dieser Probe sofortige Entfärbung zeigt.

Wir wenden uns nunmehr zur Prüfung auf feste Verunreinigungen:

1*. Rückstand. 10 g hinterlassen beim Eindampfen und Glühen in der Platinschale keinen wägbaren Rückstand.

2*. Blei. Wird die Säure mit dem 5 fachen Volumen starken Wein-geistes vermischt, so tritt auch nach längerem Stehen keine Trübung ein. Bleihaltige Schwefelsäure kommt nicht selten im Handel vor.

3. Eisen¹⁾. Man kocht die Säure, wenn sie stickstofffrei ist, mit einem Tropfen Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser, lässt erkalten und setzt Rhodankaliumlösung hinzu; eine entstehende rothe Färbung zeigt Eisen an. Behufs quantitativer Bestimmung desselben reducirt man 50—100 ccm Säure mit einem Stückchen reinen Zinks, lässt abkühlen und titirt mit Chamäleon. (Man wird hierzu am besten etwa 1 g Kaliumpermanganat im Liter auflösen oder die auf S. 250 erwähnte Halbnormallösung zehnfach verdünnen, so dass sie pro Liter 1,5820 g Kaliumpermanganat enthält und pro Cubikcentimeter 0,0028 g Fe anzeigt.)

Venable²⁾ empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisenoxysalzen besonders in starken Säuren, die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxysalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluss sind.

4*. Sonstige Metalle. 10 ccm Schwefelsäure werden mit Wasser verdünnt, mit Ammon im Ueberschusse, einigen Tropfen Schwefelammonium,

¹⁾ Lunge's Taschenbuch S. 118.

²⁾ Z. anal. Ch. 1889, 699 aus Journal of analytical chemistry 1, 312.

und oxalsaurem Ammonium versetzt, wodurch keine grünliche Färbung und keine Trübung entsteht.

Die von Zinkblendröstöfen herrührende Schwefelsäure ist auf Zinksulfat zu prüfen, dessen Gegenwart in grösserer Menge die Anwendung der Schwefelsäure sehr beschränkt.

5. Arsen. Die Prüfung mittelst des Marsh'schen Apparates wird bei Gegenwart von schwefeliger Säure, salpetriger und Salpetersäure unsicher. Man wendete deshalb früher allgemein die Reinsch'sche Probe an, wonach in die mit gleichen Maasstheilen Wasser und reiner Salzsäure verdünnte und gelinde erwärmte Schwefelsäure ein blankes Kupferblech eingetaucht wurde, welches sich bei Gegenwart von Arsen¹⁾ mit einem schiefergrauen Ueberzug von Cu_3As_2 überzog. Gegenwärtig hat man diese Methoden durch zwei bessere ersetzt: die Stanniol- (resp. Zinn-) Methode und die Kramato-Methode.

a) Bei der Stanniol-Methode werden etwa 2 ccm Schwefelsäure mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und die erkaltete Mischung mit einem gleichen Volumen reiner 25 procentiger Salzsäure versetzt. Als dann wird ein thalergrosses Stück Stanniol (wie zum Einschlagen der Chokolade gebräuchlich) zusammengefaltet, stabförmig zusammengedrückt und in die Flüssigkeit hineingethan. Man erwärmt nun gelinde (auf 40 bis 45^o) bis zur Gasentwicklung. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Flüssigkeit farblos, bei Gegenwart desselben entsteht zunächst eine in Lösung befindliche braungelbe Arsenverbindung, worauf die Abscheidung derselben erfolgt. (Nitrate, Nitrite, Salpetersäure und Chlor scheinen in unbedeutenden Mengen die Reaction nicht zu verdecken.)

Fast noch besser ist es, bei Prüfung der Schwefelsäure auf Arsen statt des Stanniols granulirtes reines Zinn anzuwenden. Man verdünnt 2 ccm concentrirte Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt ein Stückchen granulirtes Zinn hinzu und erhitzt gelinde bis zur kräftigen Gasentwicklung. Eine entstehende gelbe Färbung zeigt Arsen an.

β) Die Hager'sche Kramatomethode²⁾. Wird ein Tropfen einer stark salzsauren Arsenlösung auf einem blanken (vorher mit feinem Sand abgeriebenen) Messingblech über einer sehr niedrig brennenden Flamme (z. B. über dem Zuge einer Petroleumlampe) abgedampft und erhitzt³⁾, so entsteht auf dem Messing ein dunkler Fleck von der Farbe des Kalium-

¹⁾ Ist das Arsen als Arsensäure vorhanden, so muss man längere Zeit erwärmen.

²⁾ Pharm. Centr. 1884, 265. Der Name der Methode leitet sich von τὸ κράμα, das Messing ab.

³⁾ Die Erhitzung muss zuerst eine sehr gelinde, dann darf sie stärker sein, jedoch nicht so stark, dass etwa Ammoniak-Salze hierdurch verdampft werden könnten.

permanganats, bei starker Verdünnung ein röthlicher Fleck und bei sehr starker Verdünnung eine dunkle, liniendicke Einfassung eines schwachfarbigen oder blassgrauen Fleckes.

Um diese Reaction für unseren Fall anzuwenden, muss die Schwefelsäure zuvor völlig an Basen gebunden werden, da die freie concentrirte Säure an und für sich einen dunklen Fleck auf Messing giebt. Aus gleichen oder ähnlichen Gründen dürfen keine freie Salpetersäure, keine Nitrate und kein freies Ammoniak vorhanden sein. Etwa vorhandene Arsensäure wird zuvor (mittelst Oxalsäure) reducirt.

Man prüft die Schwefelsäure nach dieser Methode wie folgt. In eine ca. 6 cm weite porzellanene Kasserole giebt man genau 20 Tropfen der concentrirten Schwefelsäure und 40 Tropfen Wasser. Dann versetzt man mit 1,6 g Natriumbicarbonat in feiner Pulverform und erwärmt auch wohl, wenn nach dem Umrühren innerhalb 5 Minuten noch kleine Theile des Bicarbonates vorhanden sein sollten. Nun fügt man noch 10 Tropfen Ammoniak und ca. 2 g Ammoniumoxalat hinzu, um die Schwefelsäure völlig an Basen zu binden. Schliesslich wird noch mit 30—40 Tropfen Salzsäure stark sauer gemacht.

Giebt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit auf ein (vorher mit nassem, feinem Sande blank geriebenes und getrocknetes) Messingblech und erwärmt wie oben angegeben, so tritt nach dem Abwaschen des Salzfleckes ein je nach der Menge des vorhandenen Arsens grau bis roth oder selbst schwarz gefärbter Fleck hervor.

Krauch schreibt für Acid. sulfuric. puriss. folgende Prüfung im Marsh'schen Apparat vor, welche nach seiner Erfahrung die genannte Säure fast allgemein aushält. In die ca. 200 ccm fassende Entwicklungsflasche eines Marsh'schen Apparates werden 20 g absolut arsenfreies Zink und die Schwefelsäure, nachdem sie vorher mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, gegeben, alsdann der Apparat in üblicher Weise in Gang gesetzt. Es zeigt sich nach $\frac{1}{2}$ stündiger Gasentwicklung kein Arsenpiegel.

Ein wenn auch nicht vollständig genaues, aber verhältnissmässig schnell ausführbares Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Arsens ist nach M. Liebig¹⁾ das von Böckmann²⁾ für die Ermittlung des Arsengehaltes der Pyrite früher empfohlene. Man verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, leitet einige Zeit Schwefeldioxyd hindurch, um Arsensäure zu reduciren, vertreibt den Ueberschuss der schwefligen Säure durch Kohlensäure und fällt unter mässigem Erwärmen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Vor dem Filtriren durch

1) Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, S. 720.

2) Böckmann's chem.-techn. Untersuchungs-Methoden, 2. Aufl. I, S. 136.

ein gewogenes (oder mit einem genau gleich schweren tarirtes) Filter verreibt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure in die kalte Flüssigkeit. Man wäscht auf dem Filter mit heissem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) aus, bis beim Verdunsten des Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heissem Wasser ausgewaschen und wie oben getrocknet. Die Differenz beider Wägungen giebt den Gehalt an Schwefelarsen bezw. Arsen (genügend genau für technische Bestimmungen) an.

Ein grösserer Arsengehalt der gewöhnlichen Handels-Schwefelsäure ist selbstverständlich für ihre allgemeinere Anwendung ein schweres Hinderniss. Wenn von arsenhaltigen Kiesen bereitet, kann die Handels-Schwefelsäure bis zu 0,1 Proc. Arsenik enthalten ¹⁾, ja es wurde in einzelnen Fällen, wie bei von belgischen Zinkblendröstöfen herrührender Schwefelsäure bis zu 0,4 Proc. Arsen (auf 66. Säure berechnet) constatirt ²⁾. Auf den hohen Arsengehalt in den rohen Säuren machte neuerdings G. Buchner ³⁾ aufmerksam. Eine Bestimmung der arsenigen Säure in der rohen englischen Schwefelsäure ergab für 100 kg Säure = 131 g As_2O_3 . Hiermit enthielt ein Ballon Schwefelsäure (120 kg) allein schon die nicht unbedeutliche Menge von 157 g arseniger Säure. Eine Bestimmung der arsenigen Säure in der rohen Salzsäure des Handels ergab pro 100 kg Salzsäure die grosse Menge von 592 g As_2O_3 . Buchner bemerkt hierzu: „Es ist zu bedenken, dass bei diesem hohen Arsengehalte die Schwefelsäure schon in 50 g, die Salzsäure jedoch schon in 10 g eine tödtliche Menge arseniger Säure enthält. Abgesehen davon, macht sich der hohe Arsengehalt dieser Säuren bei vielen industriellen und gewerblichen Arbeiten, ich erwähne z. B. nur das Verzinnen von Eisenblech, äusserst lästig geltend. Es wäre ein Verdienst der Grossindustrie, wenn dieselbe Mittel und Wege fände, diesen gegenwärtig so hohen Arsengehalt der rohen Säure auf eine kleinere Menge herabzubringen, ohne das Product wesentlich zu vertheuern.“

Von industrieller ungenannter Seite ⁴⁾ ist aber die allgemein zutreffende Richtigkeit dieser Angaben über den Arsengehalt roher Säuren entschieden bestritten worden. Dieser Gewährsmann theilt folgende aus

¹⁾ Chem. Z. 1889, 904.

²⁾ ibidem.

³⁾ Chem. Z. 1891, 13,

⁴⁾ Chem. Z. 1891, 43.

dem Laboratoriumsjournal beliebig herausgegriffene Zahlen pro 100 kg Schwefelsäure mit: 1·3, 4·4, 2·3, 0·8, 0·8, 1·2, 1·3, 1·0, 1·4, 0·8, 1·9, 0·8 g Arsen.

6. Selen. Es wurde schon früher (S. 270) erwähnt, dass bei Gegenwart von Selen nach Lunge weder die Lunge'sche Eisenvitriol-Prüfung der Kammersäure (S. 248), noch die Prüfung der Schwefelsäure mit Diphenylamin, sondern lediglich die Brucin-Probe zulässig ist.

Einen Selengehalt der Säure erkennt man durch die Eisenvitriol-Reaction. Ein durch Selen bewirkter Ring verschwindet beim Erwärmen nicht, sondern wird dadurch, oder auch schon bei längerem Stehen, dunkler, und bald ist die Flüssigkeit mit rothem, reducirtem Selen erfüllt. Die Selen-reaction fällt besonders schön aus, wenn man Eisenchlorür statt Ferrosulfat anwendet, wobei das in der grünen Lösung fein vertheilte rothe Selen die Täuschung einer Fluorescenz hervorbringt.

Krauch¹⁾ prüft auf Selen wie folgt. Werden 2 ccm Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden ist, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine roth gefärbte Ausscheidung entstehen.

7. Thallium weist man mittelst des Spectralapparates nach.

8*. Ammon. 2 g Säure werden mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3—4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10 bis 15 Tropfen Nessler's Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrothe Färbung eintreten.

Krauch constatirte bei dieser Prüfung noch deutliche gelbe Färbung und Trübung bei Zusatz von 1 mg NH₃ zu 100 g conc. Schwefelsäure. Gintl fand in einer Acid. sulfuric. puriss. 5 Proc. Ammon.

Rauchende Schwefelsäure und Anhydrid.

Die rauchende Schwefelsäure ist eine öldicke Flüssigkeit („oleum“), welche an der Luft raucht. Absolute Klarheit und Farblosigkeit sind nicht immer vorhanden. Neuerdings findet sich auch „festes Vitriol“ im Handel.

Die rauchende Schwefelsäure wird in der Regel nach dem Procentgehalt des in ihr enthaltenen Anhydrids verkauft. Anwendung findet sie hauptsächlich in der Farbenindustrie, sodann zu Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl (im Gemisch mit einer Schwefelsäure 2 : 3) und bei der Gasanalyse. Einen Ersatz der rauchenden Schwefelsäure für farbentechnische Zwecke haben Kalle & Co. in Biebrich²⁾, da die Anwendung derselben zur Herstellung des Säurefuchsins der Badischen Anilin- und Soda-

¹⁾ Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 42.

²⁾ D.R.P. 19721 vom 30. Nov. 1881; Heumann, Anilinfarben S. 233.

fabrik patentirt ist, in einem Gemisch von 2 Th. englischer, möglichst dem reinen Hydrat entsprechender Säure und 1 Th. Metaphosphorsäure gefunden.

Das spec. Gewicht der Acid. sulfur. fum. des Handels liegt nach Krauch gewöhnlich zwischen 1,85 und 1,95. Als Verunreinigungen sind besonders Natriumsulfat (zur Erhöhung des spec. Gewichtes oft absichtlich zugesetzt), Salpetersäure, schweflige Säure (vgl. Bd. II S. 78) und Blei fast immer vorhanden. Ausserdem können selbstverständlich alle anderen Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure sich vorfinden.

Die Prüfung auf Salpetersäure kann nicht nach den für Acid. sulfuric. puriss. gültigen Vorschriften geschehen, sondern hat nach der Krauch'schen Vorschrift (S. 196) zu erfolgen. Einen Gehalt an Ammoniak fand Garnier¹⁾ und verwendet er deshalb für seine Zwecke eine durch Lösen von 1 Th. Schwefelsäureanhydrid in 3 Th. englischer Schwefelsäure erhaltene Säure.

Die Acid. sulfuric. crystallisat. s. anhydr. (SO₂) enthält nach Hager 80—90 Proc. Anhydrid und 10—20 Proc. Monohydrat. Aus England kommt nach Krauch²⁾ in 50 kg fassenden eisernen Trommeln eine anhydrische Schwefelsäure, welche ca. 50 Proc. Anhydrid enthält, in den Handel.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure oder Anhydrid wird nach Clar und Gaier³⁾, Dr. Winkler (Höchst) und Lunge⁴⁾ folgendermaassen ausgeführt.

Das Oleum wird abgewogen in gewogenen, dünnwandigen Kugelhöhren von ca. 20 mm Durchmesser, die nach beiden Seiten in lange, capillare Spitzen auslaufen. Man saugt 3—5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine solche Kugelhöhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hülfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, durch welchen ein dichtschliessender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein partielles Vacuum her, schliesst den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eines der capillaren Enden der Wiegekugel und lässt nun durch Oeffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten.

Nach dem Reinigen schmilzt man eines der capillaren Enden zu (Verdampfen von SO₂ oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere

¹⁾ Chem. Z. Rep. 1887, 148.

²⁾ Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 47.

³⁾ Chem. Ind. 4, 251.

⁴⁾ Taschenbuch 1883, 119.

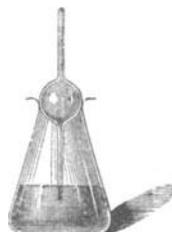
Capillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem Maasse statt), und wägt, am besten auf einem Platintiegelchen, das zwei Einschnitte hat, in welchen die Enden der Kugelröhre lagern; bei zufälligem Zerbrechen der Kugel ergiesst sich dann die Säure in den Tiegel, statt auf die Wage.

Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben (Fig. 50) gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird und in welchem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief eintaucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_2 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre durch Auftropfen von Wasser in das obere Capillarrohr nach und spült schliesslich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und je 50 ccm zur Titrirung verwendet. Diese erfolgt mit $\frac{1}{5}$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_2) und Lackmus oder besser Methyloorange als Indicator. Von der gefundenen Acidität wird die von SO_2 herrührende und durch Titriren einer anderen Probe mit Jodlösung ermittelte abgezogen.

Clar und Gaier¹⁾ wägen das Anhydrid (Oleum) in 58 mm hohen und 17 mm weiten Glasfläschchen (Fig. 51) ab, welche einen hohen, eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten Stöpsel tragen, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschliessende Oeffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man bringt in dieses Fläschchen 2—3 g des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt schnell den Stopfen auf, wägt, beschwert den Kopf des Stopfens durch Umlegen eines starken Platindrahtes um dessen Einschnürung und lässt nun das Fläschchen in umgekehrter Stellung, also mit nach unten gerichteter Mündung in einen geneigt gehaltenen Kolben von ungefähr 2 l Inhalt gleiten, welcher etwa 500 ccm Wasser von 50—60° enthält, worauf man den wieder aufrecht gestellten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Um einem möglichen Herausfallen des Stopfens vorzubeugen, kann man denselben mit dünnem Platindraht vorher an den Flaschenhals festbinden.

Bei passender Beschwerung nimmt das Fläschchen mit nach unten gerichtetem Kopfe eine schräge Lage im Wasser an, was für den Verlauf der nachfolgenden Reaction am günstigsten ist. Anfänglich entweicht ein Theil der durch die Wärme des Wassers ausgedehnten Luft aus dem

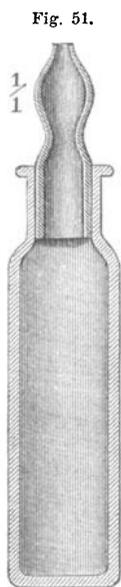
Fig. 50.



¹⁾ Chem. Ind. 4, 251; Winkler's Maassanalyse, Freiberg 1883, S. 46.

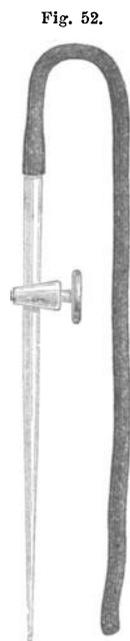
Fläschchen, später dringt Wasser in dasselbe ein und bewirkt ohne besonders heftige Reaction die Verdünnung seines Inhaltes. Durch Abkühlen des Kolbens von aussen lässt sich die Procedur beschleunigen; Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung, ist zu vermeiden. Zuletzt wird das Fläschchen aussen und innen mit Wasser abgespült, die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l verdünnt und je 100 ccm derselben mit $\frac{1}{5}$ Normal-Natron und Methylorange als Indicator titirt.

Sehr bequem zum Aufsaugen der rauchenden Schwefelsäure oder des geschmolzenen Anhydrids ist die von Cl. Winkler¹⁾ empfohlene gläserne Hahnröhre (Fig. 52). Die conische Verjüngung des zur Capillare ausgezogenen längeren Rohrendes muss eine recht gleichmässige, der Schluss



des Hahnes, welcher nicht gefettet werden darf, ein ganz dichter sein. Der längere Theil der Röhre wird durch Ansaugen bis zur Hälfte, höchstens bis zu zwei Drittel mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, der Hahn hierauf geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so dass ihr Inhalt nach dem Hahnschlüssel hinfließt. Hierauf nimmt man die Säuberung der Spitze durch sorgfältiges Abwischen mit Papier vor und wägt die Röhre in horizontaler Lage. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten.

Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in ein Becherglas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet und bewirkt den Ausfluss der Säure höchst allmählich, am besten unter Regulirung durch einen aufgesetzten Schraubenquetschhahn. Gilt es, sehr hochgradige Säure oder reines Anhydrid (welches sich lange flüssig hält) zu verdünnen, so lässt man den Röhreninhalt in eine Schicht grob gestossenen, krystallisirten und völlig neutralen Glaubersalzes ausfliessen, wobei dessen Krystallwassergehalt die Verdünnung ruhig und gefahrlos bewirkt. Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einen Tropfen Wasser, lässt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Das Glaubersalz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette herausgehobener Theil titirt.



¹⁾ Winkler's Maassanalyse, Freiberg 1883, S. 45; Lunge's Taschenbuch S. 120.

Tabelle über Dichtigkeit und Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, von Cl. Winkler.

Dichtigkeit bei					Gehalt an SO ₃ Procent
15°	20°	25°	30°	35°	
1·8417	1·8371	1·8323	1·8287	1·8240	76·67
1·8427	1·8378	1·8333	1·8295	1·8249	77·49
1·8428	1·8388	1·8351	1·8302	1·8255	78·34
1·8437	1·8390	1·8346	1·8300	1·8257	79·04
1·8427	1·8386	1·8351	1·8297	1·8250	79·99
1·8420	1·8372	1·8326	1·8281	1·8234	80·46
1·8398	1·8350	1·8305	1·8263	1·8218	80·94
1·8446	1·8400	1·8353	1·8307	1·8262	81·37
1·8509	1·8466	1·8418	1·8371	1·8324	81·91
1·8571	1·8522	1·8476	1·8432	1·8385	82·17
1·8697	1·8647	1·8595	1·8545	1·8498	82·94
1·8790	1·8742	1·8687	1·8640	1·8592	83·25
1·8875	1·8823	1·8767	1·8713	1·8661	83·84
1·8942	1·8888	1·8833	1·8775	1·8722	84·12
1·8990	1·8940	1·8890	1·8830	1·8772	84·33
1·9034	1·8934	1·8930	1·8874	1·8820	84·67
1·9072	1·9021	1·8950	1·8900	1·8845	84·82
1·9095	1·9042	1·8986	1·8932	1·8866	84·99
1·9121	1·9053	1·8993	1·8948	1·8892	85·14
1·9250	1·9193	1·9135	1·9082	1·9023	85·54
1·9290	1·9236	1·9183	1·9129	1·9073	85·68
1·9368	1·9310	1·9250	1·9187	1·9122	85·88
1·9447	1·9392	1·9334	1·9279	1·9222	86·51
1·9520	1·9465	1·9402	1·9338	1·9278	86·72
1·9584	1·9528	1·9466	1·9406	1·9340	87·03
1·9632	1·9573	1·9518	1·9457	1·9398	87·46
kryst.	kryst.	1·9740	1·9666	1·9740	88·00

Vorstehend liessen wir zunächst eine von Cl. Winkler¹⁾ entworfene Tabelle folgen, welche nur zur Benutzung bei der Betriebsführung und nicht für Handelszwecke bestimmt ist, wie denn überhaupt die Angabe des specifischen Gewichtes durchaus nicht immer Gewährleistung für den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure giebt und z. B. bei den Concentrationsgraden, die zwischen Säure von 66° und Monohydrat liegen, vollkommen im Stiche lässt (vgl. auch Winkler's Tabelle Bd. II S. 78).

Schliesslich sei nachstehend noch eine Tabelle von Prof. Gnehm²⁾ mitgetheilt (s. S. 282).

Setlik³⁾ giebt eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure an, welche für technische Zwecke hinreichend genau ist. Sie stützt sich auf die bekannte Eigenschaft der rauchenden

¹⁾ Winkler's Maassanalyse, Freiberg 1883, S. 93.

²⁾ Post's chem.-techn. Analyse 2. Aufl. I, S. 729.

³⁾ Chem. Z. 1889, 1670.

Ueber den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Trioxyd.

Durch Ti- triren gefunden	Das Oleum enthält %										
	SO ₃	SO ₄ H ₂ SO ₃		SO ₃	SO ₄ H ₂ SO ₃		SO ₃	SO ₄ H ₂ SO ₃		SO ₃	SO ₄ H ₂ SO ₃
81·6326	100	0	86·2244	75	25	90·8163	50	50	95·4081	25	75
81·8163	99	1	86·4081	74	26	91·0000	49	51	95·5918	24	76
82·0000	98	2	86·5918	73	27	91·1836	48	52	95·7755	23	77
82·1836	97	3	86·7755	72	28	91·3673	47	53	95·9591	22	78
82·3674	96	4	86·9591	71	29	91·5510	46	54	96·1428	21	79
82·5510	95	5	87·1428	70	30	91·7346	45	55	96·3265	20	80
82·7346	94	6	87·3265	69	31	91·9183	44	56	96·5102	19	81
82·9183	93	7	87·5102	68	32	92·1020	43	57	96·6938	18	82
83·1020	92	8	87·6938	67	33	92·2857	42	58	96·8775	17	83
83·2857	91	9	87·8775	66	34	92·4693	41	59	97·0612	16	84
83·4693	90	10	88·0612	65	35	92·6530	40	60	97·2448	15	85
83·6530	89	11	88·2448	64	36	92·8367	39	61	97·4285	14	86
83·8367	88	12	88·4285	63	37	93·0204	38	62	97·6122	13	87
84·0204	87	13	88·6122	62	38	93·2040	37	63	97·7959	12	88
84·2040	86	14	88·7959	61	39	93·3877	36	64	97·9795	11	89
84·3877	85	15	88·9795	60	40	93·5714	35	65	98·1632	10	90
84·5714	84	16	89·1632	59	41	93·7551	34	66	98·3469	9	91
84·7551	83	17	89·3469	58	42	93·9387	33	67	98·5306	8	92
84·9387	82	18	89·5306	57	43	94·1224	32	68	98·7142	7	93
85·1224	81	19	89·7142	56	44	94·3061	31	69	98·8979	6	94
85·3061	80	20	89·8979	55	45	94·4897	30	70	99·0816	5	95
85·4897	79	21	90·0816	54	46	94·6734	29	71	99·2653	4	96
85·6734	78	22	90·2653	53	47	94·8571	28	72	99·4489	3	97
85·8571	77	23	90·4489	52	48	95·0408	27	73	99·6326	2	98
86·0408	76	24	90·6326	51	49	95·2244	26	74	99·8163	1	99

Schwefelsäure, an der Luft zu rauchen, bis alles SO₃ in Schwefelsäuremonohydrat verwandelt ist. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man wiegt wenigstens 50 g (um die Rechnung abzukürzen am besten 100 g) von dem betreffenden Muster auf einer gewöhnlichen Wage (Empfindlichkeit 0,1 g) in einem langhalsigen, 130—200 ccm fassenden Kolben und lässt destillirtes Wasser aus einer gut ausgezogenen, in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Handbürette langsam tropfenweise zufließen. Da die Reaction immerhin sehr heftig ist, so muss man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der in's Oleum gefallene Tropfen sehr stark und bildet dicke Nebel; nach und nach wird die Reaction ruhiger und die Nebel geringer. Gegen Ende der Reaction muss man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbirt ist. Wenn sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet.

Das Berechnen der Analyse ist sehr einfach: 9 ccm H₂O sättigten 40 SO₃, also 100 ccm H₂O entsprechen 444 SO₃. Hat man beispielsweise 100 g Oleum genommen und 6 ccm Wasser verbraucht, so enthält das

Muster 26,64 Proc. freies SO_2 . Man kann sich leicht eine Tafel herstellen, die gleich den Gehalt an SO_2 angiebt:

Verbrauchte cem		Verbrauchte cem	
Wasser für 100 g Muster.	freies SO_2 .	Wasser für 100 g Muster.	freies SO_2 .
0,1	0,444	1,1	4,882
0,2	0,888	1,2	5,332
0,3	1,333	1,3	5,777
0,4	1,776	1,4	6,221
0,5	2,222	1,5	6,666
0,6	2,664	1,6	7,104
0,7	3,110	1,7	7,544
0,8	3,552	1,8	7,996
0,9	3,996	1,9	8,440
1,0	4,444	2,0	8,888

Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35 Proc. SO_2 enthaltendes Oleum der heftigen Reaction wegen nicht gut direct titirt werden kann. Zweckmässiger verdünnt man das Muster durch Zusatz von Schwefelsäuremonohydrat zuerst auf 30—35 Proc. Natürlich muss das Monohydrat sorgfältig bereitet sein und in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt werden. Nach beschriebener Methode kann auch von Nichtchemikern gearbeitet werden, und empfiehlt sich dieselbe zur Fabrikationscontrole. Bei ein wenig Uebung ist sie schnell auszuführen und bleibt hinsichtlich Genauigkeit nicht hinter der Titration mit Normallauge zurück, besonders dann, wenn das Oleum durch schweflige oder arsenige Säure, Eisensulfat oder andere Körper verunreinigt ist. Ein ganz ähnliches, aber nicht publicirtes Verfahren ist bereits von Wolters, früherem Chemiker in Barmen-Elberfeld, angewandt worden. Derselbe benutzte zuerst Wasser zur Oleumbestimmung, ermittelte aber die gebrauchte Wassermenge durch Wägen, was eine analytische Wage unentbehrlich macht. Auch arbeitete er nur mit etwa 20 g Muster, wodurch sich jeder Fehler vergrösserte. Die beschriebene Modification dürfte auch deshalb praktischer sein, weil man nach ihr die stärksten Oleumsorten bestimmen kann.

Es erübrigt nur noch, einige Beleganalysen anzuführen:

Titration mit Normalnatronlauge.		Titration mit Wasser.	
Direct gefunden.	SO_2 abgerechnet.	Direct gefunden.	SO_2 abgerechnet.
26,8	26,2	26,4	26,1
41,9	41,24	41,0	41,6
10,0	9,5	9,3	9,1
62,5	—	61,9	—

II. Sulfat- und Salzsäure-Fabrikation.

Von

Dr. Böckmann.

A. Salzsoolen und Salinenbetrieb.

Die Salzsoolen werden sowohl am Orte ihrer Gewinnung (Bohrlöcher u. s. w.) als ihrer technischen Verwerthung (Salinen, Ammoniak-sodafabrikation etc.) einer regelmässigen Controle mittelst Aräometer (oder Densimeter) unterworfen. Selbstverständlich hat man (auch im technischen Betriebe) genau auf Normaltemperatur zu achten und sich von der Genauigkeit der angewendeten Aräometer zu überzeugen. (Ueber die Prüfung der Aräometer auf Richtigkeit und über die häufige Fehlerhaftigkeit der im Handel sich findenden (namentlich billigeren) Aräometer siehe S. 177.)

In den Salinen wendet man öfters besondere Aräometer an, die ein directes Ablesen der „Löthigkeit“ oder „Pfundigkeit“ gestatten. Mit „Löthigkeit“ („Procentigkeit“) bezeichnet man die Gewichtstheile Rohsalz, welche in 100 Gewichtstheilen Salzsoole enthalten sind, unter „Pfundigkeit“ versteht man die Pfunde Rohsalz, unter „Wasserpfundigkeit“ die Pfunde Wasser, welche in einem Cubikfuss Soole enthalten sind, während „Grädigkeit“ die Gewichtstheile Wasser angiebt, in welchen je ein Gewichtstheil Rohsalz gelöst ist.

Gesättigte Kochsalzlösung siedet bei $109,4^{\circ}$ und enthält bei dieser Temperatur zwischen 29,4 und 29,5 Proc. Kochsalz.

Ueber die Beziehungen zwischen specifischem Gewicht der Salzlösungen und ihrem Salzgehalt, über Gefrier- und Siedepunkte von Salzlösungen und über die chemische Zusammensetzung von Salzsoolen siehe die Tabellen im 3. Band dieses Werkes.

Schwächere und unreinere Soolen werden durch Gradirwerke u. dgl. von ihren Unreinigkeiten (Eisenoxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfat etc.) zum Theile befreit („Dornenstein“) und dabei gleichzeitig concentrirt, stärkere Soolen werden häufig vor dem Verdampfen in den Salinen durch Zusatz von Kalkmilch gereinigt, wenn sie organische Substanzen oder Magnesiumsulfat in erheblicheren Mengen enthalten. Soolen, welche durch organische Substanzen verunreinigt sind, färben sich bei der Verdampfung

immer stärker gelb, und es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem sich auch das Kochsalz gelb gefärbt ausscheidet und dann zu geringerem Preise verkauft werden muss¹⁾. Soolen mit viel fremden Salzen geben viel Mutterlauge, für welche oft schwierig Verwendung zu finden ist. Soole, welche bei der Behandlung mit Kalkmilch überschüssigen Kalk in Lösung aufgenommen hat, muss vor dem Verdampfen an der Luft stehen gelassen werden zur Abscheidung des Kalkes als Calciumcarbonat, weil das sich sonst beim Verdampfen bildende Kalkhäutchen nicht nur die Verdampfung des Wassers, sondern auch die Bildung von grobkörnigem Salze hindern würde.

Die Soolen, welche in gesättigtem Zustande aus den Bohrlöchern gepumpt werden, geben bei der Verdampfung ohne Weiteres ein genügend reines Salz, während die meisten gradirten Soolen, die viel weniger rein und niemals vollständig gesättigt sind, zuerst eine erhebliche Menge von Schlamm (hauptsächlich Calcium- und Natriumsulfat) und von schmutzig braunem Schaum (organischer Substanz) abscheiden. Um die Verunreinigung des Salzes mit diesen Substanzen zu verhindern, theilt man in dem genannten Falle den Verdampfungsprocess in zwei Operationen: das „Stören“ und „Soggen“. Unter „Stören“ versteht man die Verdampfung der Soole bis zur Sättigung in Siedehitze, wobei der sich ausscheidende Schaum und Schlamm entfernt werden; mit dem Ausdruck „Soggen“ dagegen bezeichnet man die fortgesetzte Verdampfung der gesättigten Soole zur Abscheidung des Kochsalzes.

Von der Art der Verdampfung in den Soggpfannen hängt es ab, in welcher Form sich das Salz ausscheidet.

Bei der Versiedung bildet es ein feines krystallinisches Pulver, bei der Verdunstung dagegen hohle vierseitige Pyramiden mit treppenförmigen Wänden, welche aus einzelnen Würfeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle werden um so grösser, je niedriger die Verdunstungstemperatur, d. h. also je länger gleichzeitig die Verdunstungsdauer ist. Die Verdunstungstemperatur muss desshalb in den einzelnen Soggpfannen mittelst Thermometer²⁾ controlirt und hiernach das Feuer regulirt werden. Das ausgesoggte Kochsalz kommt zunächst auf die an den Pfannen befindlichen Abtropfbühnen und von da entweder in Trockenräume oder direct in's Magazin. Man bezeichnet im technischen Betriebe die einzelnen fein-, mittelgrob- und grobkörnigen fabricirten Kochsalzsorten nach der Stundendauer des Soggens. Bei der Analyse eines Kochsalzes wird der Chemiker zweckmässig stets die äussere Beschaffenheit desselben (ob fein-, mittelfein-, grob-, sehr grob-

¹⁾ Vergl. Schwarzenberg „Producte aus unorganischen Materialien“ (aus Bolley-Birnbaum's Handbuch der chem. Technologie) S. 127.

²⁾ Nach Schwarzenberg (l. c. S. 135) wechselt die Temperatur der Soggpfannen bei Darstellung von grobkörnigem Salz zwischen 60 und 90°.

körnig) angeben, da der Techniker hieraus die Art des Soggens sofort erkennt. Das Salz mit feinstem Korn und kürzester Soggdauer giebt das Tafelsalz, das mittelfeine Salz dient als Küchensalz, das grobkörnige wird mit Vorliebe für technische Zwecke (siehe weiter unten unter „Kochsalz und Steinsalz“), das sehr grobkörnige zum Einpöckeln u. dgl. benutzt.

Zeitweise hat man aus den Pfannen die angereicherte, das ausgefallene Salz nach und nach verunreinigende Mutterlauge abzulassen und den Pfannenstein zu entfernen. Die beim „Stören“ auf dem Pfannenboden sich bildende (neben Kochsalz aus viel Calciumsulfat und in der Regel auch aus Natriumsulfat bestehende) feste, harte Kruste heisst „Hungerstein“, während man mit dem Namen „Pfannenstein“ oder „Salzstein“ die an Kochsalz weit reichere Kruste bezeichnet, welche sich beim Soggen aufbrennt. Wird in derselben Pfanne gestört und gesoggt, so bilden sich abwechselnde Lagen von Hungerstein und von Pfannenstein¹⁾. Ein „Werk“ heisst eine Verdampfungsoperation, vom Einfüllen der Soole in die Pfanne bis zum vollendeten Aussoggen²⁾.

Analyse der Salzsoolen und Mutterlaugen.

Man ermittelt 1. das spezifische Gewicht mit einem Densimeter oder einem Baumé'schen Aräometer (im letzteren Falle unter Benutzung der im 3. Bande angegebenen Reductionstabelle der Grade Baumé auf spezifisches Gewicht).

2. Gesamt-Chor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 ccm Soole werden zu 1000 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm mit der bei Prüfung des Salzes erwähnten Silberlösung titrirt.

3. Schwefelsäure. 50 ccm Soole werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erwärmen allmählich mit heisser Chlorbariumlösung gefällt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit salzsäurehaltigem warmen Wasser decantirt und auf dem Filter selbst ausgewaschen.

4. Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und Magnesia. $\frac{1}{4}$ l Soole wird mit etwas Salpetersäure erwärmt, mit NH_3 gefällt und einige Zeit erwärmt. Der abfiltrirte Niederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst und wieder gefällt, worauf man Eisenoxyd und Thonerde in bekannter Weise ermittelt³⁾.

¹⁾ Analysen von Pfannenstein siehe im 3. Bande dieses Werkes.

²⁾ Ueber alle technischen Details der Fabrikation von Kochsalz siehe Schwarzenberg „Producte aus unorganischen Materialien“. Braunschweig, Vieweg u. Sohn.

³⁾ Wegen des meist sehr geringen Niederschlages wendet man zweckmässig aschenfreie Filter (von Schleicher u. Schüll in Düren) an.

Im Filtrate werden Kalk und Magnesia ganz auf die bei Salz resp. bei Analyse des Kalksteines in diesem Bande angegebene Weise bestimmt. Die Berechnung der Analysenresultate geschieht genau nach den bei der Analyse des Salzes (siehe unten) angegebenen Principien.

5. Doppeltkohlensaure Salze von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia. Man kocht 500 ccm Soole in einem hohen Becherglase oder Erlenmeyer'schen Kolben ziemlich stark ein, setzt von Neuem Wasser hinzu und wiederholt das Kochen und Eindampfen einige Male. Schliesslich setzt man zu der stark eingedampften Flüssigkeit behufs völliger Lösung des ausgeschiedenen Salzes warmes Wasser, filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, löst in Salzsäure, fällt mit (kohlenstofffreiem) Ammoniak, wiederholt event. Lösen und Fällern, filtrirt das Eisenoxydhydrat ab, löst es noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), titrirt nach der Reduction ohne Verdünnung mit Chamäleonlösung (ca. 1 g KMnO_4 im Liter enthaltend) und zieht die für die schwache Rothfärbung der Flüssigkeit allein verbrauchte Menge Chamäleon ab. (Man wird unter diesen Verhältnissen beispielsweise 2—3 ccm Gesamt-Chamäleonverbrauch und etwa 0,4 ccm Chamäleonverbrauch für Rothfärbung der Flüssigkeit bei reineren Soolen haben). Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia in bekannter Weise. Man führt die doppeltkohlensauren Salze in der Analyse als kohlen-saure Salze an und hat selbstverständlich von der sub 4 gefundenen Gesamtmenge Kalk, Magnesia (und Eisenoxyd) den den gefundenen Mengen kohlen-saurer Salze entsprechenden Betrag abzuziehen, ehe man den Rest des Kalkes und der Magnesia als Sulfate resp. Chloride in Rechnung stellt. Der Gehalt an Calciumbicarbonat pflegt in den Salzsoolen ein nicht geringer (etwa 0,2—0,5 g und darüber pro Liter) zu sein, dagegen findet sich doppeltkohlensaure Magnesia in weit geringeren Mengen vor und kann ihre (bei Betriebsanalysen unnöthig aufhaltende) Bestimmung unbedenklich vernachlässigt werden.

6. Der Wassergehalt ergibt sich durch Abzug der Summe der gefundenen festen Bestandtheile von dem Gewichte eines Liters Soole.

Die Resultate werden auf 1 l Soole resp. Mutterlauge (die genau ebenso analysirt wird) umgerechnet.

B. Kochsalz und Steinsalz.

Man verwendet zur Sulfatfabrikation Siedesalz oder Steinsalz, zuweilen auch das bei der Fabrikation des Kalisalpeters (aus Natronsalpeter und Chlorkalium) als Nebenproduct gewonnene Kochsalz.

Es ist nach Lunge¹⁾ nicht gleichgültig, in welcher Form das Kochsalz angewendet wird. Am passendsten für die Sulfatfabrikation ist das

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 34.

Siedesalz und zwar wesentlich das durch Soggen bei einer unter dem Siedepunkte der Soole erhaltene grobkrySTALLisirte, nicht das beim siedenden Verdampfen erhaltene feinkörnige Salz (siehe S. 285). Letzteres wird in England als „Buttersalz“ bezeichnet. Noch weniger geeignet als das letztere zur Sulfatfabrikation ist das Steinsalz. Letzteres darf unter keinen Umständen feingemahlen, sondern nur zu einem grobkörnigen Pulver zermalmte sein. Der Grund davon ist der, dass nur bei einiger Porosität des Salzes sich dasselbe leicht in der Schwefelsäure auflöst; am leichtesten und schnellsten geschieht dies bei dem grobkörnigen Siedesalze, dessen treppenförmige Krystallflächen der Säure eine sehr grosse Oberfläche zum Angriffe und Zwischenräume zum Einsaugen bieten. Im minder günstigen Grade ist dies der Fall bei dem gröblich zermalmten Steinsalz, welches zwar ebenfalls der Säure gestattet, sich zwischen den Körnern des Salzes einzusaugen, aber wegen seiner härteren, so zu sagen glasigen Beschaffenheit sich viel schwieriger und langsamer auflöst. Am schlimmsten steht es mit dem fein gemahlenen Steinsalze oder dem „Buttersalze“ der Salinen. Hier liegen die Theilchen des Salzes so dicht auf einander, dass die Säure sehr schwierig überhaupt zwischen dieselben eindringt, und trotz der in der That grösseren Oberfläche, welche das fein zertheilte Salz darbietet, ist der Angriff der Säure aus obigem Grunde viel langsamer; nur durch sehr fleissiges Umrühren kann man diesem Nachtheil begegnen, und ihn nie ganz überwinden. Das Salz liegt gern todt auf dem Boden der Pfanne, bäckt daselbst zu Krusten zusammen und kann leicht ein Springen der Pfanne hervorrufen. Auch hängt sich das feinkörnige Salz hartnäckig an die Gezähe an und ist schon aus diesem Grunde schwer zu bewältigen.

Ferner ist nach Lunge (l. c.) noch von bedeutender Wichtigkeit die chemische Beschaffenheit des Salzes. Es ist selbstverständlich, dass es sich um so besser zur Sulfatfabrikation eignet, je reiner es ist, und je freier von Gyps (Anhydrit), Chlormagnesium, Eisenoxyd, Thon u. s. w. Auch in dieser Beziehung hat das Siedesalz meist einen bedeutenden Vorzug vor dem Steinsalz, welcher durch seinen grösseren Wassergehalt keineswegs aufgewogen wird, und die englischen Fabriken haben schon aus dem Grunde einen grossen Vorsprung vor den meisten continentalen Fabriken, weil ihnen das schöne, weisse, reine Siedesalz von Cheshire¹⁾ zu einem Preise zu Gebote steht, welcher niedriger ist, als selbst der Preis von Steinsalz an den meisten Orten, ausser gerade in der Nähe der Bergwerke, während sein Werth bedeutend grösser als der des letzteren für Sulfatfabrikation ist. Namentlich ist der Calciumsulfatgehalt des Steinsalzes oft sehr gross (bis 8 Proc.) und dann ungemein störend, weil das

¹⁾ Die Salzsoole von Cheshire ist so rein, dass in den Sogg-Pfannen die Mutterlauge gar nicht entfernt zu werden braucht.

damit gemachte gypshaltige Sulfat schlechte Soda giebt. Das Chlormagnesium und Chlorcalcium binden Schwefelsäure und verursachen Verlust, was jedoch bei dem geringen Gehalt aller Salzarten daran wenig ausmacht. Sehr unangenehm ist ein Eisen- und Thonerdegehalt, selbst bei solchem Sulfat, welches nicht zur Glas-, sondern zur Sodafabrikation benutzt werden soll, deshalb wird z. B. das Steinsalz von Cheshire nie zu Sulfat benutzt. Das Wasser kommt natürlich nicht als Verunreinigung in Betracht, erschwert aber bei grösserem Gehalte die Condensation, und ist dann namentlich auch darum unangenehm, weil das Salz auf dem Lager austrocknet, und man das Verhältniss der Schwefelsäure zu demselben fortwährend neu berechnen muss.

Der Schmelzpunkt des Kochsalzes liegt nach Carnelley¹⁾ bei 772°.

Das Salz des Handels kann als fremde Bestandtheile enthalten: Feuchtigkeit, (an Calciumsulfat etc.) chemisch gebundenes Wasser, Chlormagnesium, Chlorcalcium, die Sulfate von Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium, Chlorkalium, Magnesiumcarbonat, organische Substanz (Bitumen, Bergöl etc.), gasförmige Kohlenwasserstoffe („Knistersalz“), Thon²⁾.

Seltener können (in minimalen Spuren) im Salze vorkommen Bromkalium, Jodkalium, Chlorlithium, welche Stoffe als verhältnissmässig leicht löslich in den Mutterlaugen sich anreichern. (So fand Krauch in der concentrirten Mutterlauge der Saline Werl 3,3754 g KaBr, 0,0137 g KaJ und 8,9833 g LiCl pro Liter.) Borsäure Magnesia ist als Beimengung im Steinsalz zu Stassfurt aufgefunden worden. Zuweilen ist der Gehalt an fremden löslichen Salzen so gross, dass das Steinsalz dadurch zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich wird. Solches Salz kommt z. B. bei Stassfurt vor. Es wird Martinsit genannt und enthält:

Kochsalz	87·35
schwefelsaure Magnesia	8·66
Chlormagnesium	0·84
schwefelsaurer Kalk	0·35
unlöslicher Rückstand (schwefelsaurer Kalk und borsäure Magnesia)	0·30
Wasser und Bitumen	2·50
	100·00

Man glaubt, dass im Martinsit 10 Aeq. Kochsalz mit 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia zu einer bestimmten Verbindung vereinigt sind, die also

¹⁾ J. Chem. Soc. 1878, II, 280.

²⁾ Durch einen derartigen Thongehalt (selten mehr als 0,1 Proc.) nimmt das Salz gewöhnlich eine blaugraue, zuweilen aber auch, je nach der Farbe des Thones, eine gelbe, braune, röthlichbraune oder grünliche Färbung an (Schwarzenberg).

90,73 Proc. Kochsalz und 9,27 Proc. Magnesiumsulfat enthalten würde (Schwarzenberg l. c. S. 153).

Hahn¹⁾ fand in zahlreichen Kochsalzsorten 87,39—99,45 Na Cl; 0,0—0,17 KCl; 0,0—0,56 Ca Cl₂; 0,07—2,06 Mg Cl₂; 0,35—1,33 Ca SO₄; 0,0—0,48 Mg SO₄; 0,0—0,58 K₂ SO₄; 0,0—1,25 Na₂ SO₄; 0,0—0,03 Mg CO₃; 0,60—7,91 H₂ O und Spuren Kieselsäure und organischer Substanz.

Ein grösserer Gehalt an Chlormagnesium (0,2 Proc. genügt schon) giebt dem Salze einen scharfen Salzgeschmack und macht es hygroskopisch. Ebenso wirkt in letzterer Hinsicht ein bedeutender Gehalt an Chlorcalcium.

Wir besprechen nun der Reihe nach die analytische Prüfung von gewöhnlichem Salz, von denaturirtem Salz und vom reinen Chlornatrium (für analytische Zwecke).

I. Gewöhnliches Salz. a) Die Herstellung der Durchschnittsprobe. Von jeder neu angekommenen Sendung nimmt man entweder nach beendigtem Ausladen (aus dem Schiffe oder Wagen) eine Probe im Lagerraume an verschiedenen Stellen der Salzhaufen oder man nimmt während des Ausladens zeitweise kleine Proben, welche jeweils in eine bereitstehende, bedeckt gehaltene Probekiste geworfen werden.

In beiden Fällen wird nach beendigter Probenahme der Inhalt der Kiste auf ein auf dem Fussboden ausgelegtes grosses Stück starken Packpapiere flach ausgebreitet und vorhandene grössere Knollen mit einem grossen porzellanenen Pistill zerdrückt. Alsdann mischt man die ganze Probe tüchtig, indem man zu wiederholten Malen dieselbe zu einem Haufen aufschichtet und dann wieder flach ausbreitet. Schliesslich füllt man etwa 200 g nach vorherigem raschen, feineren Zerreiben in einem Porzellanmörser in eine trockene Stöpselflasche.

b) Qualitativ wird man hin und wieder namentlich auf Kali, sodann etwa noch auf Alkalibromid und -jodid und in Ausnahmefällen (wenn es sich um Küchensalz handelt) auf Metallsalze (Blei, Kupfer, Zinn), die es aus den Geräthen bei der Reinigung aufnehmen kann, prüfen. Diese Metalle weist man auf bekannte Art nach. Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der anderen genannten Stoffe beruht darauf, dass man eine grössere Menge Salz mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wassers auszieht, den filtrirten Auszug auf $\frac{1}{3}$ eindampft, nochmals filtrirt und das Filtrat in zwei Theile theilt. Den einen versetzt man mit Platinchlorid und schüttelt stark (citronengelber Niederschlag bei Anwesenheit von Chlorkalium), den anderen versetzt man Tropfen für Tropfen mit Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform, wobei zuerst das Jod, dann das Brom in Freiheit gesetzt wird. (Siehe auch S. 298 die Krauch'sche Prüfung auf Jod.)

¹⁾ Mitgetheilt in Krauch's „Prüfung der chem. Reagentien“, 2. Aufl., S. 196.

c) Die quantitative Analyse des Salzes besteht bei der regelmässigen Controle des technischen Betriebes gewöhnlich in einem abgekürzten Verfahren. Man bestimmt Wasser, Gesamt-Chlor (ausgedrückt in Chlornatrium) und Schwefelsäure, welche man als Calciumsulfat berechnet. Dazu ermittelt man noch das in Wasser Unlösliche. In periodischen Zwischenräumen werden diese abgekürzten technischen Analysen noch ergänzt durch eine Bestimmung von Kalk und Magnesia, von Eisenoxyd und dem in Salzsäure Unlöslichen, wodurch man zugleich den Gehalt an Sand (und Thon), sowie (durch Differenz annähernd) den kohlen sauren Kalk und die kohlen saure Magnesia findet (siehe unten) und das vorhandene Chlormagnesium, sowie das Natriumsulfat, resp. Chlorcalcium an Hand der Analysenresultate nach dem weiter unten mitgetheilten einfachen, aber für technische Zwecke vollkommen genügenden Princip berechnen kann.

1. Wasser. a) Feuchtigkeit. Nach der Vorschrift von Lunge¹⁾ werden 5 g des Salzes im gut bedeckten Platintiegel (um Verknistern zu verhindern) erst ganz allmählich erhitzt, dann einige Minuten in schwachem Glühen erhalten. Hierdurch wird der Gesamtwassergehalt (Feuchtigkeit und die meist sehr geringe Menge chemisch gebundenes Wasser) bestimmt. Die allgemein eingeführte Methode hat den Nachtheil, dass trotz aller Vorsicht ein geringer Verlust von Salz durch das nicht ganz zu vermeidende Verknistern verursacht wird. Durch Wahl möglichst neuer Platintiegel mit glatten Wänden und gut schliessendem Deckel und durch Stellen des den Tiegel tragenden Statives auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers lässt sich dieser in der Regel bis zu 0,1 Proc. und darüber betragende Verlust zwar sehr reduciren, allein die ganze Methode entbehrt eben doch der absoluten Sicherheit und der raschen, oder ohne directe Beaufsichtigung möglichen Ausführbarkeit. Bei Betriebsanalysen, wo Dutzende von Wasserbestimmungen, darunter solche von noch nicht vollständig getrocknetem Salze der Abtropfbühnen (mit bis zu 15 Proc. Wasser) zu machen sind, fallen diese Umstände entschieden in's Gewicht, und es ist namentlich bei wasserreicherem Salze (über 7—8 Proc. Wasser) die genannte Methode in Folge stärkeren Verknisterns weniger exact.

Ich empfehle desshalb statt dessen folgende Methode, die bei vollkommener Genauigkeit gestattet, eine grössere Reihe Wasserbestimmungen gleichzeitig und ohne Beaufsichtigung während des Trocknens durch einen Gehülfen ausführen zu lassen.

Ein kleiner, vollkommen ausgetrockneter Erlenmeyer-Kolben (Höhe ca. 14—15 cm, Capacität ca. $\frac{1}{4}$ l) wird mit einem aufgesetzten, ebenfalls trockenen Trichter abgewogen. Alsdann führt man etwa 5 g Salz, welches

¹⁾ Lunge's Taschenbuch S. 121.

gerade den Boden des Kolbens bei den angegebenen Dimensionen in dünner Schicht bedecken wird, ein und stellt das genaue Gewicht des Salzes durch abermaliges Wägen des Kolbens mit aufgesetztem Trichter fest. Nun bringt man den Kolben auf ein vorher angezündetes transportables Sandbad auf Vierfuss mit Brennerkranz von den Dimensionen 40×20 cm¹⁾, dessen Sandtemperatur etwa 140—150° betragen wird und das bequem Platz für 8 solcher Erlenmeyer'scher Kolben bietet.

Man nimmt nun die Trichter von den Kolben herunter und stellt sie neben jeden zugehörigen Kolben auf den Tisch. Das Wasser beginnt sich alsbald zu verflüchtigen und vorläufig an der oberen Kolbenwandung festzusetzen. Nach 3—4 Stunden ist alles als Feuchtigkeit vorhandene Wasser aus dem Salze ohne jedes knisternde Geräusch verflüchtigt. Man nimmt nunmehr die Erlenmeyer'schen Kolben nach dem Wiederaufsetzen der zugehörigen Trichter²⁾ der Reihe nach vom Sandbade herunter, lässt sie an freier Luft auf einer dicken Glas- oder Marmorplatte erkalten und wägt sie in dem Maasse wieder, als sie vollkommen erkaltet sind.

β) Chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man nun die Erlenmeyer-Kolben nach Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes direct und vorsichtig (um ein sonst nur zu leicht eintretendes Springen der Kolben zu verhüten) auf einem Drahtnetze und zwar dieses Mal, um Verluste durch Decrepitiren zu vermeiden, mit aufgesetztem Trichter, so entweicht unter ebenso lebhaftem Knistern, als ob überhaupt noch gar keine Entfernung des allergrössten Theiles des Wassers stattgefunden hätte, der kleine Rest des Wassers, welches als in chemischer Bindung (an Calciumsulfat etc.) im Salze vorhanden anzusehen ist. Da dieser Betrag sehr häufig unter 0,1 Proc., selten mehr als $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ Proc. beträgt, so kann man die Ermittlung des „chemisch gebundenen Wassers“ bei technischen Analysen auch unbedenklich fortlassen.

Bekanntlich erklärt man sich ziemlich allgemein die vorhandene Feuchtigkeit im Salze durch die Gegenwart von zwischen den einzelnen Salzkristallschichten eingeschlossener Mutterlauge und giebt dieser Mutterlauge (falls es sich nicht wie bei dem Salze von Wieliczka und dem Abraumsalze von Stassfurt um brennbare Gase, Sumpfgas, Wasserstoff, Kohlenoxyd³⁾ als Ursache handelt) die Schuld für das beim Erhitzen stattfindende

¹⁾ z. B. im Preisverzeichniss von Desaga, Heidelberg, unter No. 1515 zu M. 15,00 per Stück erhältlich.

²⁾ Die aufgestellten Trichter sollen ein Erkaltenlassen des getrockneten Salzes in freier Luft (statt unter dem Exsiccator) gestatten und bei der sub b) beschriebenen Bestimmung des chem. gebundenen Wassers Salzverlust durch Knistern verhüten.

³⁾ Analysen von Reichardt über diese brennbaren Gase in Abraumsalzen siehe im III. Bd. dieses Werkes.

Knistern. Ich glaube, dass diese Ansicht eine unrichtige ist und dass lediglich die erst in relativ höheren Temperaturen stattfindende Austreibung des chemisch gebundenen Wassers als Ursache jener Erscheinung zu betrachten ist.

2. Gesamt-Chlor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe (S. 290) werden im Becherglase in lauwarmem Wasser gelöst, worauf man die Flüssigkeit in einem 1000, resp. 500 ccm-Kolben nach dem Abkühlen auf 15° bis zur Marke verdünnt. 10 ccm (entsprechend 0,1 resp. 0,2 g Salz) werden in einem Kelchglase mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 10 Tropfen einer 10proc. Chromatlösung versetzt und mit einer Silberlösung titirt, die im Liter etwa 5,8 g Silbernitrat enthält. Bei dieser Concentration wird 1 ccm der Silberlösung etwa 0,00199 g Chlornatrium entsprechen und man wird demnach in unserem Beispiele ca. 100, resp. ca. 50 ccm Silberlösung verbrauchen, wenn ein Salz von 99,5 Proc. Gesamt-Chlor, ausgedrückt in Chlornatrium, vorliegt. Man wendet also im ersteren Falle eine in $\frac{1}{10}$ getheilte 100 ccm-, im zweiten Falle eine in $\frac{1}{10}$ getheilte 50 ccm-Bürette an und wird bei Analyse der verschiedensten im Handel sich findenden Salze unter Zugrundelegung der obigen Gewichts- und Maassverhältnisse von dieser Silberlösung etwa 90—100, resp. 45—50 ccm gebrauchen.

In einem besonderen Versuche ermittelt man, wie viel Zehntel-Cubikcentimeter Silberlösung man gebraucht, um 110 ccm¹⁾ destillirtes Wasser, welche mit 10 Tropfen einer 10proc. Chromatlösung versetzt wurden, für sich mit Silberlösung schwach röthlich zu färben. Diese Zahl (etwa 0,2 ccm) zieht man von der bei der Salz-Titration verbrauchten Gesamt-Zahl Cubikcentimeter Silberlösung ab.

Die maassanalytische Bestimmung des Kochsalzes, in dieser Weise ausgeführt, ist entschieden genauer als die gewichtsanalytische.

3. Schwefelsäure. Weitere 10 g werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure²⁾ gelöst. Die Flüssigkeit wird in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben nach dem Abkühlen zur Marke verdünnt und alsdann durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. 250 ccm des Filtrates werden im Becherglase erwärmt und mit heisser Chlorbariumlösung in geringem Ueberschusse allmählich gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird im Becherglase durch Decantiren mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser und auf dem Filter ebenso ausgewaschen.

4. Unlösliches in Wasser und Säure, Kalk und Magnesia. 50 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe werden in lauem Wasser ge-

¹⁾ d. h. dasselbe Volumen, in welchem das Salz titirt wurde.

²⁾ Bei stark thonhaltigem Salze muss man die Digestion mit verdünnter Salzsäure längere Zeit fortsetzen, um sicher allen Gyps zu lösen.

löst. Man filtrirt durch ein Filter, das mit einem gleich schweren zweiten tarirt ist (S. 20). Das Unlösliche spült man ohne Verlust in eine kleine gläserne Reibschale und zerreibt es mit wenig Wasser, um allen Gyps in Lösung zu bekommen. Man decantirt das Wasser in der Reibschale ab und wiederholt das Verreiben noch einige Male. Schliesslich bringt man den Rückstand auf's Filter und trocknet bei 100° , wodurch sich das in Wasser Unlösliche (Thon, Sand, Eisenoxyd¹⁾, kohlensaurer Kalk etc.) ergibt. Man löst dasselbe nun auf dem Filter in warmer verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titirt nach Reduction mit Zink mit Chamäleonlösung (etwa 1 g KMnO_4 pro Liter enthaltend) das Eisenoxyd. Die directe Titration der salzsauren, nach der Reduction mit Mangansulfat (20 ccm einer 20proc. Lösung) versetzten Lösung giebt wegen Unsicherheit der Endreaction weniger gute Resultate. Der in Salzsäure unlösliche, mit Wasser nachgewaschene Filtrerrückstand wird bei 100° abermals getrocknet, wodurch sich der Gehalt an Sand und Thon ergibt. Addirt man zu diesen beiden Bestandtheilen das Eisenoxyd und zieht die Summe von dem in Wasser Unlöslichen ab, so wird man die Differenz in der Regel als kohlensauren Kalk (und kohlensaure Magnesia) verrechnen können.

Im Filtrate des in Wasser Unlöslichen wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak Kalk und Magnesia auf bekannte Weise bestimmt.

Alle Magnesia wird als Chlormagnesium berechnet und die äquivalente Menge Chlornatrium vom „Gesammt-Chlornatrium“ abgezogen, wodurch sich der wirkliche Gehalt an Chlornatrium ergibt. Wurde mehr Schwefelsäure gefunden, als dem gefundenen Gehalt an löslichem Kalk entspricht, so wird ihr Ueberschuss als Natriumsulfat in Rechnung gesetzt. Im umgekehrten Falle ist der Rest von Kalk an Chlor zu binden und die dem Chlorcalcium äquivalente Menge Chlornatrium von dem gefundenen Chlornatriumgehalte des Salzes gleichfalls abzuziehen.

II. Denaturirtes Salz. Nach dem neuen für das deutsche Zollvereins-Gebiet gültigen Gesetze vom Jahre 1888 schreiben die Ausführungsbestimmungen über die Erhebung einer Abgabe von Salz folgende Denaturierungsmittel vor:

1. für Viehsalz. Die häufigste Denaturirung für Viehsalzlecksteine (Kugeln aus denaturirtem Secunda-Salz und Lehm) ist ein Gemenge von Eisenoxyd und Wermuthpulver und zwar ist Vorschrift a) für Siedesalz: $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd und $\frac{1}{4}$ Proc. Wermuthpulver; b) für Steinsalz: $\frac{3}{8}$ Proc. Eisenoxyd und $\frac{1}{4}$ Proc. Wermuthpulver.

Statt Wermuth ist auch Holzkohle gestattet und zwar a) für Siede-

¹⁾ Die Untersuchung von mit Eisenoxyd denaturirtem Salze siehe weiter unten unter II.

salz: $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd und $\frac{1}{4}$ Proc. Holzkohlenpulver; b) für Steinsalz: $\frac{3}{8}$ Proc. Eisenoxyd und $\frac{1}{4}$ Proc. Holzkohlenpulver.

2. für Düngesalz: 1 Proc. Russ.

3. für gewerbliche Zwecke. Von der Denaturirung des zur Sulfat- und Ammoniaksodafabrikation steuerfrei zu verwendenden Salzes kann abgesehen werden, wenn diese Verwendung unter ständiger steuerlicher Controle erfolgt.

Sofern das Bestellsalz für zuverlässige Gewerbtreibende auf den Salzwerken denaturirt wird und ein anderes Denaturierungsmittel als Schwefelsäure für das betreffende Gewerbe nicht zulässig ist, ist Denaturirung mit 2 Proc. Schwefelsäure (1 Th. Säure von 66° B. mit 3—4 Th. Wasser verdünnt) oder auch nur mit 1 Proc. Schwefelsäure (1 Th. Säure von 66° B. mit 1 Th. Wasser) gestattet.

Weitere fünf Denaturierungsmittel werden ebenfalls häufiger für Gewerbesalz verwendet: $\frac{1}{4}$ Proc. Petroleum (namentlich für Gerbereien), 4 Proc. Eisenvitriol, 1 Proc. Seifenpulver (nach vorheriger Prüfung der Reinheit des Seifenpulvers; siehe weiter unten). Diese beiden letztgenannten Denaturierungsmittel pflegen für das in Bierbrauereien zum Eismachen verwendete Salz angewendet zu werden; 1 Proc. Kienruss (für Glas- und Porzellanfabriken) und $\frac{1}{4}$ Proc. Kienöl (für Gerbereien).

Ausserdem existiren noch eine ganze Zahl weniger oft zur Anwendung gelangender, gesetzlich gestatteter Denaturierungsmittel, z. B. 2 Proc. rauchende Salzsäure, $1\frac{1}{2}$ Proc. Zinnchlorür, $\frac{1}{2}$ Proc. Mineralöl (Braunkohlenöl), $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd mit 0,05 Proc. Thieröl, 2 Proc. Pinksalz (Ammoniumzinnchlorid), 6 Proc. Alaun mit $\frac{1}{8}$ Proc. Kienöl, 4 Proc. Kupfervitriol, 5 Proc. Palmöl oder Kokosöl oder Thran, 2 Proc. feines Holzkohlen-, Torf-, Braunkohlen- oder Steinkohlenmehl, $\frac{3}{4}$ Proc. Mennige, 1 Proc. Braunstein, 1 Proc. Smalte, endlich eine Mischung von $\frac{1}{2}$ Proc. Thran und $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd oder von $\frac{1}{2}$ Proc. Thran und $\frac{1}{4}$ Proc. Kienruss für Siedesalz und von $\frac{1}{2}$ Proc. Thran und $\frac{3}{8}$ Proc. Eisenoxyd oder von $\frac{1}{2}$ Proc. Thran und $\frac{3}{8}$ Proc. Kienruss für Steinsalz.

Die oben erwähnte Prüfung des Seifenpulvers auf Reinheit erfolgt nach amtlicher Vorschrift auf nachstehende Weise: Man stellt zunächst eine Probeflüssigkeit her, welche aus gleichen Raumtheilen 85 proc. Alkohols und concentrirter Essigsäure durch Mischen erhalten wird. Von dem zu untersuchenden Seifenpulver, das vor der Untersuchung etwa 8 Tage lang der Luft auszusetzen ist, bringt man in ein Reagirglas ungefähr 1 g, giesst von der Probeflüssigkeit 10—15 ccm darauf und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Kochen. Reines Seifenpulver giebt hierbei eine fast klare Lösung; fremde der Seife beigemischten Bestandtheile setzen sich zu Boden. Man lässt die Flüssigkeit sich vollkommen absetzen, giesst sodann vom Bodensatz ab und fügt zu der abgegossenen Flüssigkeit das gleiche oder

doppelte Volumen Wasser. Bei sogen. mineralischem Seifenpulver, Talk etc. tritt in diesem Falle das Abscheiden von Fettsäuren an der Oberfläche als ölige Masse nicht ein. Reines Seifenpulver ist immer etwas gelblich gefärbt und besitzt schwach laugenhaft-fettigen Geschmack und schwachen Seifengeruch, während die mineralischen Fälschungsmittel farb-, geschmack- und geruchlos sind. Eine Beimischung von Soda, Kreide, Magnesia zum Seifenpulver, welche in der alkoholisch-essigsäuren Probeflüssigkeit sich ebenfalls lösen, verrathen sich durch das stärkere Aufbrausen beim Lösen (eine ganz schwache Kohlensäureentwicklung zeigt auch reines Seifenpulver).

Eine qualitative Prüfung auf diese Denaturierungsmittel wird selten nothwendig sein. Denn es wird sich bei der ohnehin nicht häufigen Analyse von denaturirtem Salz fast stets um die Frage handeln, ob der gesetzlichen Vorschrift hinsichtlich des Procentsatzes des Denaturierungsmittels genügt oder vielmehr eine Abweichung nach der negativen oder positiven Seite zu constatiren ist. Man wird also fast stets auch wissen, um welche in ihrer Menge zu bestimmende Denaturierungsmittel es sich handelt. Zudem verrathen sich die häufiger angewendeten Denaturierungsmittel leicht durch rein äussere Prüfung des Salzes. So ist die gewöhnlich angewendete Denaturirung des Viehsalzes mit Eisenoxyd und Wermuthpulver sowohl durch die rothe Färbung des Salzes, als durch den charakteristischen, aromatischen Geruch des Wermuthpulvers ohne Weiteres erkennbar. Russ und Kienruss verrathen sich durch die graue, Eisenvitriol durch die grünliche Färbung des Salzes, Kienöl, Petroleum und andere Mittel durch den eigenthümlichen Geruch oder durch die öligen, kleinen sichtbaren Tropfen, wenn man das in der Probeflasche aufbewahrte Salz einige Zeit stehen lässt.

Die quantitative Prüfung auf richtigen Procentzusatz des oder der betr. Denaturierungsmittel erfolgt nach bekannten analytischen Principien, die in den verschiedenen Abschnitten dieses Werkes besprochen sind. Hier sollen deshalb nur einige allgemeine Fingerzeige für eine derartige Prüfung gegeben werden. Man löst 50 g des zu prüfenden Salzes in Wasser auf, filtrirt und bestimmt (nach S. 293) das in Wasser Unlösliche. Letzteres kann ausser den (auf S. 294 besprochenen) gewöhnlichen Verunreinigungen des Salzes enthalten: von anorganischen Denaturierungssubstanzen Eisenoxyd (Mennige, Braunstein, Smalte), von organischen Holzkohle, Russ (Braunkohlen-, Steinkohlen-, Torfpulver) und Wermuthpulver. Durch Veraschen des in Wasser Unlöslichen ergiebt sich die Menge der organischen Denaturierungsstoffe. In dem veraschten Rückstand bestimmt man das Eisenoxyd durch Ausziehen mit warmer Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure (1 : 4) und Titriren eines aliquoten Theiles nach der Reduction mit Chamäleonlösung (ca. 1 g KMnO_4 im Liter enthaltend).

Die wässrige Lösung kann gelöst enthalten: Schwefelsäure, Salzsäure (Prüfung mit Lackmuspapier!), Metallsalze (Eisenvitriol, Alaun, seltener Kupfervitriol, Zinnchlorür, Ammoniumzinnchlorid) und in der wässrigen Lösung in Form öligler Tropfen vertheilt resp. als ölige Schicht auf der wässrigen Flüssigkeit können vorhanden sein die verschiedenen organischen Kohlenwasserstoffe und Oele. Schwefelsäure, Salzsäure und Metallsalze bestimmt man nach bekannten Methoden. Hier sei nur die etwas häufiger vorkommende quantitative Ermittlung des Eisenvitriolzusatzes zum Salze besprochen. Man löst 20 g des mit Eisenvitriol denaturirten Salzes im 500 ccm-Kolben unter Luftabschluss, füllt zur Marke auf, lässt unter Luftabschluss event. kurze Zeit absitzen, pipettirt 100 ccm der Lösung (= 4 g Salz) heraus und titrirt mit einer Chamäleonlösung, welche 1 g KMnO_4 im Liter enthält. Da diese zum Versuch genommenen 4 g Salz mit 4 Proc. Eisenvitriol (= 0,16 g Eisenvitriol, enthaltend rund 0,032 g Eisen) denaturirt sein sollen und 1 ccm obiger Chamäleonlösung rund ca. 0,0017 g Eisen entspricht, so wird man etwa 18 ccm derselben verbrauchen, falls der Eisenvitriolzusatz der normale ist. Indessen darf hier wie bei allen diesen Denaturirungszusätzen selbstverständlich keine vollkommen homogene Mischung des Salzes mit dem Denaturirungsmittel vorausgesetzt werden.

Den Procentzusatz von Petroleum etc. ermittelt man durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel und Verdampfen derselben.

III. Reines Chlornatrium für analytische Zwecke. Die Handelsorten desselben sind nach Krauch: Natr. chlorat. chem. pur., Natr. chlorat. puriss., Natr. chlorat. puriss. exsicc., Natr. chlorat. puriss. fus. Das Natr. chlorat. chem. pur. ist absolut rein, die verschiedenen Sorten Natr. chlorat. „puriss.“ genügen häufig (aber nicht immer, was bei Titerstellung von Silberlösungen wohl zu beachten ist!) für analytische Zwecke. Diese Präparate enthalten nach Krauch¹⁾ gewöhnlich geringe Spuren von schwefelsauren Salzen, Kalk oder Magnesia. Kubel²⁾ fand Natr. chlorat. pur. des Handels magnesiumchlorid- und ammoniumchloridhaltig. Spuren von in Wasser Unlöslichem konnte Ref. zuweilen in Natr. chlorat. puriss. constatiren.

Im Nachfolgenden theilen wir unverkürzt die Krauch'schen Prüfungsvorschriften (l. c.) für Natr. chlorat. chem. pur. mit.

Klar löslich und frei von Schwefelsäure: 3 g geben mit 20 ccm Wasser eine klare und neutrale Lösung; dieselbe wird auf 80 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbarium versetzt; nach mehrstündigem Stehen zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

Prüfung auf alkalische Erden und schwere Metalle: 3 g

1) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 196.

2) Arch. Pharm. 1888, 440.

werden in 50 ccm Wasser gelöst und, nachdem die Lösung zum Kochen erhitzt wurde, oxalsaures Ammon, kohlsaures Natrium und Schwefelammon zugegeben, wodurch keine Trübung entsteht.

Jod: 20 ccm der wässrigen Lösung des Salzes (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben.

Kalium: Die concentrirte Lösung des Salzes darf nach Zusatz von Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung zeigen.

C. Schwefelsäure.

Prüfung derselben siehe S. 255. Man wendet ungereinigte Kammer- säure oder eine Säure an, welche im Glover-Thurm oder in den auf den Pyritöfen befindlichen Pfannen concentrirt worden ist. Nöthigenfalls ver- mischt man mit Kammersäure, um die geeignete Grädigkeit (59—60° B., jedenfalls aber nicht unter 55°) zu erhalten. — Wendet man das fabricirte Sulfat zur Glasfabrikation an, so ist ein Eisengehalt der Schwefelsäure schädlich.

D. Sulfat.

Das aus den Sulfatöfen kommende, warm meist hellgelb gefärbte Sulfat wird in einer mit Steinplatten belegten Halle zur Abkühlung in langen Reihen ausgebreitet. Man nimmt nun hiervon je einmal des Abends und Morgens mittelst einer Schaufel Proben aus verschiedenen Stellen der verschiedenen Reihen jedes Ofens und schöpft dieselben in die zugehörige Probekiste. Von der genommenen Probe wird ein entsprechender Theil in einer kaffeemühlähnlichen Zerkleinerungsmaschine gemahlen.

Den Sodafabrikanten interessirt in der Regel nur der Gehalt an „freier Säure“ (SO_3 , HCl , NaHSO_4 und sauerreagirende Eisen- und Thonerdesalze) und an unzersetztem Kochsalz. Eine vollständige Analyse wird nur bei einem Einkaufs- oder Verkaufs-Sulfat vorgenommen.

1. Die tägliche Prüfung auf freie Säure (ausgedrückt als SO_3) und auf Kochsalz. Man löst 20 g Sulfat zu 250 ccm und pipettirt zweimal je 50 ccm in zwei Bechergläser. In das erste Glas fügt man etwas Methylorange oder Lackmustinctur und ermittelt durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge die freie Säure¹⁾. Zu der Flüssigkeit im zweiten Glase setzt man die soeben verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Natron-

¹⁾ Will man den Einfluss der sauren Eisen- und Thonerdesalze vermeiden und nur den Gehalt an freier Säure und Bisulfat wissen, so titirt man ohne Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatron bis die Flüssigkeit gerade schwach, aber deutlich gelb gefärbt erscheint.

lauge und ein wenig Chromatlösung zu und erfährt mit Silberlösung (z. B. einer solchen, welche circa 5 g im Liter enthält) den Gehalt an unzersetztem Salz.

2. Die vollständige Analyse des Sulfates nimmt man folgendermassen vor.

a) Feuchtigkeit. 5—10 g werden bei 70—75° im Trockenschrank 4 Stunden lang erhitzt.

b) Unlösliches in Wasser. 50 g werden in lauwarmem Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wird durch ein Filter filtrirt, welches mit einem genau gleich schweren zweiten Filter tarirt ist¹⁾. Das vollkommen ausgewaschene Filter sammt Tarirfilter wird im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

c) Die übrigen Bestandtheile. (Die Sulfate von Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Natrium, freie Säure und Chlornatrium.) Weitere 50 g werden mit lauwarmem Wasser zu 1000 ccm gelöst und die auf 15° abgekühlte Flüssigkeit durch ein trockenes, grösseres Faltenfilter filtrirt.

a) Die Sulfate von Eisen ($\text{Fe}_2\text{3SO}_4$) und Aluminium, Calcium und Magnesium. 250 ccm des Filtrates werden mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt und mit Ammoniak gefällt. Die Fällung des Niederschlages muss wiederholt werden. Das Eisen wird im gewogenen Niederschlage titrimetrisch nach S. 294 bestimmt.

Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia auf bekannte Weise.

β) Die freie Säure (berechnet als SO_3) wird in 50 ccm Filtrat am besten ohne Anwendung eines Indicators (also mit Ausschliessung der sauren Eisen- und Thonerdesalze) bestimmt, indem man das Becherglas auf ein weisses Blatt Papier stellt und die $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge tropfenweise hinzufliessen lässt, bis deutliche, schwache Gelbfärbung eingetreten ist.

γ) Unzersetztes Kochsalz. Weitere 50 ccm des Filtrates werden mit der gleichen Menge Natronlösung, wie sub β gebraucht, neutralisirt und alsdann mit Silberlösung titirt.

δ) Das Natriumsulfat wird am einfachsten aus der Differenz bestimmt.

Zur directen Bestimmung desselben verfahren Isbert und

¹⁾ Man muss bei der Bestimmung des Unlöslichen, wie bei den sub c) folgenden Bestimmungen der übrigen Bestandtheile, die wässrige Lösung, namentlich wenn sie gelb gefärbt ist, sofort filtriren, da sich sonst oft noch Eisenoxyd während des Filtrirens ausscheiden kann. Bei solchen gelb gefärbten Sulfatlösungen ist auch die sub c) β empfohlene Ermittlung der freien Säure ohne Indicator nicht zugänglich und hat man alsdann mit etwas Methylorange (zweckmässig unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von Lackmuspapier) zu titiren.

Venator¹⁾ wie folgt. Etwa 2 g der Probe werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst; mit etwas Ammoniak und hierauf kohlen-saurem Ammoniak wird Eisenoxyd und Thonerde, Calcium- und Magnesiumcarbonat ausgefällt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt, in eine Platinschale abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das neben dem Sulfat die freie Säure und das Kochsalz enthaltende, circa 100 ccm betragende Filtrat wird unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak oder Schwefelsäure (zur sicheren Ueberführung des Chlornatriums in Natriumsulfat) auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand schwach ge-
glüht bis zum vollständigen Verjagen der Ammonsalze und dann gewogen. Von der hierbei gefundenen Gesamtmenge Na_2SO_4 muss man das dem Natriumchlorid entsprechende Sulfat abziehen.

Die Verf. geben folgende Beleganalysen an, wobei I Sulfat per Differenz, II Sulfat nach Isbert und Venator direct bestimmt, bezeichnet.

I.	II.
96·56	96·51
97·20	97·10
95·91	95·90
97·70	97·65
96·43	96·60
96·12	96·30

Bei Betriebsanalysen wird man der Einfachheit halber die Ermittlung des Natriumsulfates per Differenz in der Regel vorziehen.

E. Salzsäure.

1. Stärke der Säure. Dieselbe wird mit dem Aräometer oder Densimeter ermittelt. Der Gebrauch des Twaddell'schen Aräometers hat bei Prüfung von Salzsäure den praktischen Vortheil, dass die Grade Twaddell bei den Säuren gewöhnlicher Concentration ziemlich mit dem Procentgehalt an HCl zusammenfallen. Die auf S. 301 folgende neue Tabelle von Lunge²⁾ und Marchlewski giebt für die gefundenen specifischen Gewichte (reiner Salzsäure!) die entsprechenden Grade Beaumé und Twaddell (2 Grade Twaddell = 1 Densimetergrad von Fleischer), die Procente HCl, 18, 19, 20, 21 und 22grad. Säure, sowie die im Liter Säure enthaltenen Gewichte HCl und der ebengenannten Säuren (von 18 bis 22° B.) an.

Zur Bestimmung der Volumgewichte der Salzsäuren verschiedener Concentration, wie sie für die Aufstellung dieser Tabelle nothwendig war,

¹⁾ Z. angew. Ch. 1889, 66.

²⁾ Z. angew. Ch. 1891, 135.

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration
nach Lunge und Marchlewski.

Volum- Gew. bei 15° 40 (luftl. R.)	Grad Beaumé	Grad T waddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proc. HCl	Proc. 18 grad Säure	Proc. 19 grad. Säure	Proc. 20 grad. Säure	Proc. 21 grad. Säure	Proc. 22 grad. Säure	H Cl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1·000	0·0	0·0	0·16	0·57	0·53	0·49	0·47	0·45	0·0016	0·0057	0·0053	0·0049	0·0047	0·0045
1·005	0·7	1	1·15	4·08	3·84	3·58	3·42	3·25	0·012	0·041	0·039	0·036	0·034	0·033
1·010	1·4	2	2·14	7·60	7·14	6·66	6·36	6·04	0·022	0·077	0·072	0·067	0·064	0·061
1·015	2·1	3	3·12	11·08	10·41	9·71	9·27	8·81	0·032	0·113	0·106	0·099	0·094	0·089
1·020	2·7	4	4·13	14·67	13·79	12·86	12·27	11·67	0·042	0·150	0·141	0·131	0·125	0·119
1·025	3·4	5	5·15	18·30	17·19	16·04	15·30	14·55	0·053	0·188	0·176	0·164	0·157	0·149
1·030	4·1	6	6·15	21·85	20·53	19·16	18·27	17·38	0·064	0·225	0·212	0·197	0·188	0·179
1·035	4·7	7	7·15	25·40	23·87	22·27	21·25	20·20	0·074	0·263	0·247	0·231	0·220	0·209
1·040	5·4	8	8·16	28·99	27·24	25·42	24·25	23·06	0·085	0·302	0·283	0·264	0·252	0·240
1·045	6·0	9	9·16	32·55	30·58	28·53	27·22	25·88	0·096	0·340	0·320	0·298	0·284	0·270
1·050	6·7	10	10·17	36·14	33·95	31·68	30·22	28·74	0·107	0·380	0·357	0·333	0·317	0·302
1·055	7·4	11	11·18	39·73	37·33	34·82	33·22	31·59	0·118	0·419	0·394	0·367	0·351	0·333
1·060	8·0	12	12·19	43·32	40·70	37·97	36·23	34·44	0·129	0·459	0·431	0·403	0·384	0·365
1·065	8·7	13	13·19	46·87	44·04	41·09	39·20	37·27	0·141	0·499	0·469	0·438	0·418	0·397
1·070	9·4	14	14·17	50·35	47·31	44·14	42·11	40·04	0·152	0·539	0·506	0·472	0·451	0·428
1·075	10·0	15	15·16	53·87	50·62	47·22	45·05	42·84	0·163	0·579	0·544	0·508	0·484	0·460
1·080	10·6	16	16·15	57·39	53·92	50·31	47·99	45·63	0·174	0·620	0·582	0·543	0·518	0·493
1·085	11·2	17	17·13	60·87	57·19	53·36	50·90	48·40	0·186	0·660	0·621	0·579	0·552	0·523
1·090	11·9	18	18·11	64·35	60·47	56·41	53·82	51·17	0·197	0·701	0·659	0·615	0·587	0·558
1·095	12·4	19	19·06	67·73	63·64	59·37	56·64	53·86	0·209	0·742	0·697	0·650	0·620	0·590
1·100	13·0	20	20·01	71·11	66·81	62·33	59·46	56·54	0·220	0·782	0·735	0·686	0·654	0·622
1·105	13·6	21	20·97	74·52	70·01	65·32	62·32	59·26	0·232	0·823	0·774	0·722	0·689	0·655
1·110	14·2	22	21·92	77·89	73·19	68·28	65·14	61·94	0·243	0·865	0·812	0·758	0·723	0·687
1·115	14·9	23	22·86	81·23	76·32	71·21	67·93	64·60	0·255	0·906	0·851	0·794	0·757	0·719
1·120	15·4	24	23·82	84·64	79·53	74·20	70·79	67·31	0·267	0·948	0·891	0·831	0·793	0·754
1·125	16·0	25	24·78	88·06	82·74	77·19	73·64	70·02	0·278	0·991	0·931	0·868	0·828	0·788
1·130	16·5	26	25·75	91·50	85·97	80·21	76·52	72·76	0·291	1·034	0·972	0·906	0·865	0·822
1·135	17·1	27	26·70	94·88	89·15	83·18	79·34	75·45	0·303	1·077	1·011	0·944	0·901	0·856
1·140	17·7	28	27·66	98·29	92·35	86·17	82·20	78·16	0·315	1·121	1·053	0·982	0·937	0·891
1·1425	18·0		28·14	100·00	93·95	87·66	83·62	79·51	0·322	1·143	1·073	1·002	0·955	0·908
1·145	18·3	29	28·61	101·67	95·52	89·13	85·02	80·84	0·328	1·164	1·094	1·021	0·973	0·926
1·150	18·8	30	29·57	105·08	98·73	92·11	87·87	83·55	0·340	1·208	1·135	1·059	1·011	0·961
1·152	19·0		29·95	106·43	100·00	93·30	89·01	84·63	0·345	1·226	1·152	1·075	1·025	0·975
1·155	19·3	31	30·55	108·58	102·00	95·17	90·79	86·32	0·353	1·254	1·178	1·099	1·049	0·997
1·160	19·8	32	31·52	112·01	105·24	98·19	93·67	89·07	0·366	1·299	1·221	1·139	1·087	1·033
1·163	20·0		32·10	114·07	107·17	100·00	95·39	90·70	0·373	1·326	1·246	1·163	1·109	1·054
1·165	20·3	33	32·49	115·46	108·48	101·21	96·55	91·81	0·379	1·345	1·264	1·179	1·125	1·070
1·170	20·9	34	33·46	118·91	111·71	104·24	99·43	94·55	0·392	1·391	1·307	1·220	1·163	1·106
1·171	21·0		33·65	119·58	112·35	104·82	100·00	95·09	0·394	1·400	1·316	1·227	1·171	1·113
1·175	21·4	35	34·42	122·32	114·92	107·22	102·28	97·26	0·404	1·437	1·350	1·260	1·202	1·143
1·180	22·0	36	35·39	125·76	118·16	110·24	105·17	100·00	0·418	1·484	1·394	1·301	1·241	1·180
1·185	22·5	37	36·31	129·03	121·23	113·11	107·90	102·60	0·430	1·529	1·437	1·340	1·279	1·216
1·190	23·0	38	37·23	132·30	124·30	115·98	110·63	105·20	0·443	1·574	1·479	1·380	1·317	1·252
1·195	23·5	39	38·16	135·61	127·41	118·87	113·40	107·83	0·456	1·621	1·523	1·421	1·355	1·289
1·200	24·0	40	39·11	138·98	130·58	121·84	116·22	110·51	0·469	1·667	1·567	1·462	1·395	1·326

verfuhren Lunge und Marchlewski im Allgemeinen gerade so, wie Lunge und Isler bei den analogen Bestimmungen für Schwefelsäure (S. 259). Die Abwägung der Salzsäuren geschah meist in Winkler'schen Hahnpipetten; für die concentrirtesten, stark rauchenden Säuren wurde sie in zugeschmolzenen Glaskügelchen vorgenommen. Die erreichte Genauigkeit in den Volumgewichtsbestimmungen betrug mindestens $\pm 0,0001$. Die Volumgewichte sind mittelst der Formel von Kohlrausch auf Wasser von 4° und den leeren Raum reducirt. Die Analyse der Säure geschah durch Titiren mit einer etwa $\frac{1}{5}$ -Natronlauge, welche auf etwa $\frac{1}{5}$ -Salzsäure gestellt war, deren Titer theils durch Natriumcarbonat, theils durch Bestimmung des Chlorsilbers ermittelt wurde. Die grössten Abweichungen im gefundenen Procentgehalt bei diesen Titrationen mit $\frac{1}{5}$ -Natronlauge betragen für die concentrirtesten Salzsäuren $\pm 0,04$ Proc.

Bekanntlich hält es im technischen Betriebe auf, wenn man die sehr häufigen Beobachtungen mit dem Aräometer in Ermangelung eines leicht anwendbaren Reductionsfactors genau bei der Normaltemperatur (15°) anzustellen hat. Lunge und Marchlewski (l. c.) haben deshalb eine kleine Tabelle aufgestellt, mittelst welcher man bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° (jedenfalls auch noch etwas über und unter diesen Grenzen) die gefundenen Volumgewichte auf 15° zurückführen kann, indem die in dieser Tabelle angeführten Grössen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden.

Spec. Gew.	1·000—1·040	:	$\pm 0\cdot0002$
-	1·041—1·085	:	0·0003
-	1·086—1·120	:	0·0004
-	1·121—1·155	:	0·0005
-	1·156—1·200	:	0·0006

Diese Zahlen sind genauer als die in Lunge's „Taschenbuch f. Sodafabrikation“ S. 124 und 125 gegebenen, welche hauptsächlich die Correction für erheblich von 15° abweichende Temperaturen bezwecken und für den praktischen Gebrauch der Fabriken auch vollkommen ausreichen.

M. Liebig¹⁾ bringt für jeden Grad über oder unter 15° bei Ermittlung der Stärke der Salzsäure mittelst Beaumé-Spindeln folgende Correction an:

für Salzsäure von	0— 4° Bé.	$\pm 0\cdot07^{\circ}$ Bé.
-	4—18 -	0·06 -
-	18—20 -	0·05 -

Kremers²⁾ hat eine Tabelle über Veränderung des Volumgewichtes der Salzsäure durch Temperaturänderungen von 0° — 100° (Normaltemperatur $19,5^{\circ}$) mitgetheilt.

¹⁾ Post, „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl. I, S. 768.

²⁾ Pogg. Annal. **108**, 115.

Die aus den Thürmen, Trögen oder Bombonnes abfliessende Säure muss für den Verkauf im Sommer 19—20° Bé., im Winter 21—22° Bé. zeigen; für den eigenen Verbrauch (Chlorfabrikation) genügt auch schon eine Säure von 15—18° Bé.

2. Aufgaben und Prüfungen des Betriebes. Die beiden Hauptaufgaben des Betriebes sind: Erzeugung einer möglichst starken Säure und möglichst vollständige Condensation. Bei der gewöhnlichen Darstellung des Sulfates¹⁾ in den Sulfatmuffelöfen hat man bekanntlich zwei Phasen zu unterscheiden, die durch die nachfolgenden chemischen Gleichungen bezeichnet werden:



Der erste Process erfolgt in der mässig erwärmten Schale (Pfanne) des Ofens, worauf man das gebildete Bisulfat nach Hebung eines Schiebers in die Muffel hinüberdrückt und dort calcinirt. In England hat man auch mechanische Sulfatöfen (Mactear's rotirender Ofen) im Betriebe. Das bei der Fabrikation der Salpetersäure abfallende Bisulfat wird, gemischt mit dem Pfannen-Bisulfat der Sulfatöfen, in der Muffel der letzteren zersetzt.

Früher liess man durch bis 150 m hohe Schornsteine das bei der Sulfatfabrikation entbundene Salzsäuregas zum grossen Theil in die Luft entweichen, da man die Salzsäure meist nur als lästiges Nebenproduct betrachtete, das man auch bei vorgenommener Condensation vielfach wegfließen liess. Heute, wo bei den Leblanc-Sodafabriken die Soda thatsächlich das Nebenproduct, die Salzsäure neben Schwefelsäure das Hauptproduct ist, das allein noch diese dem Untergange geweihte Industrie lebensfähig erhält, liegen selbstverständlich die Verhältnisse total anders!

In England sind die Sodafabriken schon seit 30 Jahren durch die Alkaliakte gezwungen, ihre Salzsäure bis höchstens 5% zu condensiren.

Das Pfannengas soll in einem guten Betriebe bis auf $\frac{1}{2}$ oder 1 Proc. und zwar als starke Säure gewonnen werden. Die Condensations-Vorrichtungen können in den Einzelheiten vielfach variiren; das Princip einer guten Anlage besteht darin, dass man das relativ kühlere und reichere Pfannengas (das gut $\frac{2}{3}$ der ganzen Salzsäure-Production beträgt) getrennt von dem heisseren und unreineren (namentlich auch schwefelsäurehaltigen) Ofengase zunächst in längeren Rohrleitungen und hierauf in Sandsteinthürmchen abkühlt und in letzteren wäscht (Befreiung von Flugstaub und dem grösseren Theile der Schwefelsäure). Alsdann werden die Gase (und zwar wieder Pfannen- und Ofengase getrennt von einander) durch Sand-

¹⁾ Bekanntlich wird in verschiedenen englischen Fabriken Sulfat auch nach Hargreaves durch Einleiten von feuchtem, lufthaltigem Röstgas in auf 500° erhitztes, in einer Cylinderbatterie in Klümpchenform befindliches Salz dargestellt.

steintröge (wie namentlich in England) oder durch Bombonnes (Tourrils) geleitet. Letztere sind ca. 1 m hohe, mit einander in Verbindung stehende, Wasser enthaltende Flaschen von säurefestem Thon, in welchem das Wasser, aus einem Bombonne in den anderen übertretend, dem Gasstrome entgegenfließt. Man rechnet nach Lunge¹⁾ für eine gewöhnliche (kleine) Pfanne (mit 1000—1500 kg tägliche Salzverarbeitung) 35—50, für eine Muffel 70 bis 80 Bombonnes. Aus den Bombonnes gelangt das Gas (und zwar wieder Pfannen- und Ofengas zweckmässig von einander getrennt, jedes in seinem besonderen Thurm) in die Gossage-Schaffner'schen hohen, unten mit Chamottesteinen, oben mit Koks gefüllten, von durch ein Segner'sches Wasserrad vertheiltem Wasser berieselten Koksthürme, wo die Condensation der letzten Reste von Salzsäure erfolgt. Der Koksthurm für Pfannengas gestattet den Gasen directen Austritt in die Atmosphäre, der Thurm für Ofengas hat oben Anschluss an eine zum Kamine führende Abzugs-Rohrleitung.

Die tägliche Betriebs-Controle hat sich nun auf die Prüfung der Stärke der aus den Thürmen, bezw. Trögen oder Bombonnes abfließenden Säure und auf die wichtige Prüfung der vollständigen Condensation zu erstrecken. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben der condensirten Säure, welche man mit dem Aräometer prüft. Besser ist es jedoch nach Lunge²⁾, die aus den Apparaten abfließende Säure durch einen Glaszylinder fließen zu lassen, in welchem ein Aräometer befindlich ist, so dass man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Wie schon erwähnt, ist von grösster Wichtigkeit die tägliche Controle des Entweichens von uncondensirtem Säuregas. Bei ziemlich feuchter Luft, wie sie in England Regel ist, aber auf dem Continent doch häufig nicht vorhanden ist, kann man schon an dem Aussehen der aus dem Apparat entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluss auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannenthürme, welche direct mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommener Condensation fortwährend weisse Wölkchen entweichen; diese bestehen aber dann nur aus Wasserdampf, und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gase dadurch, dass sie sich sofort in der äusseren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weisse Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äusseren Luft in Berührung kommt (Lunge l. c. S. 234).

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 187.

²⁾ ibidem, S. 233.

Die Pfannengase, welche ursprünglich nahezu 200° haben und die Ofengase, welche über 300° heiss den Glühofen verlassen, sollen am Eingange zu den Thürmen auf etwa 60° abgekühlt sein, damit letztere ihre Condensationsarbeit mit der nöthigen Wirksamkeit und Vollständigkeit leisten können.

Die englischen Fabrikeninspectoren stellen die Wirksamkeit des Condensationsapparates durch Absaugen von Gasproben aus dem Ein- und dem Austrittsrohr und Ermittlung des Verhältnisses der Salzsäure in beiden fest. Zum Absaugen bedienen sie sich kleiner „Fingerpumpen“, d. h. Kautschukbirnen, welche beim Zusammenpressen fast ganz constante Luftmengen ausgeben. Lunge¹⁾ weist auf die Wichtigkeit der Messung des Cubikinhaltes der austretenden Gase und des beständigen Hindurchleitens eines kleinen Theiles derselben durch einen Absorptionsapparat zur Bestimmung der entweichenden Salzsäure hin. Für erstere, schwierig zu erfüllende Aufgabe empfiehlt er das ursprünglich zu diesem Zwecke erfundene Anemometer von Fletcher²⁾ oder dessen zweckmässigere Modification von Swan³⁾.

Auch die so wichtige continuirliche Entnehmung und Messung von Proben hat nach Lunge (l. c.) grosse praktische Schwierigkeiten und bewährt sich nach ihm am besten eine kleine Gasuhr, welche, um die Corrosion ihrer Theile zu vermindern, hinter dem Absorptionsapparate aufgestellt wird. Ich schlage statt dessen folgendes einfache und seinen Zweck wohl hinlänglich erfüllende Verfahren vor: Man stellt an einem geeigneten Platze je zwei der im Folgenden beschriebenen einfachen Apparate für Pfannengas-Thurm und Ofengas-Thurm auf. Diese Apparate sind einfache gusseiserne Cylinder, welche etwas über $\frac{1}{2}$ cbm Inhalt haben und sammt einem an ihnen angebrachten Wasserstandsrohr leicht aus dem in jeder grösseren chemischen Fabrik vorhandenen „alten Material“ ausgelesen und entsprechend montirt werden können. Jeder dieser Apparate hat oben ein mit Hahn versehenes Zuleitungsrohr für die anzusaugenden, den Absorptionsapparat passirt habenden Gase und unten je ein mit Hahn versehenes Wasserabflussrohr, sowie ein mit Hahn montirtes Wasserzuflussrohr, welches direct mit der Wasserleitung in Verbindung steht. Man füllt den Apparat zunächst durch Oeffnen des Wasserhahnes und des oberen Gaszuführungshahnes mit Wasser, schliesst ersteren und öffnet alsdann den Wasserabflusshahn, nachdem man das Gaszuführungsrohr in Verbindung mit dem Absorptionsapparate gesetzt hat. Man hat sich auf dem Cylinder durch eine deutliche Marke die Stelle gemerkt, bis zu welcher

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, S. 234.

²⁾ Lunge, Handbuch der Sodaindustrie I, 310.

³⁾ ibidem, S. 321.

das Wasser ausfliessen muss, um gerade dem Raume von $\frac{1}{2}$ cbm zu entsprechen (wobei es auf einige Liter mehr oder weniger nicht sehr ankommt, da die Hauptsache ja die continuirliche Controle bleibt) und weiss durch die tägliche Erfahrung ferner, welche Stellung man dem Wasserabflusshahne zu geben hat, damit in ca. 12 Stunden (also während einer Arbeitsschicht) gerade $\frac{1}{2}$ cbm Wasser ausgeflossen sind, also annähernd ebensoviel Gas durch die Absorptionsapparate gesaugt wurden. Man kann zu diesem Zwecke einen Habnsschlüsselzeiger des Wasserabflusshahnes auf einem von 0, 10, 20 bis 90 numerirten Viertelkreisbogen spielen lassen und weiss alsdann durch die Erfahrung genau, auf welche Zahl der Zeiger einzuspielen hat, um aus dem Cylinder in 12 Stunden 500 Liter Wasser annähernd ausfliessen zu lassen. Kurz vor Ablauf dieser Zeit füllt man den zweiten Cylinder mit Wasser, entnimmt aus dem Absorptionsapparate, wenn gerade $\frac{1}{2}$ cbm aus dem Cylinder geflossen ist, die die absorbirte Säure enthaltende Flüssigkeit behufs titrimetrischer Bestimmung, schliesst den auf's Neue mit destillirtem Wasser, sehr verdünnter Soda- oder gemessener titrirter Silberlösung beschickten Absorptionsapparat an den mit Wasser gefüllten zweiten Cylinder an und lässt aus diesem ebenfalls innerhalb 12 Stunden 500 Liter Wasser ausfliessen.

Hat man eine derartige continuirliche Aspiration nicht eingerichtet und handelt es sich also um die einmalige, periodisch jeden Tag sich wiederholende Absaugung einer Probe, so benutzt man zur Aspiration zweckmässig den von Lunge¹⁾ empfohlenen Zwei-Flaschen-Aspirator, dessen eine gefüllte Flasche hoch gestellt wird, während in die leere, tiefer stehende das Wasser der höher stehenden Flasche einfliesst.

Bei Wahl des Absorptionsapparates hat man wohl zu beachten, dass sehr geringe Mengen von Salzsäure nicht allzu leicht durch das Absorptionsmittel vollständig aus dem grossen Gasvolumen festgehalten werden. Beispielsweise würde ein einfaches Durchstreichen der Gasblasen in einer Woulff'schen Flasche nicht zur vollständigen Absorption genügen. Man muss vielmehr eine grössere Berührungsfläche zwischen Gas und Wasser herstellen, wozu u. A. der von Lunge²⁾ empfohlene Absorptionsapparat sich gut eignet. Das Gas tritt hier durch ein gewöhnliches, unter dem Wasserspiegel mündendes Rohr ein, während der Austritt durch ein ziemlich langes, weites Rohr erfolgt. Dasselbe ist unten zu einer Kugel aufgeblasen, in welcher verschiedene kleine Löcher angebracht sind; darüber ist das Rohr mit Glasbrocken angefüllt. Es wird bis gerade auf den Flüssigkeitsspiegel niedergeschoben, und der Gasstrom reisst dann etwas Flüssigkeit durch die feinen Löcher mit in die höheren Theile des Rohres, wo das

1) Handbuch der Sodaindustrie II, S. 235.

2) ibidem, S. 237.

Gas mit der mitgerissenen Flüssigkeit zu Schaum zertheilt und so in innigste Berührung mit derselben kommt. Dieses Rohr muss ziemlich lang sein, weil die Flüssigkeit ziemlich hoch in dasselbe hinaufgesaugt wird. Statt der durchlöcherten Glaskugel kann man auch ein offen endendes Glasrohr, nehmen, das durch einen mit feinen Längsrillen versehenen Kork verschlossen ist.

Was nun die titrimetrische Bestimmung der Salzsäure in der Absorptionsflüssigkeit betrifft, so richtet sich dieselbe nach den angewandten Absorptionsmitteln: destillirtes Wasser, sehr schwache Sodalösung oder eine gemessene Menge schwacher titrirter Silberlösung. Im letzteren Falle muss man immer mit der Gay-Lussac'schen Schüttelmethode austitriren, was also nicht sehr empfehlenswerth ist. Im ersten Falle kann man nach Lunge¹⁾ die Mohr'sche Methode mit einer gewissen Modification²⁾ anwenden. Ein Gehalt von schwefliger Säure findet sich stets, nicht nur in den Schornsteingasen, sondern auch in dem aus dem Condensationsthurme austretenden Gase noch vor der Mischung mit den Feuergasen (durch Einwirkung dampfförmiger Schwefelsäure auf die Kokes-Füllung des Condensationsthurmes). Selbst kleine Mengen schwefliger Säure machen aber eine Chlorbestimmung nach Mohr (mit chromsaurem Kali als Indicator) unthunlich. Lunge (l. c.) versetzt deshalb die auf Salzsäure zu titrirende Flüssigkeit tropfenweise mit Chamäleonlösung, bis eine ganz schwach rosenrothe Färbung eintritt. Alle schweflige Säure ist jetzt zu Schwefelsäure oxydirt, welche bei der grossen Verdünnung durchaus nicht störend wirkt. Man neutralisirt nun mit kohlensaurem Natron, wobei ein Tropfen im Ueberschuss keinen grossen Schaden verursacht, setzt chromsaures Kali zu und titirt mit Silberlösung. Der unendlich geringe Ueberschuss von Chamäleon hat nichts zu sagen und beeinträchtigt die Schärfe der Endreaction nicht im Mindesten.

Bei der Wichtigkeit, welche gegenwärtig die Salzsäure für die Leblanc-Sodafabriken erlangt hat, sei hier über die praktische Ausbeute eine kurze Mittheilung (aus Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 238) gemacht. Theoretisch sollten 100 kg reines Chlornatrium liefern 62,36 trockene HCl, oder ausgedrückt in Säure von 21^o B. 193 Gewichtstheile oder beinahe 165 Liter. Nimmt man nun ein 93 proc. Kochsalz und einen Salzgehalt von 1,5 Proc. im Sulfat an, so erhält man als mögliche Ausbeute an Salzsäure 176,8 kg oder 151 Liter von 21^o B. aus 100 kg angewandtem Salz. Nach Schrader kann man aus 92 proc. Salz statt 175,9 Th. Salzsäure von 21 bis 22^o B. in der Praxis bis 145 Th. gewinnen. Aus deutschen Fabriken giebt Lunge (im Jahre 1878) folgendes Ausbringen an: a) von 133 Salz-

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 236.

²⁾ Z. anal. Ch. 1873, 424.

säure 20° B. aus 100 Sulfat, wobei aber nur 72 Kochsalz, im Uebrigen saures Sulfat als Rohmaterial dienten; b) 140 bis 150 Th. Säure 20° B. auf 100 Th. Kochsalz.

Allhusen erhielt (im Jahre 1864) als Resultat von 6 genauen Versuchen im Grossen von der möglichen Salzsäure:

68,60 Proc.	aus dem Pfannengase.
29,40	- aus dem Ofengase (Flammofen)
2,00	- Verlust.

In Garret's Fabrik zu Wigan wurden nach Lunge (l. c.) condensirt:

In den Steintrögen	66,04 Proc.
In darauf folgenden Bombonnes	33,396 -
Im darauf folgenden Kokesthurm	0,562 -
Gefunden im Gase hinter dem letzteren	0,002 -
	<hr/> 100,000

Selbstverständlich haben seither Ausbeute und Verringerung der Betriebsverluste Fortschritte gemacht.

Die rohe Salzsäure wird in besonderen Fabriken für specielle analytische und technische Zwecke gereinigt (z. B. von Arsen durch Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür, von Schwefelsäure durch Chlorbarium, von Eisenchlorid durch Destillation unter Zusatz von Phosphorsäure u. s. w.)

Näheres über neuere technische Verfahren der Salzsäuregewinnung siehe im späteren Abschnitte „Chlorkalk“ bei „Chlor“.

3. Prüfungen auf Verunreinigungen. Die rohe Handelssäure kann von Verunreinigungen enthalten: Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor, Arsen, Eisen, Thonerde, Kalk, Alkalien, Brom-, Jod- und Fluorwasserstoff; ferner wurden beobachtet Zinn¹⁾, organische Chloride²⁾, Theersubstanzen³⁾.

Der Gehalt an Chlor ist auf einen Gehalt der Schwefelsäure an salpetriger Säure gewöhnlich zurückzuführen, Arsenchlorür, sowie Eisenchlorid entstammen der rohen Schwefelsäure. Die gelbe Farbe der rohen Salzsäure rührt von Eisenchlorid, organischer Substanz oder Chlor. Ein Gehalt an Bromwasserstoff⁴⁾ oder Jodwasserstoff ist bei Verwendung eines Natriumbromid, resp. Natriumjodid enthaltenden Kochsalzes möglich.

¹⁾ Von Lohmann (Pharm. Z. 1889, 275) auch in „reiner“ Salzsäure häufig gefunden.

²⁾ Nach Schröder (Arch. Pharm. 85, 386) ist das Vorhandensein derselben bei unangenehmem Geruch und zu starker Einwirkung auf Chamäleon wahrscheinlich.

³⁾ Arch. Pharm. 1887, 1064.

⁴⁾ Prüfung nach Hager (Pharm. Z. 1887, 98).

Wir besprechen nunmehr den Nachweis der einzelnen Verunreinigungen, wobei die Krauch'schen Prüfungen, welche sich ausschliesslich auf Acid. hydrochloric. purum conc. beziehen, mit einem * kenntlich gemacht sind.

a) Rückstand *. 10 g hinterlassen beim Verdunsten einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Nach Krauch bietet die Herstellung einer absolut chemisch reinen Salzsäure grosse Schwierigkeiten und fand er beim Verdunsten von 50 g in der Porzellanschale stets ca. 1 mg Rückstand (wahrscheinlich Kalk aus dem Porzellangefässe und Schwefelsäure).

b) Schwefelsäure *. α) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Chlorbarium zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

β) 500 g werden langsam auf dem Wasserbade auf ca. 1 ccm verdunstet und im Rückstand etwaige Schwefelsäure (unter Anwendung eines aschenfreien Filters) bestimmt. Es darf dabei nicht mehr als 12 mg Ba SO_4 , entsprechend 1 mg $\text{H}_2 \text{SO}_4$ pro 100 g Salzsäure, gefunden werden.

Krauch bemerkt hierzu, dass er bei Untersuchung verschiedener Proben Acid. hydrochloric. puriss. des Handels fast kein einziges Muster nach letzterer genauer quantitativer Bestimmung vollständig schwefelsäurefrei gefunden habe. Viele Muster zeigten sogar bei der gewöhnlichen (ersten) Probe durch Verdünnen mit Wasser, also ohne vorheriges Verjagen der Säure, schon Schwefelsäurereaction, was jedenfalls zu beanstanden ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure hat man, wenn man das längere Zeit dauernde Abdampfen bei technischen Analysen der Rohsäure vermeiden will, beinahe mit reiner Soda (nicht Ammoniak) zu neutralisieren und dann mit Chlorbarium zu fällen.

c) Arsen¹⁾. Bei der Wichtigkeit, welche der Nachweis von Arsen in der Salzsäure nicht allein für gerichtlich-chemische Untersuchungen, sondern auch für die verschiedensten analytischen und technischen Anwendungen²⁾ bietet, besprechen wir die hierher gehörigen Methoden etwas ausführlicher.

a) Nach Krauch³⁾ ist eine Salzsäure, welche die nachfolgende Probe⁴⁾ aushält, für die meisten analytischen Zwecke gut.

¹⁾ Vergl. die ausführlichen vergleichenden Untersuchungen über den scharfen Nachweis von Arsen von Flückiger (Arch. Pharm. 1889, 1) und die kritischen Bemerkungen von Krauch (Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 15) über denselben Gegenstand.

²⁾ Hinsichtlich der zahlreichen technischen Anwendungen der Salzsäure vergl. man die Aufzählung in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, S. 242.

³⁾ Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 15.

⁴⁾ Näher besprochen von der Pharm. Commission des Deutschen Apotheker-Vereins (Arch. Pharm. 1886, 945).

10 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und vorsichtig mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglase überschichtet; nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte, als in der Wärme (Arsensäure) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring. Empfindlichkeit = 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure, also $\frac{1}{20}$ mg in der Probe.

β) Nach der Pharm. germ. III. wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung (5 Th. krystallisirtes Zinnchlorür werden mit 1 Th. Salzsäure zu einem Brei angerührt, worauf letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und filtrirt wird) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

γ) Die Hager'sche Kramatomethode¹⁾ ist bei grosser Empfindlichkeit rasch und einfach auszuführen. Man verdünnt einige Cubikcentimeter der Salzsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser und versetzt mit wenig oxalsaurem Ammoniak. Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf einem (vorher mit nassem Sand blank geriebenen und dann getrockneten) Messingblech eingetrocknet und hierauf nur soweit erhitzt, dass kein Ammoniak Salz zur Verdampfung gelangt. Ein grauer oder bei mehr Arsen rother bis schwarzer Fleck zeigt die Gegenwart des ersteren an.

δ) Ein scharfer Arsennachweis in der Salzsäure wurde auch von Apotheker Schlickum²⁾ angegeben. Bringt man ein winziges Kryställchen (0,01 bis 0,02 g) Natriumsulfit in eine Lösung von 0,3—0,4 g Zinnchlorür und 3—4 g Salzsäure, so entwickelt sich neben SO_2 auch SH_2 (in Folge der Reduction der SO_2 durch Zinnchlorür). Ueberschichtet man diese Lösung vorsichtig mit arsenhaltiger Salzsäure, so entsteht — selbst bei $\frac{1}{20}$ mg arseniger Säure — sofort auf der Grenzlinie beider Schichten ein gelber Ring von As_2S_3 , der sich allmählich nach oben verstärkt und bei $\frac{1}{2}$ mg arseniger Säure in wenig Minuten die ganze Säureschicht gelb färbt. (Bei Gegenwart von Arsensäure verläuft die Reaction langsamer.) Bedingungen für das Gelingen dieser Probe sind: ein Minimum angewendeten Natriumsulfites und starke Salzsäure, worin Schwefelantimon nicht zur Ausscheidung gelangt.

Man erkennt nach dieser Probe noch $\frac{1}{20}$ mg arseniger Säure.

Die beiden nachfolgenden Prüfungsvorschriften eignen sich besonders zur Feststellung der absoluten Abwesenheit von Arsen in für gerichtlich-chemische Untersuchungen verwendeter Salzsäure.

ε) Die Methode von Otto³⁾. Mehrere Liter Acid. hydrochloric. puriss. des Handels werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kalium-

1) Pharm. Centr. 1884, 265; vergl. auch S. 274 dieses Bandes u. Werkes.

2) Pharm. Z. 30, 465; Chem. Ind. 1886, 92.

3) Otto, „Ausmittlung der Gifte“. Braunschweig, Vieweg, 1884, 146.

chlorat und eventuell von soviel Wasser, dass das spec. Gewicht höchstens 1,104 beträgt, in echten Porzellanschalen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in dem Marsh'schen Apparat¹⁾ geprüft. Nach Krauch¹⁾ ist die zuverlässigste Prüfung auf Arsen die Prüfung im Marsh'schen Apparat.

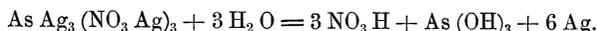
ζ) Die Gutzeit'sche Probe ist zwar ausserordentlich scharf, indem man mittelst derselben noch $\frac{1}{1000}$ mg As_2O_3 erkennen kann, allein sie erfordert peinlichstes Einhalten einer ganzen Reihe von Vorsichtsmassregeln²⁾. Es soll insbesondere die Wasserstoffentwicklung nur schwach sein. Die Salzsäure muss frei von schwefeliger Säure sein, event. von dieser vorher befreit werden durch Brom, das Zink endlich muss absolut chemisch rein sein, da Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff das Silbernitratpapier ähnlich dem Arsenwasserstoff verändern.

Flückiger hat bei Gelegenheit seiner schon erwähnten umfangreichen vergleichenden Untersuchungen die Gutzeit'sche Probe als besonders zuverlässig und sehr scharf bezeichnet. Ihre Ausführung geschieht wie folgt:

In ein enghalsiges Kölbchen von 50 ccm Inhalt giebt man 1 g Zinc metall. puriss. und 4 ccm der vorher auf ca. 7 Proc. verdünnten Salzsäure. In den ca. $1\frac{1}{2}$ cm weiten Hals des Fläschchens werden 2 Filtrirpapierscheibchen gesteckt, um durch die Wasserstoffentwicklung mitgerissenen Wasserdampf zurückzuhalten und über die Mündung dreht man ein Stückchen Filtrirpapier, das zuvor mit einem Tropfen einer concentrirten, d. h. vollständig gesättigten Silberlösung, welche mit Salpetersäure wenig angesäuert ist, betupft ist. Die Reaction ist in einem wenig belichteten Raum vorzunehmen. Nach 1 bis 2 stündigem Stehen darf sich auf der mit Silbernitrat betupften Stelle des Papiers kein gelber und auch kein schwarzer Fleck bilden, widrigenfalls Arsen zugegen wäre. Der bei Gegenwart von Arsen entstehende gelbe Fleck wird durch Wasseraufnahme schwarz. Es finden dabei folgende zwei chemische Vorgänge statt:



Durch Wasser wird dieses gelbe Silberarsen-Silbernitrat zersetzt:



Die quantitative Bestimmung des Arsens in der Rohsalzsäure ist für diejenigen Länder von Wichtigkeit, wo man, wie in Italien, zugleich aus Schwefel und Pyriten Schwefelsäure fabricirt. Nach den früher ange-

¹⁾ Näheres über die Vorsichtsmassregeln bei der As-Prüfung im Marsh'schen Apparate theilen mit: Otto, l. c. S. 167; Buchner (Chem. Z. 1887, 417) und Krauch (Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 118).

²⁾ Vergl. hierüber u. A. ausser den schon citirten Abhandlungen von Flückiger und Otto (S. 147) Pharm. Z. 1889, 275 und Krauch, „Prüfung der Reagentien“, 2. Aufl. S. 16.

wandten Methoden wurden entweder 20 g der Säure mit schwefliger Säure reducirt, nach dem Austreiben der schwefligen Säure mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, mit Natriummonocarbonat versetzt und mit Jod titrirt, oder es ward das mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelarsen nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff getrocknet und gewogen. Beide Methoden sind nicht einwurfsfrei, bei der letzteren ist man niemals sicher, wirklich reines As_2S_3 zu haben, wesshalb M. Kretzschmar¹⁾ folgende Methode anwendet.

Man neutralisirt die stark verdünnte Lösung annähernd mit kohlensaurem Natrium, versetzt mit etwas Ammoniak, giebt gelbes Schwefelammonium hinzu, übersättigt mit chemisch reiner Salzsäure und leitet unter Erwärmen im Wasserbade zwei Stunden lang einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, nach welcher Zeit die Fällung, welche sonst 15—24 Stunden dauert, beendet ist. Das Schwefelarsen wird ausgewaschen, mit Kalilauge und Chlor oder vortheilhafter mit Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, aus schwachsaurer Lösung mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Auch diese letztere Form der Bestimmung kann Anlass zur Ungenauigkeit der Resultate geben, da bei zu starkem Glühen die Gefahr des Entweichens von Arsen nicht ausgeschlossen ist, bei zu schwachem leicht ein Theil der Substanz sich der Umwandlung in Pyroarseniat entzieht.

Bekanntlich wurden Buchner's Angaben über abnorm hohen Gehalt der rohen Säuren an Arsenik (vgl. S. 276) von einem ungenannten Industriellen²⁾ als durchaus unzutreffend, wenigstens für gut geleitete Fabriken bezeichnet und theilt letzterer aus seinem Laboratoriumsjournale für Salzsäure folgende beliebig herausgegriffene Zahlen mit. In 100 kg Rohsalzsäure sind enthalten: 2,4, 3,1, 10,4, 0,7, 4,7, 5,7, 9,7 g Arsen.

d) Eisen * 5 g, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumrhodanatlösung keine röthliche Färbung.

Venable³⁾ empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxydsalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluss sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens reducirt man mit einem Stückchen Zink, verdünnt mit einer grossen Menge geprüften destillirten Wassers, versetzt mit etwas eisenfreier 20 proc. Mangansulfatlösung und titrirt mit einer Chamäleonlösung, welche ca. 1 g $KMnO_4$ im Liter enthält,

1) Chem. Z. **1891**, 269.

2) Chem. Z. **1891**, 43.

3) Journ. of analytical chemistry **1**, 312; Z. anal. Ch. **1889**, 699.

oder mit einer $\frac{1}{20}$ Chamäleonlösung (1,582 g im Liter), wovon 1 ccm = 0,0028 g Fe. Gleichzeitig ermittelt man in einem zweiten Versuche die zur bleibenden schwachen Rosafärbung einer dem titrirten Flüssigkeitsvolumen genau gleichen Menge geprüften destillirten Wassers nöthige Anzahl Zehntel-Cubikcentimeter Chamäleon.

e) Schweflige Säure. Krauch setzt zu einer durch Jodstärke schwach blauen Flüssigkeit einige Cubikcentimeter der vorher verdünnten Salzsäure, wobei keine Entfärbung eintreten darf.

Bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid kann man schweflige Säure auch durch Schwefelwasserstoff (weisse Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel) oder durch Zinnchlorür (gelber Niederschlag von Zinnsulfür) nachweisen.

f) Gleichzeitige Prüfung auf schweflige Säure und arsenige Säure. Wird zugesetzte Jodlösung entfärbt, so ist eine der beiden Säuren vorhanden.

Man setzt alsdann noch mehr Jodlösung bis zu einem Ueberschuss zu, gießt die Säure in ein Probirrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschliesst das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier in Folge der Bildung von Arsenwasserstoff. Trat keine Schwärzung ein, so prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf schweflige Säure, indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausfällt und dann Jodlösung zu der filtrirten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure in der ursprünglichen Salzsäure entsteht hierbei eine neue Fällung von schwefelsaurem Baryt.

g) Chlor*. 5 ccm sehr verdünnter frischer Stärkelösung werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und alsdann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der vorher mit Wasser verdünnten Salzsäure versetzt: es tritt keine blaue Färbung ein. Ein etwaiger Gehalt des Jodkaliums an Jodat würde sich hierbei durch Blaufärbung vor Zusatz der verdünnten Salzsäure verrathen.

h) Brom und Jod. Man setzt zu der zu prüfenden Salzsäure ganz vorsichtig Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform.

4. Die quantitative Bestimmung des Chlorwasserstoffes wird im Fabrikbetriebe, wo der Gebrauch der Aräometer ein so zu sagen allein herrschender ist, nur selten vorgenommen. Man nimmt diese Bestimmung nach Lunge¹⁾ vor. 10 ccm der Säure, deren specifisches Gewicht bekannt sein muss, werden mit einer genauen Pipette abgemessen, mit destillirtem Wasser auf 200 ccm verdünnt, davon wieder 10 ccm abgemessen und mit chemisch reiner (chlorfreier) Soda versetzt, bis die Reaction neutral oder

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, S. 124.

schwach alkalisch geworden ist. Man wird diesen Punkt schnell und ohne wesentlichen Verlust durch Tüpfeln treffen können, wenn man nach dem specifischen Gewicht der Säure deren Gehalt aus der Tabelle S. 301 ermittelt und die entsprechende Menge Sodalösung aus einer Bürette zusetzt. Dann versetzt man mit ein wenig Lösung von neutralem chromsauren Kali und titirt mit Zehntel-Normal-Silberlösung bis zur deutlichen, aber schwachen, auch nach dem Umschütteln verbleibenden Rosafärbung. Von der verbrauchten Lösung zieht man 0,2 ccm ab. Der Rest, multiplicirt mit 73 und dividirt durch das specifische Gewicht der Salzsäure, giebt deren Procentgehalt an HCl.

III. Salpetersäure und Bisulfat.

Von

Dr. Böckmann.

Ueber das Technische der Salpetersäurefabrikation siehe unter C. Salpetersäure.

A. Chilisalpeter.

1. Vorprüfungen und Prüfungen auf Verunreinigungen, resp. Verfälschungen.

Zur Unterscheidung des Chilisalpeters von anderen Salzen (wie Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Sodasalz) dient seine leichte Schmelzbarkeit, das Funkensprühen auf glühender Kohle, die Entwicklung gelbrother Dämpfe mit Schwefelsäure und Kupferspähen und die Eisenvitriol-Reaction.

Mögliche Verunreinigungen resp. Verfälschungen sind: Kaliumnitrat¹⁾, Kochsalz, Soda, Glaubersalz, Bittersalz, Kalk, schwere Metalle, Jodid und Bromid, Jodat²⁾ und Chlorat.

a) Kaliumnitrat. Prüfung der concentrirten wässerigen Lösung mit Platinchlorid.

b) Chlorid und Chlorat (nach Krauch). Die wässerige Lösung (1:20) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden. Glüht man 1 g des Salpeters schwach, löst die geglühte Masse in Wasser (1:20) und fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, so darf auf Zugabe von Silberlösung ebenfalls keine Veränderung entstehen.

c) Soda. Aufbrausen mit Säuren.

d) Glaubersalz und Bittersalz. Die Lösung von 3 g in 60 ccm Wasser darf auf Zusatz von Chlorbariumlösung auch nach mehrstündigem

¹⁾ Nach Hagen (Chem. Z. 1891, 1528) findet man selbst im raffinirten Chilisalpeter zuweilen bis zu 9 Proc. salpetersaures Kali.

²⁾ Nach Hagen (ibidem) findet sich Natriumjodat fast stets und in wechselnden Mengen im Chilisalpeter, was bei der Chromat- und Quarz-Glühmethode zu beachten ist.

Stehen in der Wärme keine Veränderung zeigen. Zu einer zweiten Lösung von 3 g Salpeter in 60 ccm Wasser setzt man Ammoniak, Salmiak und phosphorsaures Natron (Bittersalz).

e) Kalk und schwere Metalle (nach Krauch). 3 g geben mit 50 ccm Wasser eine neutrale Lösung, welche auf Zusatz von Ammoniak, oxalsaurem Ammoniak und Schwefelammonium nicht verändert wird. Auch zeigt die wässrige, mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Veränderung.

f) Jodid, Jodat und Bromid. Einige Gramm Salpeter werden in wenig Wasser gelöst, in der Lösung wird die etwa vorhandene Jodsäure durch Zink reducirt, worauf man mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, verdünnt und mit Schwefelkohlenstoff auszieht.

Beckurts¹⁾ versetzt eine Lösung einiger Gramme Salpeter in der 20fachen Menge Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Jodkalium-Stärkelösung. Auf diese Weise sollen in 1 g Salpeter noch 0,01 mg Jodsäure nachweisbar sein.

2. Technische, summarische Salpeterproben.

Will man auf ganz summarische Weise den ungefähren Gehalt an salpetersaurem Natron rasch ermitteln, so bestimmt man Kochsalz und Wasser (letzteres durch directes Erhitzen bis zum Schmelzen) nach No. 3, nimmt die übrigen Verunreinigungen zu rund 0,5 Proc. an und berechnet die Differenz als Nitrat. Eine derartige rohe summarische Prüfung kann zwar in manchen Fällen Berechtigung und Werth für die analytische Betriebscontrole, niemals aber Anspruch auf Gültigkeit im öffentlichen Verkehr haben.

Etwas genauer ist schon die Methode, nach welcher man Kochsalz, Wasser, in Wasser Unlösliches und Natriumsulfat (nach No. 3) bestimmt und den Salpeter entweder aus der Analysendifferenz oder aus der Gewichts-differenz einer zuvor getrockneten, mit Chromat oder Quarzsand (siehe am Schlusse von No. 4) geglühten Probe ermittelt.

In England bezeichnet man diese Gesamtmenge aller fremden Bestandtheile, einschliesslich der Feuchtigkeit, als „Refractionsgrade“. Auch heute noch erfolgt der ganze englische und Hamburger Salpeterhandel lediglich nach „Refractionsgraden“²⁾. Die Methode hat aber den Nachtheil aller derartigen Differenzmethoden, dass man nicht sicher ist, ob denn die ganze Differenz, resp. der ganze Gewichtsverlust durch Natriumnitrat verursacht wird. Beispielsweise wird hierbei ein Gehalt an Kaliumnitrat ganz übersehen, welcher nach Hagen (S. 315, Nota 1)

¹⁾ Pharm. Centr. **1886**, 233.

²⁾ Alberti u. Hempel (Z. angew. Ch. **1892**, 101).

selbst im raffinierten Salpeter mehrere Procente betragen kann. Nun spielt aber, wie Hagen (l. c.) mit Recht betont, für die Zwecke, für welche der Natronsalpeter Verwendung findet (Herstellung von Salpetersäure, von Sprengstoffen etc.) sein höherer Stickstoffgehalt der Kaliverbindung gegenüber die Hauptrolle und es kann dem Fabrikanten durchaus nicht gleichgültig sein, ob er beispielsweise an Stelle von 9 Proc. Natriumnitrat 9 Proc. Kaliumnitrat erhält, oder ob eine Waare, die nach den Angaben des Handelschemikers 96—97 Proc. salpetersaures Natron enthält, mit dem Nitrometer untersucht nur einen Gehalt von 94—95 Proc. anzeigt.

3. Vollständige Analyse mit Ausnahme der Nitrat-Bestimmung.

a) Feuchtigkeit. Von einer gut durchgemischten, fein zerriebenen grösseren Probe werden 0,8000 g in einem Platintiegel abgewogen und über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so dass der Salpeter eben schmilzt. Bei genügender Uebung trifft man diesen Punkt sehr genau, ohne dass man nöthig hat, die Temperatur dabei zu beobachten. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Erwärmen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, um sich von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Oder man trocknet 10 g Chilisalpeter bei ca. 130° im Luftbade bis zum constanten Gewichte.

b. In Wasser Unlösliches. 50 g Chilisalpeter werden im Becherglase abgewogen (auf einer mindestens 0,1 g noch scharf anzeigenden Wage. Zweckmässig benutzt man hierfür die auf S. 185 beschriebene Wage mit 0,02—0,05 g Empfindlichkeit). Man löst in Wasser und filtrirt durch ein Filter, welches durch ein genau gleich schweres zweites Filter (S. 20) tarirt wurde. Der ausgewaschene Rückstand wird gleichzeitig mit dem Tarafilter getrocknet.

Lässt das äussere Aussehen des Filtrerrückstandes erheblichere Mengen organischer Substanz erkennen, so verbrennt man Filter sammt Unlöslichem, um annähernd den Gehalt an ersterer zu erfahren. (Das vorherige Trocknen des Rückstandes nimmt man alsdann besser bei einer höheren Temperatur, z. B. ca. 120—130° vor, weil sonst an und für sich stets eine geringe Differenz zwischen der Wägung des bei 100° getrockneten und des geglühten — auch ganz von organischen Substanzen freien — Rückstandes sich ergeben wird.)

c) Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und des Natrons. Man löst 5 g auf einem über einer 500 ccm-Flasche stehenden Filter durch Aufgiessen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück

und wird nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf das Volumen von 500 ccm gebracht, von diesen werden 50 ccm verwandt, um durch Titiren oder Ausfällen mit Silberlösung den Chlorgehalt zu ermitteln, nach welchem man das Chlornatrium berechnet. Weitere 50 ccm werden siedend heiss mit Chlorbarium versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt, gewogen und als schwefelsaurer Kalk berechnet. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile entweder gleich durch Rechnung, oder auf die Weise, dass man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes constant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calcium und Magnesium die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden, wird natürlich auch dieses abgerechnet.

d) Bestimmung des Kali. Es kann ermittelt werden, indem man den Rückstand der schwefelsauren Salze unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser löst und in der Lösung mit Chlorbarium die Schwefelsäure genau bestimmt. Es wird von der Gesamtmenge der schwefelsauren Salze zunächst das vorhandene schwefelsaure Magnesium und Calcium abgezogen und dann das schwefelsaure Kalium und Natrium nach folgender Formel berechnet:

$$N = \frac{S - (A \times 0,45919)}{0,10419}; \text{ und } K = A - N$$

A bedeutet die Gesamtmenge der schwefelsauren Alkalien, S die an Alkalien gebundene Schwefelsäure, N die Menge des schwefelsauren Natrons und K die des schwefelsauren Kali.

4. Die Nitrat-Bestimmung.

Es kann nicht Zweck dieser Anleitung sein, alle sehr guten, guten, ziemlich guten und schlechten Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter vorgeschlagen wurden, hier zu beschreiben oder auch nur vollzählig zu citiren. Die nachfolgende Aufstellung soll also nur einen Ueberblick gewähren, ohne auf Vollständigkeit irgendwie Anspruch zu erheben.

I. Reduktionsmethoden zu Stickoxyd.*A. Messen des Stickoxydes.*

1. Nitrometrische Methode von Lunge¹⁾ (siehe unten).
2. Methode Schlösing-Grandeau²⁾, verbessert von P. Wagner³⁾ (siehe unten).

B. Titrimetrische Bestimmung des zu Salpetersäure mit H₂O₂ oxydirten Stickoxydes.

Methode von Wilfarth⁴⁾.

II. Alkalische Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Stutzer⁵⁾ (Natronlauge und Aluminiumdraht. Letzterer bezogen von der Aluminium- und Magnesium-Fabrik zu Hemelingen bei Bremen; nur Aluminium nach dem alten Verfahren ist hierzu brauchbar).
2. Methode von Sievert⁶⁾ (Reduction mit staubfeinem Zink- und Eisenpulver in alkoholischer Kalilösung).

III. Saure Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Ulsch⁷⁾ (Reduction durch Ferrum hydrog. reductum und verdünnter Schwefelsäure und Abdestilliren des Ammoniaks aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit). (Beschreibung der Methode siehe unten).
2. Methode von Schmitt⁸⁾ (Reduction durch Eisessig und ein Gemisch von Zink- und Eisenstaub).
3. Die Hildesheimer Modification⁹⁾ der Methode von Jodlbauer¹⁰⁾ (Reduction durch Phenolsulfonsäure, Zinkstaub und Quecksilber).
4. Förster's Methode¹¹⁾ (Reduction durch Sulfosalicylsäure, Natriumhyposulfit und Quecksilber.)

¹⁾ Chem. Ind. 1881, 347.

²⁾ Grandeau, agriculturchemische Analyse S. 31.

³⁾ Chem. Z. 1883, 1710; 1884, No. 37.

⁴⁾ Z. anal. Ch. 1888, 411.

⁵⁾ Z. angew. Ch. 1890, 695.

⁶⁾ Die Art der Ausführung der Sievert'schen Methode an der Versuchstation Münster ist von Fricke (Z. angew. Ch. 1891, 240) beschrieben worden.

⁷⁾ Chem. Centr. 1890, II, S. 926; Z. angew. Ch. 1891, 241.

⁸⁾ Chem. Z. 1890, 1410; Z. angew. Ch. 1891, 240.

⁹⁾ Von Sullwald in Chem. Z. 1890, 1674 beschrieben.

¹⁰⁾ Beschreibung siehe im Abschnitte „Handelsdünger“.

¹¹⁾ Chem. Z. 1889, No. 15; 1890, 1674.

IV. Bestimmung der Salpetersäure durch Ermittlung des Wasserstoff-Deficites.

Methode von Ulsch¹⁾. (Man lässt eine bestimmte Menge Schwefelsäure ein Mal auf stark verkupfertes Eisen allein, das andere Mal auf dieses und die Nitratlösung einwirken und misst in beiden Fällen den entwickelten Wasserstoff im Nitrometer.)

V. Zersetzung mit Salzsäure.

1. Methode von Förster²⁾ (3maliges Abdampfen von 2—3 g bei 150° getrocknetem Salpeter mit 25 ccm 19 proc. Salzsäure im geräumigen Porzellantigel auf dem Wasserbade und Wägung des bei 150° getrockneten Chlorides. Stickstoff = hierbei sich ergebender Gewichtsverlust des trockenen Salpeters $\times 0,5283$.)
2. Methode von Gowan³⁾ (Zersetzen mit Salzsäure und Auffangen des entstehenden NOCl und Cl in Jodkalium.

**VI. Glüh-Methoden.**

1. Chromat-Methode
 2. Quarz-Methode
- } siehe weiter unten.

VII. Verbrennungsmethoden mit Natronkalk und sonstigen Zusätzen

(analog der Will-Varrentrapp'schen Methode).

1. Methode von Arnold⁴⁾ (Glühen mit Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat).
2. Methode von Houzeau⁵⁾ (Glühen mit Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumacetat).
3. Methode von Boyer⁶⁾ (Glühen mit Natronkalk, Calciumoxalat und Schwefel).

Die ganz ausserordentliche Wichtigkeit der exacten Gehaltsermittlung des Chilisalpeters für Industrie und Agriculturchemie zwang uns zu dieser wenigstens summarischen Aufzählung der bekannteren Methoden für diesen Zweck. Nähere Besprechung finden im Folgenden der Reihe nach die Methode von Ulsch, die nitrometrische Methode von Lunge, das von

1) Z. anal. Ch. **1891**, 175.

2) Chem. Z. **1890**, 509.

3) Chem. N. **63**, 245; Z. ang. Ch. **1891**, 557.

4) Chem. Z. **1885**, 715.

5) Chem. Z. **1885**, 998.

6) C. r. **1891**, 503 nach Chem. Z. Rep.

Wagner verbesserte Verfahren von Schlösing-Grandeau und die Chromat- und die Quarz-Glüh-Methode¹⁾.

Da man bei dem übergrossen Reichthum der Methoden zur Bestimmung des Nitratgehaltes von Salpeter und bei der grossen Meinungsverschiedenheit über die beste Methode oder die besten Methoden von einem Handbuche der technisch-chemischen Analyse die Aeusserung eines selbständigen Urtheils erwarten wird und darf, so fassen wir unsere Ansicht dahin zusammen: die nitrometrische Methode von Lunge ist sehr empfehlenswerth, aber an Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung ist ihr die Methode von Ulsch entschieden ebenbürtig. Die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner ist in der Wagner'schen Modification jedenfalls weit einfacher, als im Allgemeinen ihr Ruf besagt und wird nicht nur im Wagner'schen Laboratorium, sondern auch vielfach in anderen agriculturchemischen und technischen Laboratorien mit bestem Erfolge gehandhabt. Die Ulsch'sche Methode endlich halten wir namentlich in der von uns beschriebenen Modification für die einfachste aller Methoden und empfehlen sie für die regelmässigen technischen, agricultur- und handelschemischen analytischen Bestimmungen, ohne dass wir desshalb die Vorzüge des so trefflichen Nitrometers im Geringsten schmälern wollen. Auch Fricke²⁾ giebt bei seiner kritischen Besprechung der Salpeterbestimmungs-Methoden der Ulsch'schen Methode den Vorzug, während Hagen³⁾ allerdings ebenso entschieden die Lunge'sche Methode allen anderen vorzieht und Frühling⁴⁾ die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner empfiehlt, während Lunge⁵⁾ auf Fehlerquellen in der Ulsch'schen Methode hinweist, die Alberti und Hempel⁶⁾ als irrthümlich angenommene bezeichnen. Jedenfalls gebührt Fricke in Münster und dem chemischen Laboratorium von Alberti und Hempel in Magdeburg das Verdienst, die Vorzüge der Ulsch'schen Methode, die wir mit den Genannten als Zukunftsmethode des Salpeterhandels betrachten, den Fachgenossen gezeigt zu haben und Alberti und Hempel haben sich in ihrer neuesten Mittheilung⁷⁾ das weitere Verdienst erworben, die Frage der Beseitigung der im grossen englischen und Hamburger Salpeterhandel und in Folge dessen natürlich

¹⁾ Alberti u. Hempel (Z. angew. Ch. **1892**, 103) bezeichnen mit Recht die Chromat- und die Quarz-Methode als zu einer allgemeinen Anwendung ungeeignet und betonen, dass dieselben in ihrer Ausführung sehr peinlich und langwierig sind und bei Gegenwart von Jodat unrichtige Resultate liefern.

²⁾ Z. angew. Ch. **1891**, 239.

³⁾ Chem. Z. **1891**, 1528.

⁴⁾ Chem. Z. **1891**, 1559.

⁵⁾ Z. angew. Ch. **1891**, 633.

⁶⁾ Z. angew. Ch. **1892**, 103.

⁷⁾ ibidem.

auch in den Hamburger und Magdeburger Handelslaboratorien noch allgemein geltenden und angewandten Differenz-Methode und Refractionsgrade (S. 316) in Fluss gebracht zu haben. Alberti und Hempel heben mit Recht hervor, dass es eine Pflicht aller beteiligten Chemiker sei, für einen so bedeutenden Handelsartikel, wie Chilisalpeter¹⁾ sichere und allgemein anwendbare Bestimmungsmethoden unter Aufgabe der Differenzmethode festzusetzen.

Es freut den Herausgeber, dass seine hier kundgegebene Ansicht (Wahl der geeignetsten drei Methoden und Bevorzugung der Ulsch'schen Methode als der zweckentsprechendsten) sich im Wesentlichen mit der bei Abfassung seines Manuscriptes ihm noch nicht bekannten neuesten ausführlichen Mittheilung von Alberti und Hempel deckt.

Wir führen hier noch die Schlussfolgerungen dieser beiden Chemiker an, welche sie aus ihrer analytischen Prüfung der in Rede stehenden Frage ziehen und welchen wir uns vollkommen anschliessen.

1. Die zur Untersuchung von Chilisalpeter noch vielfach angewendete indirecte Differenzmethode (Bestimmung der Refractionsgrade) muss vollständig aufgegeben werden. Dieselbe liefert äusserst ungenaue Resultate und ist vom Standpunkte des Chemikers aus die Anwendung derselben nicht länger zu rechtfertigen.

2. Die directen Bestimmungsmethoden des Stickstoffes im Chilisalpeter mit dem Lunge'schen Nitrometer, nach der von Wagner verbesserten Schlösing-Grandeau'schen Methode und nach der Ulsch'schen Vorschrift geben genaue Resultate und ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

3. Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirthschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

4. Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist, neben der directen Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, die Bestimmung der verunreinigenden Bestandtheile erforderlich und wird eine genaue Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen nothwendig sein.

Methoden von Ulsch, modificirt vom Herausgeber.

Unsere Modificationen beziehen sich auf die Grösse des Reductionskolbens (welcher zugleich auch Destillationskolben ist), auf intensivere Luftkühlung und Fortfall aller sonstigen Kühlung bei der Destillation, auf Wegfall der das Mitreissen von alkalischer Flüssigkeit in das Destillat ver-

¹⁾ Im Jahre 1890 wurden nach Europa 952 Millionen kg Chilisalpeter importirt!

hütenden besonderen Kugelhöhre, auf Wegfall des Zurücktitirens, auf Art des Absorptionsgefäßes, auf die Menge des Absorptionsmediums, auf die Stärke der zum Titiren verwendeten Schwefelsäure und endlich auf die Verdoppelung der von Ulsch, resp. Fricke angewendeten Menge Substanz, Zersetzungsschwefelsäure, Eisenpulver und Natronlauge, wie solches von Alberti und Hempel¹⁾ bereits früher empfohlen wurde. Der Kern der vortrefflichen Ulsch'schen Methode bleibt hierbei völlig unverändert.

Zunächst hat man sich zu bereiten: 1. verdünnte Schwefelsäure (durch Mischen von 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure); 2. Natronlauge von 1,25 spec. Gewicht aus völlig stickstofffreiem Natronhydrat; 3. die zum Titiren verwendete Schwefelsäure, deren Stärke ich derart wähle, dass 50 ccm derselben genau 0,500 g chemisch reines Natriumcarbonat neutralisiren. Man kann diese Säure durch 10fache Verdünnung der auf S. 154 besprochenen Säure erhalten. Zu ihrer directen Herstellung vermischt man 10 Liter Wasser mit etwa 60 ccm gewöhnlicher conc. Schwefelsäure, prüft die Stärke mit 0,5 g Soda und berechnet hieraus den noch nöthigen Zusatz von Wasser (oder Säure).

Sodann werden von den gut durchgemischten und im Porzellanmörser noch etwas zerriebenen Durchschnittsproben der verschiedenen zu analysirenden Salpetermuster je 20,000 g abgewogen, zu 1000 ccm aufgelöst und hiervon 50 ccm (= 1,000 g Salpeter) in einen runden, geräumigen Glaskolben von gut 1 Liter Capacität (bis zum Halse) fließen gelassen. Die Länge des Kolbenhalses betrage gut 10, seine lichte Weite etwa $2\frac{3}{4}$ bis 3 cm. Hierauf giebt man zunächst je 1 g Ferrum hydrog. reductum und dann 20 ccm der verdünnten Schwefelsäure (1 : 2) in die einzelnen Kolben und setzt auf jeden Kolben der besseren Vorsicht halber einen gewöhnlichen Glastrichter. Unbedingt nöthig ist das Aufsetzen dieser Trichter aber nicht, da bei den gewählten Dimensionen der Kolben ein Verlust durch Verspritzen bei lebhafterer Gasentwicklung völlig ausgeschlossen ist. Man stellt nun zur Unterstützung der Gasentwicklung, wenn dieselbe nicht oder nicht mehr lebhaft genug ist, die Kolben auf Asbestplatten und erwärmt bei mässiger Flamme, so dass nach etwa 4 Minuten die Flüssigkeit in ruhiges Sieden kommt; dieses unterhält man noch etwa 6 Minuten, worauf die Reduction beendet ist.

Man lässt nun, falls man die Trichter aufgesetzt hatte, zuerst ein wenig abkühlen, damit das durch die Trichter eingegossene Wasser erstere nicht zerspringen mache, lässt alsdann etwa 150 ccm Wasser zufließen und übersättigt mit 50 ccm der oben genannten Natronlauge. Hierauf spült man noch mittelst der Spritzflasche, indem man den Kolben rasch

¹⁾ Z. angew. Ch. 1891, 398.

im Kreise dreht, alles etwa an der oberen inneren Wandung Hängende zur etwas dicklich gewordenen Flüssigkeit herab. Man giebt nun in jeden Kolben einige Körnchen Zinkpulver hinzu und stellt den einfachen Destillationsapparat wie folgt zusammen. Der Destillationskolben kommt auf einen gewöhnlichen, mit Asbestplatte bedeckten Dreifuss und wird geschlossen durch einen vollkommen dicht sitzenden Kautschukstopfen, durch welchen das in gewöhnlicher Weise gebogene Gasabführungsrohr führt. Der im Stopfen senkrecht sitzende Theil dieses Glasrohres hat eine Länge von 14—15 cm, wovon über dem Stopfen gut 10—12 cm herausragen, der nach abwärts zum Absorptionsgefäß gebogene Theil dieses Rohres hat eine Länge von etwa 7 cm. Man dreht (wegen der bedeutenden Länge des in die Absorptionsschüssel tauchenden zweiten Rohres) dieses Gasabführungsrohr nicht rechtwinklig zu dem Absorptionsgefäß, sondern parallel zu ihm laufend und verbindet mittelst eines ca. 10 cm langen Stückes Kautschukschlauches mit diesem Rohre (und zwar so, dass unter dem Kautschuk Rohr an Rohr unmittelbar stösst) das in die Absorptionsschüssel tauchende Rohr, das zunächst etwa auf eine Länge von 7 cm die geradlinige Fortsetzung des abwärts gebogenen Theiles des Gasabführungsrohres bildet, um dann in rechtwinkligem Bogen 50—60 cm lang in die Absorptionsschüssel geführt zu werden. Letztere ist eine gewöhnliche irdene Schüssel von etwa 800 ccm Capacität, die mit $\frac{1}{4}$ Liter destillirtes Wasser (zur Noth genügt auch klares Brunnenwasser) beschickt wird. In dieses Wasser giebt man etwa 2 Tropfen ziemlich concentrirter Lackmustinctur (500 g Lackmus lässt man mit 1 Liter destillirten Wassers 24 Stunden in einer irdenen Schüssel stehen, giesst die starke Lackmuslösung vorsichtig vom Bodensatze ab und bewahrt sie in mit Kork verschlossenen Fläschchen, die ein Luftzuführungsrohr und ein Ausgussrohr für die Tinctur haben). Die Flüssigkeit muss ziemlich schwach, aber deutlich blau gefärbt sein. Nun setzt man aus der über der Absorptionsschüssel stehenden Bürette vorsichtig einen Tropfen der titrirten Schwefelsäure (von genannter Stärke) hinzu und prüft mit empfindlichem Lackmuspapier (S. 113 u. 146) auf neutrale Reaction der Flüssigkeit. Ist dieselbe, event. unter Zusatz eines weiteren kleinen Tropfens erreicht, so beginnt nach dem höchst genauen Einstellen der Säure mittelst Schwimmers (und Loupe) auf Null sofort auf den Asbestplatten das Erwärmen des durch ausgeschiedenes Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrates grünbraun gefärbten, etwas dickflüssigen, aber absolut ruhig, ohne Stossen destillirenden Kolbeninhaltes. Ein Chemiker oder Gehülfe kann sehr gut vier solcher Destillationen gleichzeitig ausführen und (mit Einschluss des zeitweise nothwendigen erneuten Zufließenlassens von Säure aus den Büretten) scharf überwachen. Ist der Gehalt an Salpeter (wie bei technischen Betriebsanalysen) im Voraus dem Analysirenden ziemlich genau bekannt, so dass man gut 90 Proc.

sämmtlicher zu verbrauchender titrirter Schwefelsäure von Anfang an aus der Bürette hinzufliessen lassen kann, so kann man auch 6 Destillationen gleichzeitig in Angriff nehmen.

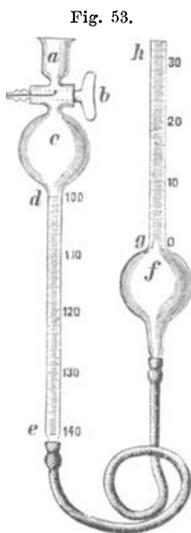
Sowie nun bei der Destillation die saure Flüssigkeit durch das Ammoniak jeweils wieder neutralisirt ist, verräth sich das neu hinzuströmende Ammoniak auf das Schärfste durch bläuliche Gasstreifen, die an der Ausmündungsstelle des Rohres in der röthlichen Absorptionsflüssigkeit in die Höhe steigen und letztere, wenn nicht neue Säure aus der Bürette hinzugelassen wird, bald schwach bläulich-röthlich färben. Doch auch dann ist noch absolut keine Gefahr für Ammoniakverlust, wenn man nur sofort jetzt für neuen Säurezufluss sorgt, wobei man stets durch Prüfung mittelst empfindlichen Lackmuspapieres auf neutraler Reaction möglichst hält. Gegen das Ende erwärmt sich die Flüssigkeit in der Absorptionsschüssel merklich, ohne dass man desshalb die geringste Besorgniss für verflüchtigendes Ammoniak haben müsste. Wenn schliesslich einige Minuten lang kein weiterer Zufluss von titrirter Schwefelsäure aus der Bürette nöthig war, so nimmt man das Glasrohr aus dem Absorptionsgefäss heraus, überzeugt sich durch den Geruch von dem völligen Freisein des Wasserdampfes von Ammoniak und unterbricht die Destillation.

Da bei den angegebenen Dimensionen des Destillationskolbens der siedende Flüssigkeitsspiegel ca. 18 cm unter dem Gasabführungsrohr sich befindet, so entfällt hiermit jede Gefahr des Mitgerissenwerdens von alkalischer Flüssigkeit. Wie man sich leicht durch Prüfung mit empfindlichem Lackmuspapier nach beendeter Destillation überzeugen kann, zeigen die an dem inneren Röhrende des Stopfens condensirten Wassertropfen stets neutrale Reaction.

Bei Zugrundelegung unserer titrirten Säure und der angewandten Substanzmenge (1,0 g) hat man die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure mit 1,597 bei Natronsalpeter und mit 1,899 bei Kalisalpeter zu multipliciren, um den Procentgehalt an Natrium-, resp. Kaliumnitrat zu finden. 1 ccm unserer titrirten Schwefelsäure entspricht 0,00263 g N, 0,00320 g NH_3 , 0,01014 g N_2O_5 , 0,01597 g NaNO_3 und 0,01899 g KNO_3 . 100 Th. Natronsalpeter geben 20,00 Proc., 100 Th. Kalisalpeter 16,81 Proc. Ammoniak und enthalten 16,47 Proc., resp. 13,84 Proc. Stickstoff. Für chemisch reinen Natronsalpeter wird man bei unserem Versuche 62,6 ccm und für chemisch reinen Kalisalpeter 52,65 ccm titrirter Schwefelsäure brauchen. Man wendet zweckmässig in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte Glashahn-Büretten von 100 ccm an, doch genügen auch selbstverständlich gewöhnliche, in $\frac{1}{10}$ getheilte Mohr'sche 50 ccm - Büretten. Man möge nur die übrigen Bestimmungen (Refraktionsgrade und event. Kalibestimmung) vor der Stickstoffbestimmung machen, um auf alle Fälle vor einem grösseren Irrthum in Abschätzung der nöthigen titrirten Schwefelsäure bewahrt zu bleiben. Hat man dann

sicher über 50 ccm titrirter Säure zu verbrauchen, so lässt man eine ganze Bürettenfüllung von 50 ccm vor Beginn der Destillation in die Absorptionsschüssel fließen, füllt von Neuem auf Null auf und beginnt dann den Versuch.

Man hat für diesen Versuch mindestens auf 0,05 ccm, besser auf 0,025 ccm genau abzulesen. Die Resultate sind — auch in den Händen technischer Gehülfen, die ja nicht nur in Fabriken, sondern auch in grossen, mit Specialanalysen viel beschäftigten Handelslaboratorien etc. häufig Verwendung finden — äusserst scharf bei nur einiger Achtsamkeit und Uebung und sollen nicht mehr als höchstens $\pm 0,05$ ccm Säure (entsprechend in unserem Falle $\pm 0,08$ Proc. Natronsalpeter und $\pm 0,09$ Proc. Kalisalpeter) bei Controlanalysen differiren. Bei Anwendung von in $\frac{1}{20}$ ccm getheilten Büretten kann man diesen Maximalfehler leicht auf die Hälfte reduciren. Diese Genauigkeit stimmt vollkommen mit den von Fricke¹⁾ für die ursprüngliche Ulsch'sche Methode mitgetheilten Zahlen überein. Fricke fand für chemisch reinen Natronsalpeter (N-Gehalt 16,47 Proc.) 16,45 und 16,44 Proc. Stickstoff, also eine Abweichung von $-0,02$ und $-0,03$ Proc. vom richtigen Gehalt, entsprechend einer Differenz von $-0,12$, resp. $-0,18$ Proc. Natronsalpeter, während die beiden Versuche untereinander um 0,01 Proc. N oder 0,06 Proc. Natriumnitrat differirten. (Vgl. auch die von Lunge mitgetheilten Controlanalysen mit seinem Nitrometer für Salpeter. (S. 328.)



Die Lunge'sche Methode mittelst Nitrometer.

Lunge bringt sein Nitrometer (S. 63) in etwas veränderter Gestalt (Fig. 53) für die Analyse des Salpeters in Anwendung.

Das Instrument ist in dieser Modification als „Nitrometer für Salpeter“ allgemein bekannt.

a ist der Einlauffrichter, *b* der Dreiweghahn, ganz wie bei dem alten Nitrometer eingerichtet, jedoch namentlich der Hahn sehr dickwandig. *c* ist eine dickwandige Kugel, welche beinahe 100 ccm fasst (das Lunge'sche Nitrometer für Säuren ist, weil es höchstens 50 ccm fasst, zur Analyse von Salpeter nicht geeignet). Sie setzt sich in das Rohr *d e* fort, dessen Theilung bei *d* mit dem Striche 100 beginnt und bis 140 ccm geht. (Man wird gut thun, bei einem neuen Instrumente nachzumessen, ob dasselbe bei geschlossenem Hahne wirklich genau 100 ccm bis zur Marke *d* fasst und anderenfalls das Mehr oder Weniger bei jeder Bestimmung in An-

¹⁾ Z. angew. Ch. 1891, 241.

schlag zu bringen.) Auf der anderen Seite trägt das Niveaurhr unten eine ebenfalls 100 ccm fassende Kugel *f*, darüber ein Rohr *g h* in gleicher Weite wie *d e*, und ebenfalls in Cubikcentimeter getheilt. (Eigentlich kommt es hier gar nicht auf den Inhalt, sondern nur auf den Verticalabstand der Grade an.)

Um die schwere Quecksilbermasse zu tragen, construirte Lunge einen eigenen Halter, der sich gut bewährt hat. Fig. 54 zeigt ihn von oben gesehen. Es ist ein Arm, an einer verticalen Stange durch einen seitlich aufgeschnittenen Muff stellbar, vorn in einen mit Kork gefütterten Ring auslaufend, welcher so weit ausgeschnitten ist, dass man die Röhren *d e*, resp. *g h* leicht ein- oder ausschieben kann. Während des Gebrauches ist der Ring vorn durch das bewegliche Stück *k* geschlossen, das mit runden Vorsprüngen in entsprechenden Nuthen des Ringes läuft und nach unten (wie die Seitenansicht *k'* zeigt) sich etwas verengert, so dass es nicht herausfallen kann.

Die Operation ist folgende. Man wiegt so viel Salpeter ab, dass derselbe bei der herrschenden Temperatur und dem mittleren Barometerdrucke über 100, besser 110—120 ccm Gas abgeben wird. Im Sommer beträgt dies bei Natronsalpeter etwa 0,360 g, bei Kalisalpeter etwa 0,440 g. Da der Salpeter nur wenige Procent Verunreinigungen zu enthalten pflegt, so wird man ohne Schwierigkeit den Punkt treffen, wo das entwickelte Gas zwischen den Punkten *d* und *e* abzulesen ist. Man wiegt die Substanz in einem engen Röhrchen, leert dasselbe in den Becher *a* aus, so dass die Substanz ganz auf den Boden des Bechers kommt, und wiegt später das Röhrchen zurück. Nun spritzt man etwa 1 ccm Wasser in den Becher und wartet einige Augenblicke, bis der Salpeter grösstentheils zergangen ist. Bei Kalisalpeter tritt dies nur unvollständig ein; man braucht es aber nicht abzuwarten, denn wenn man bei gesenktem Niveaurhr den Hahn *b* vorsichtig dreht, so spült das darüberstehende Wasser das ungelöste Salz rein hindurch. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass vorher der Hahn *b* so gestellt sein muss, dass keine seiner Bohrungen mit *a* communicirt. Man spült mit einigen Tropfen (höchstens $\frac{1}{2}$ ccm) Wasser nach und lässt sodann etwa 15 ccm concentrirte reine Schwefelsäure nachlaufen. Natürlich wird viel Wärme entwickelt und die Gasentwicklung beginnt bald. Sie wird wie gewöhnlich durch Schütteln beendigt, was sehr gut geht, so lange noch Quecksilber in *c* steht. Man stellt das Niveaurhr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr einer Undichtheit des Hahnes zu vermeiden. Schliesslich ist das Quecksilber nach *f* hinüber gedrängt und steht theilweise in *g h*. Man lässt mindestens eine halbe Stunde, besser eine Stunde stehen, damit das Instru-

Fig. 54.



ment die Temperatur des Raumes annimmt und stellt nun die Röhren ein, um ablesen zu können. Die Säureschicht auf dem Quecksilber in *d e* ist ziemlich hoch; aber wenn man das Quecksilber in *g h* um soviel höher als in *e d* stellt, dass auf je 7 Theilstriche der Säure zu letzterem 1 Theilstrich Quecksilber in *g h* zugegeben wird, so wird man das Gas so gut wie genau unter Atmosphärendruck gebracht haben. Um ganz sicher zu gehen, giesst man etwas Schwefelsäure in den Becher *a* und öffnet vorsichtig den Hahn *b*. Jetzt soll nur soviel Säure in das Rohr einfließen, als dem Ueberdrucke der Säure in *a* entspricht, die übrige Säure wird durch Capillarität im Hahnrohr festgehalten, wenn nicht das Rohr *f g h* zu tief stand. Bei vorsichtigem Oeffnen von *b* sieht man schon an der zu grossen Schnelligkeit des Einlaufens der Säure, ob letzteres der Fall war, und kann durch sofortiges Schliessen von *b* den Versuch retten.

Nachdem Barometerstand und Temperatur zugleich abgelesen wurden, reducirt man das Gasvolumen nach den im 3. Bande mitgetheilten Gasreductionstabellen auf 0° und 760 mm Druck, oder man nimmt die Reduction mittelst eines der bekannten Reductionsinstrumente von Winkler (siehe im Abschnitte „technische Gasanalyse“) oder von Lunge vor, wenn man überhaupt nicht, was natürlich das Beste ist, sich zu diesen Bestimmungen eines Lunge'schen Gasvolumeters (S. 92) bedient.

Jeder Cubikcentimeter NO entspricht 0,003805 g NaNO_3^1). Hieraus ergibt sich, wenn *a* das angewendete Gewicht ist, der Procentgehalt durch die einfache Formel:

$$\frac{0,003805 \times 100 \times x}{a}$$

Es ist gut, sich bei jedem frisch bezogenen Nitrometer davon zu überzeugen, ob es bis zur Marke 100 genau 100 ccm fasst, indem man es nach Lunge umkehrt, Quecksilber bis zur Marke 100 einfüllt, dieses ablaufen lässt und wägt; es soll (auf 0° reducirt) 1396 g wiegen. Wenn nicht, so muss man jeder Ablesung entsprechend viel zugeben oder davon abziehen.

Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend. Ein gut krystallisirter, trockener Natronsalpeter ergab in vier Versuchen: 99,10%

98,95 -

99,00 -

99,20 -

Chloride und organische Substanzen, in der Menge, wie sie etwa hier vorkommen können, stören nicht.

¹⁾ Vergl. Tabelle S. 97.

Die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner.

In ein Kochfläschchen von 250—300 ccm Inhalt, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glasbahn. Das untere, eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Oeffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr, geeignet gebogen bis in eine mit ausgekochtem Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Maassröhre, letztere zweckmässig oben mit Glashahn versehen und von oben nach unten in $\frac{1}{10}$ ccm eingetheilt. In das Kochfläschchen bringt man nun 40 ccm Eisenchlorürlösung (400 g Fe Cl₂ auf 1 l) und ebensoviel ausgekochte Salzsäure (10 % HCl). Man vertreibt nun durch anhaltendes Kochen und mit der Vorsorge, dass das Trichterrohr stets etwas Salzsäure enthält, die atmosphärische Luft aus dem Apparat. Ist dies in bekannter Weise geprüft, so bringt man das Gasleitungsrohr unter die Maassröhre und in das Trichterrohr 10 ccm einer Normal-Salpeterlösung, die im Liter genau 33 g reines salpetersaures Natron enthält. Der Glashahn wird nun so gestellt, dass die Normallösung langsam in die siedende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so wird das Trichterrohr zweimal mit 10 procentiger Salzsäure nachgespült und die Säure in gleicher Weise wie die Substanz tropfenweise in die siedende Eisenlösung gebracht. Findet keine Entbindung von Stickoxydgas mehr statt, so ist die Operation beendet. Es entstehen in obigem Falle ca. 90 ccm Stickoxydgas. Die Maassröhre wird entfernt und sorgfältig mit untergehaltenem Wasserschälchen in einen entsprechend hohen Glascylinder mit Wasser gebracht. Nun verfährt man mit einer zweiten Maassröhre und ohne dass die Eisenlösung aufhört zu sieden mit einem abgemessenen Theil der Lösung der zu untersuchenden Substanz in gleicher Weise, so mit einer dritten, vierten u. s. f. Probe. Haben die in dem Kühlcylinder sich sammelnden Röhren dieselbe Temperatur erlangt, so liest man das Volumen Stickoxydgas mit Gleichstellung des äusseren und inneren Wasserniveaus ab. Einfache Umrechnung auf das aus der Normallösung gebildete Volumen Gas ergiebt den Gehalt. In dieser Weise ausgeführt ist die Methode sehr einfach und empfehlenswerth, erfordert allerdings einiges Geschick des Analytikers.

Die Chromat- und die Quarz-Glühmethode.

Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung (s. S. 317) entwässerten 0,8000 g Substanz werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Theile sauren und neutralen chromsauren Kalis gebracht, hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmässig schmilzt. Gewichtsverlust = N₂ O₅.

Hierbei dürfen keine kohlen-sauren Alkalien zugegen sein¹⁾. Unter ähnlichen Verhältnissen kann man 2 g des Salzes mit der etwa 7fachen Menge von geglühtem kohlen-säurefreien Quarzsand oder Quarzpulver 2—4 Stunden erhitzen, so dass der Tiegel lebhaft glüht. Die Feuchtigkeit ist dann natürlich wieder wie bei ersterer Methode bestimmt²⁾.

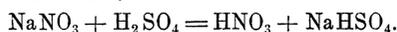
B. Schwefelsäure.

Ihre Prüfung erfolgt nach S. 255.

C. Salpetersäure.

I. Allgemeines.

Dieselbe wird gegenwärtig ausschliesslich durch Zersetzen von Natronsalpeter mit (etwa 60grädiger) Schwefelsäure fabricirt.



Man wendet zweckmässig hierbei einen Ueberschuss von Schwefelsäure an, damit der gebildete Rückstand von Bisulfat noch in leicht flüssigem Zustande bequem aus den Zersetzungsgefässen entfernt werden kann. Verloren ist dieser Ueberschuss nicht, da er bei allen Verwendungen des Bisulfates wieder nutzbar gemacht wird.

Als Zersetzungsgefässe dienten früher in Galeerenöfen auf beiden Seiten derselben eingesetzte Glasretorten. Gegenwärtig wendet man meist Cylinder oder auch Kessel von Gusseisen an. Die Salpetersäure wird in flaschenförmigen, thönernen Vorlagen (Bombonnes oder Tourilles), zweckmässig unter Anwendung des Göbel'schen, in fortwährend erneuertem Kühlwasser liegenden, Zersetzungsgefäss mit Vorlage verbindenden Glasröhrenkühlers, condensirt. Man erhält so eine noch gefärbte Säure von 40 bis 42° B. Gewöhnlich sind zwei Retorten mit zwei parallelen Reihen Tourilles mit einem Plattenthurm verbunden. Soll die Säure nicht für die Schwefelsäurefabrikation dienen, so ist ein Raffiniren derselben mittelst Durchleiten von Luft in die schwach erwärmte Säure nothwendig. Sie wird hierdurch farblos. Die Luft mit den in ihr fortgeführten Gasen wurde früher durch einen kleinen mit Wasser gespeisten Koksthurm, jetzt in der Regel und besser durch einen Lunge-Rohrman'n'schen Plattenthum⁴⁾ geleitet, wobei sich eine verdünnte Salpetersäure condensirt. Ebenso lässt man die

¹⁾ S. Perfoz, Z. anal. Ch. **1862**, 85 und Fresenius, ebendas. 183.

²⁾ Märcker und Abesser, Z. anal. Ch. **1873**, 281; ferner Reich, ebendas. **1862**, 86 und Fresenius, ebendas. **1862**, 185.

³⁾ Ueber ihre Fabrikation vergl. namentlich Schwarzenberg, Chem. Producte aus unorganischen Materialien (Bolley's chem. Technologie) S. 281—312.

⁴⁾ Z. angew. Ch. **1889**, 603; **1890**, 156.

aus der letzten Vorlage austretenden Gase vortheilhaft noch einen kleinen, mit 60 grädiger Schwefelsäure berieselten Koksthurm passiren, wobei die noch verwerthbaren Oxyde des Stickstoffes in Form von Nitrose absorbirt werden.

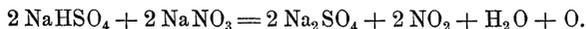
Häufig benutzt man gegenwärtig in der Schwefelsäurefabrikation die Abfallsäure der Anilinfabriken, herrührend von der Fabrikation des Nitrobenzols oder auch die gleiche Abfallsäure von der Nitroglycerin-Darstellung. Man führt diese wesentlich aus einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Abfallsäuren, die — namentlich bei der Säure von Nitroglycerin völlig frei von Oeltröpfchen sein müssen — im Glover oder in der Kochtrommel in die Fabrikation ein. Liegen Farbenfabrik und chemische Fabrik nahe genug bei einander, so wird letztere meistens die Abfallsäure als theilweise Zahlung für die zum Nitriren gelieferte concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zurücknehmen.

Die rauchende Salpetersäure, welche als eine gesättigte Lösung von Untersalpetersäure in weisser rauchender Salpetersäure anzusehen ist, wird durch Zersetzung von 2 Mol. Chilisalpeter mit 1 Mol. Schwefelsäure erhalten, wobei zunächst folgende Reaction vor sich geht:



Es wird hierbei also zuerst fast farblose Salpetersäure destilliren und ein aus Bisulfat und Natriumnitrat bestehender Rückstand verbleiben, welcher bei weiterem Erhitzen neutrales Sulfat (und als Zersetzungsproducte der momentan gebildeten Salpetersäure) Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff liefert¹⁾. Die Untersalpetersäure wird in der bereits beim ersten Theil des Processes condensirten Salpetersäure absorbirt, wodurch die rothe rauchende Salpetersäure gebildet wird.

Die Zersetzungsgleichung für den zweiten Theil des Processes ist:



Die rothe rauchende Salpetersäure kann man auch dadurch darstellen, dass man je 100 Th. Chilisalpeter und Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. unter Zusatz von 3½ Th. Stärke destillirt.

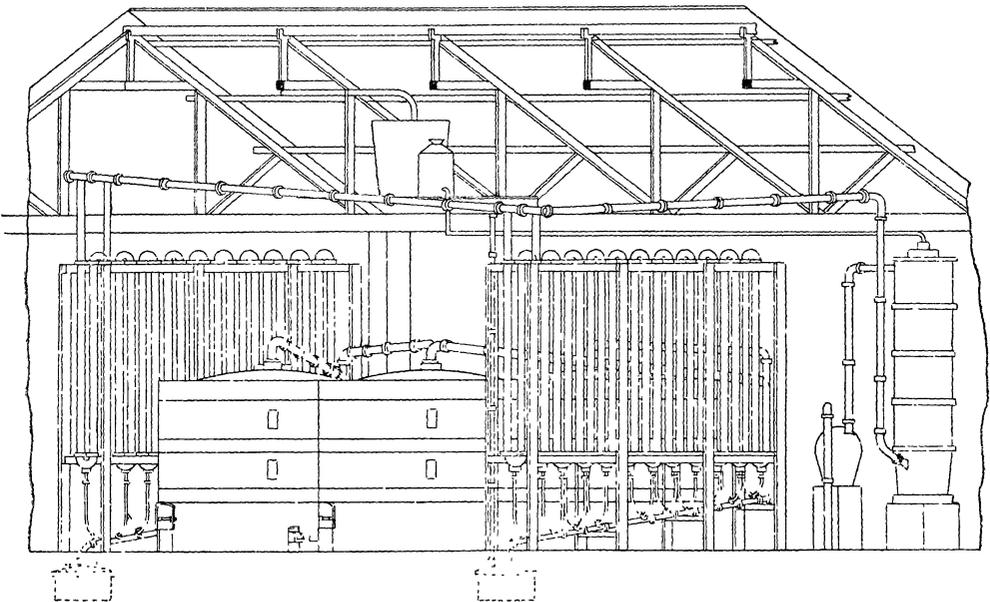
Sehr wichtige Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation hat O. Guttman²⁾ gemacht. Bisher musste man stets sehr langsam destilliren und die Thonvorlagen so kühl als möglich halten, da bei zu starker Erhitzung der Retorte oder des Cylinders die Masse zu kochen und zu schäumen begann, so dass sie in die Ueberlaufsröhren strömte und die-

¹⁾ Man kann demnach rothe rauchende Salpetersäure auch dadurch herstellen, dass man gleiche Aequivalente Natriumbisulfat und (völlig wasserfreien) Chilisalpeter erhitzt und die Zersetzungsgase in vorgeschlagener conc. Salpetersäure absorbiren lässt.

²⁾ Z. angew. Ch. 1890, 507; 1891, 238.

selben verstopfte. Bei diesem relativ kühlen und langsamen Gange der Destillation wurden selbstverständlich Untersalpetersäure und Chlor zum grössten Theile in der Säure zurückgehalten. Die flaschenförmigen Tourilles führten weitere bedeutende Uebelstände mit sich. Um eine grosse Kühlfläche zu erzielen, musste man sehr viele Tourilles zu einer Batterie vereinigen, was sehr kostspielig wurde und sehr viel Raum einnahm. Ausserdem war die Form der Tourilles sehr ungünstig für eine wirksame Kühlung und letztere wurde noch durch das Verbleiben der heissen condensirten Säure in den Tourilles bedeutend erschwert. Die eine Zeit lang

Fig. 55.



stark verwendeten Thonkühlschlangen passen noch schlechter dazu als Tourilles, da sie alle Gase im Augenblicke der Bildung condensiren und desshalb sehr schwache und unreine Säure liefern.

Guttman n's neue Condensations-Batterie ist eigentlich nichts Anderes als eine lothrechte Kühlschlange aus Steinzeug der bekannten Rohmann'schen Fabrik¹⁾, welches sich so gut verarbeiten lässt, dass die Röhren nur 8 mm Wandstärke haben und natürlich dadurch gegenüber anderen Erzeugnissen eine wesentlich vermehrte Kühlfähigkeit besitzen. Ausserdem

¹⁾ Firma Ludwig Rohmann in Krauschwitz bei Muskau (Oberlausitz) ist von Guttman ausschliesslich zur Erzeugung und zur Ertheilung näherer Auskünfte über das ganze System berechtigt.

ist ihr vorzügliches Verhalten gegenüber dem fortwährenden Wechsel von starker Hitze und in Bewegung befindlicher kalter Luft hervorzuheben. Der Durchmesser der Röhren ist so gewählt, dass er die verhältnissmässig grösste Kühlfläche und doch genügend Raum bietet, um den nicht condensirten Gasen neben der Salpetersäure freien Abzug zu gestatten. Jede Röhre ist abwechselnd oben und unten durch einen Bogen mit dem nächsten Rohre verbunden, und jedes Röhrenpaar mündet in einen Bogen, welcher durch einen Säureverschluss mit einem für je zwei Batterien gemeinsamen Ableitungsröhre verbunden ist, welches wieder in ein Sammelgefäss mündet. Das letzte Rohr der Batterie führt zu einem Lunge-Rohrman'n'schen Thurme, wohin auch die aus dem Sammelgefässe aufsteigenden Gase geleitet werden. Wie man ferner aus der Zeichnung ersieht, sind sowohl die Condensations- wie die Ablaufrohre aus 2,5 m langen Stücken hergestellt. Dies vermindert die Anzahl der Kittstellen, eine der Hauptursachen von Sprüngen und fortwährenden Tropfens und giebt dem Ganzen eine grosse Stabilität. Die Anwendung des Lunge-Rohrman'n'schen Thurmes mit seiner vorzüglichen Absorptionsfähigkeit ist eine Bedingung des ganzen Verfahrens, wenn man nicht unverhältnissmässige Auslagen für Koksthürme machen will, besonders dort, wo gesetzlich nur eine bestimmte Menge von Säure in den Schornstein entweichen darf, da bei dieser Batterie eine weit grössere Menge von Untersalpetersäure und Chlor nach dem Thurme tritt.

Ferner hat auch Guttman die Construction der Retorten (die den Cylindern vorzuziehen sind) so geändert, dass das Ueberschäumen verhindert wird und etwa angegriffene Theile bequem ausgewechselt werden, während das Bisulfat selbstthätig abläuft. Ausserdem sind die Retorten in Gruppen zu vier (oder auch in Längsreihen) gekuppelt, so dass ein Minimum an Raum nöthig wird. Mit Hülfe einer solchen Guttman'n'schen Batterie kann man die Destillation beliebig heiss treiben, die Salpetersäure wird fortwährend abgeleitet, Untersalpetersäure, Chlor und Wasser bleiben in Gasform und gehen nahezu vollständig in den Thurm. Man erhält eine concentrirte Säure¹⁾ bis über 94 Proc. Monohydrat und bis unter 1 Proc. Untersalpetersäure. Die Dauer der Erzeugung wird auf mehr als die Hälfte herabgesetzt und beträgt 10 bis 11 Stunden (früher 24 bis 28 Stunden), wobei alle 24 Stunden (früher alle zwei Tage) eine neue Operation beginnen kann.

Die erhaltene Säure hat sich stets frei von Chlor, Jod, Sulfaten etc. erwiesen. Der nach vorsichtigem Abrauchen geglühte Rückstand betrug

¹⁾ Guttman betont mit Recht, dass es unter allen Umständen (nicht allein für Zwecke der Sprengstofffabrikation) vortheilhafter ist, direct auf starke Salpetersäure (von 93—94% Monohydrat) zu arbeiten und die Verdünnung mit Wasser dem Käufer selbst zu überlassen.

immer 0,003 Proc. (wovon 0,0002 PbO und 0,0028 Fe₂O₃). Es wird deshalb auch diese so gewonnene Säure nach erfolgtem Austreiben der Untersalpetersäure für Laboratoriumszwecke als chemisch reine Säure mit sehr gutem Erfolg verwendet.

Die chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. 59099) bringt, um sofort gereinigte Salpetersäure zu erhalten, zwischen dem Entwickler und einem beliebigen Rückflusskühler ein Sammelgefäß an, in welches alle im Rückflusskühler verflüssigte Säure in möglichst heissem Zustande zurückfließt und in diesem Zustande erhalten wird. Die niederen NO-Verbindungen und Halogenverbindungen entweichen.

2. Eigenschaften der gewöhnlichen und rauchenden Salpetersäure.

Das Salpetersäureanhydrid ist gleich dem Schwefelsäureanhydrid ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, in rhombischen Säulen krystallisirender, bei ca. 30° schmelzender und bei 45—50° siedender Körper, welcher nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden kann.

Von den Hydraten der Salpetersäure sind am wichtigsten: das einfache und das vierfache Hydrat.

Das Salpetersäuremonohydrat ist eine stark ätzende, farblose, an der Luft rauchende, saure, bei —40° fest werdende Flüssigkeit von 1,55 specifischem Gewicht oder 52° B. bei 15°. Es siedet (unter theilweiser Zersetzung) bei 86°. Dabei wird die in der Retorte verbleibende Säure unter fortwährender Erhöhung des Siedepunktes immer wasserreicher, bis zur erfolgten Bildung von

Vierfachem Salpetersäurehydrat. Dasselbe enthält in 100 Theilen 40 Th. Wasser und 60 Th. Salpetersäure (während im Monohydrat auf 14,3 Th. Wasser 85,7 Th. Salpetersäure kommen). Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,42 specifischem Gewicht oder 43° B. Es siedet (bei constant bleibendem Siedepunkt) bei etwas über 120°. Das „doppelte Scheidewasser“ ist vierfaches Hydrat, während das „einfache Scheidewasser“ bei einem specifischen Gewicht von 1,338 (entsprechend 37° B.) auf 1 Aeq. Säure ungefähr 7 Aeq. Wasser enthält.

Salpetersäure, welche mehr oder weniger Wasser enthält, als dem vierfachen Hydrat entspricht, siedet bei einer niedrigeren Temperatur als dieses. Bei der Destillation solcher stärkeren oder schwächeren Säuren erhöht sich der Siedepunkt, erstere geben hierbei, indem sie allmählich schwächer werden bis zur Bildung des vierfachen Hydrates, ein stärkeres Destillat; letztere werden stärker, bis gleichfalls das genannte Hydrat gebildet ist und liefern hierbei ein schwächeres Destillat.

Die rothe rauchende Salpetersäure hat gewöhnlich ein speci-

fisches Gewicht von ca. 1,5 oder 49^o B., ist aber nicht selten bedeutend schwächer. Sie kann von den Dämpfen der Untersalpetersäure um so leichter befreit werden, je höher ihr Wassergehalt ist. Setzt man zu rother Säure nach und nach Wasser in kleinen Mengen, so färbt sie sich unter Entwicklung rother Dämpfe erst grün, dann blau, um endlich farblos zu werden. Die Untersalpetersäure zersetzt sich hierbei mit Wasser in Salpetersäurehydrat und (blaue) salpetrige Säure. So lange also noch ausserdem rothgelbe Untersalpetersäure vorhanden ist, muss die Farbe der Flüssigkeit eine grüne sein. Die schliesslich allein noch vorhandene salpetrige Säure zersetzt sich mit mehr Wasser zu Salpetersäurehydrat und Stickoxyd, d. h. die Flüssigkeit wird farblos.

Salpetersäure, welche etwas Untersalpetersäure oder salpetrige Säure enthält, wirkt weit kräftiger oxydirend als reine Säure.

3. Prüfungen der gewöhnlichen Salpetersäure.

a) Die Ermittlung der Stärke erfolgt mit dem Densimeter oder Aräometer unter Benutzung der neuen Tabelle von G. Lunge und H. Rey¹⁾ (siehe S. 336—338). Hinsichtlich der Details der behufs Herstellung dieser Tabelle für die Bestimmung der Volumgewichte und des Procentgehaltes der Salpetersäuren angewendeten Methoden kann im Allgemeinen auf das bei Salzsäure (S. 300) Gesagte verwiesen werden. Während aber bei der Salzsäure die Proben mit der bekannten Winkler'schen Hahnpipette für die höchsten Concentrationen in Glaskügelchen abgewogen wurden, verwendeten Lunge und Rey für den gleichen Zweck bei der Salpetersäure eine neue sog. Kugelhahnpipette²⁾. Die Darstellung von reiner Salpetersäure höchster Concentration erfolgte durch Destillation einer in gewöhnlicher Art dargestellten und gebleichten Säure von 98,7 Proc. Gehalt mit dem doppelten Volumen Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) aus einer Retorte im Vacuum. Die Abweichungen der Analysen betruhen selten über $\pm 0,02$, niemals über $\pm 0,03$, die Volumgewichtsbestimmungen stimmen unbedingt bis auf $\pm 0,0001$. Alle Beobachtungen wurden bei 13^o, 15^o und 17^o angestellt und hieraus die Abweichungen der Volumgewichte für $\pm 1^o$ in der S. 338 folgenden Tabelle verzeichnet.

Ebenso wie bei den Tabellen für Schwefelsäure (S. 260) und Salzsäure (S. 301) sind auch hier die Volumgewichte auf $\frac{15^o}{4^o}$ und die Luftleere umgerechnet und beziehen sich selbstverständlich ebenfalls auf chemisch-reine Säuren. Während nun die Tabellen für Schwefelsäure und Salzsäure trotzdem in den niederen Gliedern ohne erhebliche Fehler auch für

¹⁾ Z. angew. Ch. 1891, 165.

²⁾ Dieselbe ist beschrieben im 3. Band der „Untersuchungs-Methoden“.

Tabelle der Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Concentration bei 15° C.
(bezogen auf Wasser von 4°).

Volum- Gewicht bei 15° 4° (luftleer)	Grade Baumé	Grade Tward- del	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N ₂ O ₅	HNO ₃	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48 1/2° Bé.	N ₂ O ₅	HNO ₃	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48 1/2° Bé.
1·000	0	0	0·08	0·10	0·19	0·16	0·10	0·001	0·001	0·002	0·002	0·001
1·005	0·7	1	0·85	1·00	1·89	1·61	1·03	0·008	0·010	0·019	0·016	0·010
1·010	1·4	2	1·62	1·90	3·60	3·07	1·95	0·016	0·019	0·036	0·031	0·019
1·015	2·1	3	2·39	2·80	5·30	4·52	2·87	0·024	0·028	0·053	0·045	0·029
1·020	2·7	4	3·17	3·70	7·01	5·98	3·79	0·033	0·038	0·072	0·061	0·039
1·025	3·4	5	3·94	4·60	8·71	7·43	4·72	0·040	0·047	0·089	0·076	0·048
1·030	4·1	6	4·71	5·50	10·42	8·88	5·64	0·049	0·057	0·108	0·092	0·058
1·035	4·7	7	5·47	6·38	12·08	10·30	6·54	0·057	0·066	0·125	0·107	0·068
1·040	5·4	8	6·22	7·26	13·75	11·72	7·45	0·064	0·075	0·142	0·121	0·077
1·045	6·0	9	6·97	8·13	15·40	13·13	8·34	0·073	0·085	0·161	0·137	0·087
1·050	6·7	10	8·71	8·99	17·03	14·52	9·22	0·081	0·094	0·178	0·152	0·096
1·055	7·4	11	8·13	9·84	18·64	15·89	10·09	0·089	0·104	0·197	0·168	0·107
1·060	8·0	12	9·15	10·68	20·23	17·25	10·95	0·097	0·113	0·214	0·182	0·116
1·065	8·7	13	9·87	11·51	21·80	18·59	11·81	0·105	0·123	0·233	0·198	0·126
1·070	9·4	14	10·57	12·33	23·35	19·91	12·65	0·113	0·132	0·250	0·213	0·135
1·075	10·0	15	11·27	13·15	24·91	21·24	13·49	0·121	0·141	0·267	0·228	0·145
1·080	10·6	16	11·96	13·95	26·42	22·53	14·31	0·129	0·151	0·286	0·244	0·155
1·085	11·2	17	12·64	14·74	27·92	23·80	15·12	0·137	0·160	0·303	0·258	0·164
1·090	11·9	18	13·31	15·53	29·41	25·08	15·93	0·145	0·169	0·320	0·273	0·173
1·095	12·4	19	13·99	16·32	30·91	26·35	16·74	0·153	0·179	0·339	0·289	0·184
1·100	13·0	20	14·67	17·11	32·41	27·63	17·55	0·161	0·188	0·356	0·304	0·193
1·105	13·6	21	15·34	17·89	33·89	28·89	18·35	0·170	0·198	0·375	0·320	0·203
1·110	14·2	22	16·00	18·67	35·36	30·15	19·15	0·177	0·207	0·392	0·335	0·212
1·115	14·9	23	16·67	19·45	36·84	31·41	19·95	0·186	0·217	0·411	0·350	0·223
1·120	15·4	24	17·34	20·23	38·31	32·67	20·75	0·195	0·227	0·430	0·366	0·233
1·125	16·0	25	18·00	21·00	39·77	33·91	21·54	0·202	0·236	0·447	0·381	0·242
1·130	16·5	26	18·66	21·77	41·23	35·16	22·33	0·211	0·246	0·466	0·397	0·252
1·135	17·1	27	19·32	22·54	42·69	36·40	23·12	0·219	0·256	0·485	0·413	0·263
1·140	17·7	28	19·98	23·31	44·15	37·65	23·91	0·228	0·266	0·504	0·430	0·273
1·145	18·3	29	20·64	24·08	45·61	38·89	24·70	0·237	0·276	0·523	0·446	0·283
1·150	18·8	30	21·29	24·84	47·05	40·12	25·48	0·245	0·286	0·542	0·462	0·293
1·155	19·3	31	21·94	25·60	48·49	41·35	26·26	0·254	0·296	0·561	0·478	0·304
1·160	19·8	32	22·60	26·36	49·92	42·57	27·04	0·262	0·306	0·580	0·494	0·314
1·165	20·3	33	23·25	27·12	51·36	43·80	27·82	0·271	0·316	0·598	0·510	0·324
1·170	20·9	34	23·90	27·88	52·80	45·03	28·59	0·279	0·326	0·617	0·526	0·334
1·175	21·4	35	24·54	28·63	54·22	46·24	29·36	0·288	0·336	0·636	0·543	0·345
1·180	22·0	36	25·18	29·38	55·64	47·45	30·13	0·297	0·347	0·657	0·560	0·356
1·185	22·5	37	25·83	30·13	57·07	48·66	30·90	0·306	0·357	0·676	0·577	0·366
1·190	23·0	38	26·47	30·88	58·49	49·87	31·67	0·315	0·367	0·695	0·593	0·376
1·195	23·5	39	27·10	31·62	59·89	51·07	32·43	0·324	0·378	0·715	0·610	0·388
1·200	24·0	40	27·74	32·36	61·29	52·26	33·19	0·333	0·388	0·735	0·627	0·398
1·205	24·5	41	28·36	33·09	62·67	53·23	33·94	0·342	0·399	0·755	0·644	0·409
1·210	25·0	42	28·99	33·82	64·05	54·21	34·69	0·351	0·409	0·775	0·661	0·419
1·215	25·5	43	29·61	34·55	65·44	55·18	35·44	0·360	0·420	0·795	0·678	0·431
1·220	26·0	44	30·24	35·28	66·82	56·16	36·18	0·369	0·430	0·815	0·695	0·441
1·225	26·4	45	30·88	36·03	68·24	57·64	36·95	0·378	0·441	0·835	0·712	0·452
1·230	26·9	46	31·53	36·78	69·66	59·13	37·72	0·387	0·452	0·856	0·730	0·466
1·235	27·4	47	32·17	37·53	71·08	60·61	38·49	0·397	0·463	0·877	0·748	0·475
1·240	27·9	48	32·82	38·29	72·52	61·84	39·27	0·407	0·475	0·900	0·767	0·487

Volum- Gewicht bei 15° 4° (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twad- del	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N ₂ O ₅	HNO ₃	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48 1/2° Bé.	N ₂ O ₅	HNO ₃	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48 1/2° Bé.
1.245	28.4	49	33.47	39.05	73.96	63.07	40.05	0.417	0.486	0.921	0.785	0.498
1.250	28.8	50	34.13	39.82	75.42	64.31	40.84	0.427	0.498	0.943	0.804	0.511
1.255	29.3	51	34.78	40.58	76.86	65.54	41.62	0.437	0.509	0.965	0.822	0.522
1.260	29.7	52	35.44	41.34	78.30	66.76	42.40	0.447	0.521	0.987	0.841	0.534
1.265	30.2	53	36.09	42.10	79.74	67.99	43.18	0.457	0.533	1.009	0.860	0.547
1.270	30.6	54	36.75	42.87	81.20	69.23	43.97	0.467	0.544	1.031	0.879	0.558
1.275	31.1	55	37.41	43.64	82.65	70.48	44.76	0.477	0.556	1.054	0.898	0.570
1.280	31.5	56	38.07	44.41	84.11	71.72	45.55	0.487	0.568	1.077	0.918	0.583
1.285	32.0	57	38.73	45.18	85.57	72.96	46.34	0.498	0.581	1.100	0.938	0.596
1.290	32.4	58	39.39	45.95	87.03	74.21	47.13	0.508	0.593	1.123	0.957	0.608
1.295	32.8	59	40.05	46.72	88.48	75.45	47.92	0.519	0.605	1.146	0.977	0.621
1.300	33.3	60	40.71	47.49	89.94	76.70	48.71	0.529	0.617	1.169	0.997	0.633
1.305	33.7	61	41.37	48.26	91.40	77.94	49.50	0.540	0.630	1.193	1.017	0.646
1.310	34.2	62	42.06	49.07	92.94	79.25	50.33	0.551	0.643	1.218	1.038	0.659
1.315	34.6	63	42.76	49.89	94.49	80.57	51.17	0.562	0.656	1.243	1.059	0.673
1.320	35.0	64	43.47	50.71	96.05	81.90	52.01	0.573	0.669	1.268	1.080	0.686
1.325	35.4	65	44.17	51.53	97.60	83.22	52.85	0.585	0.683	1.294	1.103	0.701
1.330	35.8	66	44.89	52.37	99.19	84.58	53.71	0.597	0.697	1.320	1.126	0.715
1.3325	36.0	66.5	45.26	52.80	100.00	85.27	54.15	0.603	0.704	1.333	1.137	0.722
1.335	36.2	67	45.62	53.22	100.80	85.95	54.58	0.609	0.710	1.346	1.148	0.728
1.340	36.6	68	46.35	54.07	102.41	87.32	55.46	0.621	0.725	1.373	1.171	0.744
1.345	37.0	69	47.08	54.93	104.04	88.71	56.34	0.633	0.739	1.400	1.193	0.758
1.350	37.4	70	47.82	55.79	105.67	90.10	57.22	0.645	0.753	1.427	1.216	0.772
1.355	37.8	71	48.57	56.66	107.31	91.51	58.11	0.658	0.768	1.455	1.240	0.788
1.360	38.2	72	49.35	57.57	109.03	92.97	59.05	0.671	0.783	1.483	1.265	0.803
1.365	38.6	73	50.13	58.48	110.75	94.44	59.98	0.684	0.798	1.513	1.289	0.818
1.370	39.0	74	50.91	59.39	112.48	95.91	60.91	0.698	0.814	1.543	1.314	0.835
1.375	39.4	75	51.69	60.30	114.20	97.38	61.85	0.711	0.829	1.573	1.339	0.850
1.380	39.8	76	52.52	61.27	116.04	98.95	62.84	0.725	0.846	1.603	1.366	0.868
1.3833	40.0	—	53.08	61.92	117.27	100.00	63.51	0.735	0.857	1.623	1.383	0.879
1.385	40.1	77	53.35	62.24	117.88	100.51	63.84	0.739	0.862	1.633	1.392	0.884
1.390	40.5	78	54.20	63.23	119.75	102.12	64.85	0.753	0.879	1.665	1.420	0.902
1.395	40.8	79	55.07	64.25	121.68	103.76	65.90	0.768	0.896	1.697	1.447	0.919
1.400	41.2	80	55.97	65.30	123.67	105.46	66.97	0.783	0.914	1.731	1.476	0.937
1.405	41.6	81	56.92	66.40	125.75	107.24	68.10	0.800	0.933	1.767	1.507	0.957
1.410	42.0	82	57.86	67.50	127.84	109.01	69.23	0.816	0.952	1.803	1.537	0.976
1.415	42.3	83	58.83	68.63	129.98	110.84	70.39	0.832	0.971	1.839	1.568	0.996
1.420	42.7	84	59.83	69.80	132.19	112.73	71.59	0.849	0.991	1.877	1.600	1.016
1.425	43.1	85	60.84	70.98	134.43	114.63	72.80	0.867	1.011	1.915	1.633	1.037
1.430	43.4	86	61.86	72.17	136.68	116.55	74.02	0.885	1.032	1.955	1.667	1.058
1.435	43.8	87	62.91	73.39	138.99	118.52	75.27	0.903	1.053	1.995	1.701	1.080
1.440	44.1	88	64.01	74.68	141.44	120.61	76.59	0.921	1.075	2.037	1.736	1.103
1.445	44.4	89	65.13	75.98	143.90	122.71	77.93	0.941	1.098	2.080	1.773	1.126
1.450	44.8	90	66.24	77.28	146.36	124.81	79.26	0.961	1.121	2.123	1.810	1.150
1.455	45.1	91	67.38	78.60	148.86	126.94	80.62	0.981	1.144	2.167	1.848	1.173
1.460	45.4	92	68.56	79.98	151.47	129.17	82.03	1.001	1.168	2.212	1.886	1.198
1.465	45.8	93	69.79	81.42	154.20	131.49	83.51	1.023	1.193	2.259	1.927	1.224
1.470	46.1	94	71.06	82.90	157.00	133.88	85.03	1.045	1.219	2.309	1.969	1.250
1.475	46.4	95	72.39	84.45	159.94	136.39	86.62	1.068	1.246	2.360	2.012	1.278
1.480	46.8	96	73.76	86.05	162.97	138.97	88.26	1.092	1.274	2.413	2.058	1.307
1.485	47.1	97	75.18	87.70	166.09	141.63	89.95	1.116	1.302	2.466	2.103	1.335
1.490	47.4	98	76.80	89.60	169.69	144.70	91.90	1.144	1.335	2.528	2.156	1.369

Volum-Gewicht bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (Luftleer)	Grade Baumé	Grade Twad- del	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N ₂ O ₃	NH ₃	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48 $\frac{1}{2}$ ° Bé.	N ₂ O ₃	NH ₃	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48 $\frac{1}{2}$ ° Bé.
1.495	47.8	99	78.52	91.60	173.48	147.93	93.95	1.174	1.369	2.593	2.211	1.404
1.500	48.1	100	80.65	94.09	178.19	151.96	96.50	1.210	1.411	2.672	2.278	1.447
1.501	—	—	81.09	94.60	179.16	152.78	97.03	1.217	1.420	2.689	2.293	1.456
1.502	—	—	81.50	95.08	180.07	153.55	97.52	1.224	1.428	2.704	2.306	1.465
1.503	—	—	81.91	95.55	180.96	154.31	98.00	1.231	1.436	2.720	2.319	1.473
1.504	—	—	82.29	96.00	181.81	155.04	98.46	1.238	1.444	2.735	2.332	1.481
1.505	48.4	101	82.63	96.39	182.55	155.67	98.86	1.244	1.451	2.748	2.343	1.488
1.506	—	—	82.94	96.76	183.25	156.27	99.27	1.249	1.457	2.759	2.353	1.494
1.507	—	—	83.26	97.13	183.95	156.86	99.62	1.255	1.464	2.773	2.364	1.502
1.508	48.5	—	83.58	97.50	184.65	157.47	100.00	1.260	1.470	2.784	2.374	1.508
1.509	—	—	83.87	97.84	185.30	158.01	100.35	1.265	1.476	2.795	2.384	1.514
1.510	48.7	102	84.09	98.10	185.79	158.43	100.62	1.270	1.481	2.805	2.392	1.519
1.511	—	—	84.28	98.32	186.21	158.79	100.84	1.274	1.486	2.814	2.400	1.524
1.512	—	—	84.46	98.53	186.61	159.13	101.06	1.277	1.490	2.822	2.406	1.528
1.513	—	—	84.63	98.73	186.98	159.45	101.26	1.280	1.494	2.829	2.413	1.532
1.514	—	—	84.78	98.90	187.30	159.72	101.44	1.283	1.497	2.835	2.418	1.535
1.515	49.0	103	84.92	99.07	187.63	160.00	101.61	1.287	1.501	2.843	2.424	1.539
1.516	—	—	85.04	99.21	187.89	160.22	101.75	1.289	1.504	2.848	2.429	1.543
1.517	—	—	85.15	99.34	188.14	160.43	101.89	1.292	1.507	2.854	2.434	1.546
1.518	—	—	85.26	99.46	188.37	160.63	102.01	1.294	1.510	2.860	2.439	1.549
1.519	—	—	85.35	99.57	188.58	160.81	102.12	1.296	1.512	2.864	2.442	1.551
1.520	49.4	104	85.44	99.67	188.77	160.97	102.23	1.299	1.515	2.869	2.447	1.554

Correction der beobachteten Volum-Gewichte für Temperatur-
unterschiede zwischen 13 und 17° C.

Volum-Gewicht	Correction für $\pm 1^{\circ}$	Volum-Gewicht	Correction für $\pm 1^{\circ}$
1.000 — 1.020	± 0.0001	1.281 — 1.310	± 0.0010
1.021 — 1.040	0.0002	1.311 — 1.350	0.0011
1.041 — 1.070	0.0003	1.351 — 1.365	0.0012
1.071 — 1.100	0.0004	1.366 — 1.400	0.0013
1.101 — 1.130	0.0005	1.401 — 1.435	0.0014
1.131 — 1.161	0.0006	1.436 — 1.490	0.0015
1.162 — 1.200	0.0007	1.491 — 1.500	0.0016
1.201 — 1.245	0.0008	1.501 — 1.520	0.0017
1.246 — 1.280	0.0009		

technische Säuren brauchbar sind und selbst in den höchsten Gliedern für die Prüfung technischer Säuren bei Vernachlässigung ganz mässiger Fehlerquellen sich eignen, ist ein Gleiches bei der technischen Salpetersäure in Folge ihres Gehaltes an niedrigeren (meist als Untersalpetersäure in Rechnung gestellten) Stickstoffoxyden nicht der Fall. Bisher hatte man wohl schon von verschiedenen Seiten¹⁾ auf diesen Einfluss der Untersalpetersäure

¹⁾ Loring Jackson u. Wing (Chem. Z. Rep. 1887, 273) und R. Hirsch (Chem. Z. 1888, 911).

auf das spezifische Gewicht aufmerksam gemacht, ohne jedoch einen Weg zur Abhilfe zu zeigen. Denn die von Hirsch (l. c.) gemachte Annahme, dass 1 Proc. HNO_2 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, ganz unstatthaft.

Lunge und Marchlewski stellten sich nun aus einer stärksten Ausgangssäure vom spec. Gew. 1,4960 bei $\frac{15^0}{4^0}$ durch Vermischen mit verschiedenen Mengen von reiner, durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellter Untersalpetersäure 5 verschiedene Versuchssäuren von 1,04, 2,93, 5,81, 7,53 und 12,70 Proc. N_2O_4 (Bestimmung der N_2O_4 siehe bei „Prüfungen der rauchenden Salpetersäure“ S. 342) her, deren spezifischen Gewichte mittelst eines genauen Pyknometers von bekannter Construction, und zwar zur Gewinnung der Ausdehnungscoefficienten bei 15^0 , 17^0 , 19^0 und 21^0 ermittelt wurden. Diese spec. Gewichte betragen der Reihe nach (d. h. mit der Säure von 1,04 Proc. N_2O_4 beginnend) 1,4986, 1,5074, 1,5199, 1,5261 und 1,5445. Die Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes erfolgte nach S. 343. Die Genauigkeit der Mittelresultate dieser schwierigen Versuche betrug $\pm 0,1$ Proc. HNO_3 .

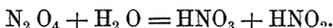
Hieraus wurde nun nachstehende Tabelle entworfen:

Spec. Gewicht der Ausgangssäure: 1,4960 bei $\frac{15^0}{4^0}$ im luftl. Raum.

N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4
0.25	0.00050	6.75	0.04475
0.50	0.00075	7.00	0.04650
0.75	0.00150	7.25	0.04720
1.00	0.00300	7.50	0.05000
1.25	0.00475	7.75	0.05165
1.50	0.00675	8.00	0.05325
1.75	0.00775	8.25	0.05500
2.00	0.01050	8.50	0.05660
2.25	0.01250	8.75	0.05825
2.50	0.01425	9.00	0.06000
2.75	0.01625	9.25	0.06160
3.00	0.01800	9.50	0.06325
3.25	0.01985	9.75	0.06500
3.50	0.02165	10.00	0.06600
3.75	0.02350	10.25	0.06815
4.00	0.02525	10.50	0.06975
4.25	0.02690	10.75	0.07135
4.50	0.02875	11.00	0.07300
4.75	0.03050	11.25	0.07450
5.00	0.03225	11.50	0.07600
5.25	0.03365	11.75	0.07750
5.50	0.03600	12.00	0.07850
5.75	0.03775	12.25	0.08050
6.00	0.03950	12.50	0.08200
6.25	0.04175	12.75	0.08350
6.50	0.04300		

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch dieser Tabellen bei gleichzeitigem Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure verdeutlichen. Man habe das specifische Gewicht einer Salpetersäure von 2,93 Proc. N_2O_4 zu 1,4994 bei 20° festgestellt. Man ersieht sodann zunächst aus der Correctionstabelle auf S. 338, welche auch bei etwas unter 13° und über 17° liegenden Temperaturen unbedenklich Verwendung finden kann, dass das spec. Gewicht bei 15° beträgt: $1,4994 + (0,0016 \times 5) = 1,5074$. Nach der Tabelle auf S. 339 ist von letzterem Gewichte für 2,93 Proc. (oder rund 3,00 Proc.) N_2O_4 abzuziehen 0,0180. Man hat also nach Beseitigung des Einflusses der Untersalpetersäure als specifisches Gewicht der reinen Säure $1,5074 - 0,0180 = 1,4894$. Für diese Zahl findet man in der grossen Tabelle (S. 337) die runde Ziffer 1,490, entsprechend einem Procentgehalt von 89,60 NO_3H . Hätte man aber statt dessen, ohne Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure, direct das auf 15° reducirte Gewicht 1,5074 in der grossen Tabelle aufgesucht, so hätte man es gefunden in der Mitte zwischen 1,507 mit 97,13 Proc. NO_3H und 1,508 mit 97,50 Proc. NO_3H , also entsprechend einem Gehalt von $\frac{97,13 + 97,50}{2} = 97,31$ Proc. Man hätte also statt des wirklichen Gehaltes von 89,60 Proc. einen solchen von 97,31 Proc. irrthümlich angenommen!

Bei Verwendung dieser stärksten Salpetersäure für Nitrirungszwecke pflegt man die gesammte N_2O_4 als unwirksam anzusehen, worauf der Gebrauch obiger Tabelle (S. 339) sich stützt. Für manche Fälle mag es allerdings das Richtigere sein, die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen nach der Formel:



Man müsste dann einen viel kleineren Abzug machen, für den eine besondere Tabelle anzufertigen wäre, was Lunge wegen der geringen praktischen Bedeutung einer solchen Tabelle unterlassen hat.

Lunge und Marchlewski haben auch noch mit zwei schwächeren Salpetersäuren (1,4509 und 1,4018 spec. Gew.), welche sich ebenfalls den im Handel vorkommenden Stärken anschliessen, ähnliche Tabellen zur Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure aufstellen wollen, indessen bis jetzt — augenscheinlich wegen der theilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure — keine regelmässigen Ergebnisse erzielt.

b) Sonstige Prüfungen:

a) fester Rückstand. 50 ccm Säure werden in einem gewogenen Platinschälchen bei gelinder Wärme (auf dem Sandbade u. dgl.) an einem vor Staub geschützten Orte vorsichtig abgeraucht. Der zum grössten Theil aus schwefelsaurem Natron neben wenig Eisenoxyd etc. bestehende Rückstand wird getrocknet und gewogen.

Krauch¹⁾ schreibt für Acid. nitric. pur. vor: 10 g hinterlassen beim Verdunsten im Porzellanschälchen einen ganz minimalen und kaum wägbaren Rückstand. Er erhielt in ähnlicher Weise wie bei Salzsäure S. 309 beim Verdunsten von 50 g des starken reinen Präparates gewöhnlich 2—3 mg Gewichtszunahme des Schälchens.

β) Schwefelsäure (nach Krauch): 10 g werden in einem Porzellanschälchen auf ca. 1 ccm eingedampft, dieser Rückstand wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht, erhitzt und Chlorbarium zugegeben. Hierbei darf sich bei Acid. nitric. pur. auch nach längerem Stehen keine Schwefelsäurereaction zeigen.

Man hat sich bei dieser Prüfung zu vergegenwärtigen, dass Gegenwart von starker Salpetersäure oder von viel Chlorammonium die Schwefelsäurereaction beeinträchtigt, man muss deshalb die Salpetersäure entweder durch Abdampfen zum allergrössten Theil entfernen oder durch nahezu vollständiges Neutralisiren der nicht abgedampften Flüssigkeit mit chemisch reiner Soda unschädlich machen.

γ) Chlor. Qualitativ nach Krauch: 50 ccm destillirtes Wasser, welches mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt wurde, zeigt nach Zusatz von 5—10 ccm Salpetersäure keine Veränderung. (Diese Anordnung der Prüfung vermeidet eine etwaige Täuschung, die durch nicht absolut chloridfreies destillirtes Wasser hervorgerufen werden könnte.)

Quantitativ: Man neutralisirt mit chemisch reiner Soda (ganz schwach alkalische Reaction schadet nichts) und titrirt mit Silberlösung.

δ) Schwere Metalle und Erden (nach Krauch): 20 g werden mit Wasser verdünnt und überschüssiges Ammon, Schwefelammon und oxalsaures Ammon zugegeben, wodurch keine dunkle Färbung und keine Trübung bei Acid. nitric. pur. entstehen darf.

ε) Salpetrige Säure, resp. Untersalpetersäure (siehe S. 342).

Bei „chemisch reiner“ Salpetersäure kommen noch folgende zwei Prüfungen hinzu:

ζ) Eisen wird durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt und unter Anwendung eines aschenfreien Filters bestimmt.

Eine neue Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren wurde bereits S. 312 erwähnt.

η) Jod. Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure bemerkt Krauch, dass bei $\frac{1}{200}$ Proc. Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt sein würde (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure zurückzuführen) und dass der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform

¹⁾ Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 28.

erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches in der Salpetersäure sein. Es werden die Jodsauerstoffverbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, dass man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser giebt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Ueberschuss von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaction verschwinden.

Oder man reducirt zum Nachweise des Jods zunächst die etwa vorhandene Jodsäure durch kurz andauerndes Behandeln mit chemisch reinem Zink, wobei die gebildete salpetrige Säure das Jod auch aus Jodwasserstoff frei macht. Hierauf schüttelt man kräftig mit Schwefelkohlenstoff.

Nach der Pharm.-Commission des deutschen Apotheker-Vereins¹⁾ schüttelt man zur Prüfung auf Jod und Jodsäure die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform, wobei letzteres nicht violett gefärbt werden darf, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zinks.

Anhang. Die quantitative Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes (siehe S. 343) wird im technischen Betriebe wegen der unangenehmen und schwierigen Ausführung kaum jemals vorgenommen, man begnügt sich vielmehr stets mit den aräometrischen Messungen.

Die Prüfungen der rauchenden Salpetersäure.

Sie enthält ausser Salpetersäure Untersalpetersäure und salpetrige Säure in wechselnden Mengen. Je dunkler die Färbung, desto mehr überwiegt der Gehalt an Untersalpetersäure. Die rauchende Salpetersäure (Darstellung S. 330—334, Eigenschaften S. 334) findet sich im Handel als Acid. nitric. fum. puriss. (1,525 spec. Gew.) und als Acid. nitric. fum. pur. Ph. Germ. II (1,48 spec. Gew.). Die qualitativen Prüfungen erfolgen wie bei der gewöhnlichen Salpetersäure. Besonders wichtig ist — entsprechend der häufigen analytischen Verwendung der Säure zu Schwefelbestimmungen organischer und anorganischer Substanzen — das Freisein von Schwefelsäure.

Quantitative Bestimmungen. a) Untersalpetersäure. Die Ermittlung derselben in stärkster Salpetersäure wird zur Correctur des direct gefundenen specifischen Gewichtes (siehe S. 340) im technischen Betriebe nach Lunge und Marchlewski²⁾ wie folgt vorgenommen: Man lässt die Säure aus einer genau calibrirten, in $\frac{1}{20}$ ccm getheilten Bürette, welche man mittelst eines Kugelschwimmers mit Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volum auf 40° erwärmter,

¹⁾ Arch. Pharm. 1887, 93.

²⁾ Z. angew. Ch. 1892, 12.

etwa halbnormaler Chamäleonlösung (15,820 g $K Mn O_4$ im Liter) bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen. Vor der Titration lässt man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Constanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Die Anzahl der ccm Säure, welche zur Entfärbung des Chamäleons erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multiplicirt, ergibt das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus in bekannter Weise der Gehalt an $N_2 O_4$ berechnet wird.

b) Gesamtsäuregehalt. Selbst das Abwägen in der Kugelhahnpipette (S. 335) giebt hier keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden (jedenfalls NO) auszuwaschen sind. Desshalb muss man nach Lunge und Marchlewski¹⁾ wie folgt verfahren. 10 ccm der Säure werden aus der oben beschriebenen Säure langsam in eiskaltes Wasser tropfen gelassen, auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Theil zur Titrirung verwendet, wobei eine auf's Genaueste eingestellte Natronlauge zur Anwendung zu gelangen hat. Methylorange kann hier natürlich nicht als Indicator dienen, da es durch salpetrige Säure zerstört wird (S. 122) und hat man mit Lackmus heiss in Bechergläsern aus Kaliglas zu titriren.

D. Bisulfat.

Dasselbe wird meist in gewisser Menge der Mischung in den Sulfatöfen zugesetzt, oder es dient zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Auch rothe rauchende Salpetersäure kann mit Bisulfat und völlig wasserfreiem Chilisalpeter erhalten werden (vgl. S. 331).

Man bestimmt im Bisulfat die freie Säure und den (geringen) Gehalt an Salpetersäure.

50 g Bisulfat, welche einer grösseren gezogenen Durchschnittsprobe entstammen, werden zu 1 Liter gelöst und hiervon

a) etwa 20 ccm in ein auf einem weissen Blatte Papier stehendes Becherglas gebracht und mit Normalnatronlauge ohne Anwendung eines Indicators titirt, bis die Flüssigkeit eben schwach, aber deutlich gelb sich färbt.

b) Die Salpetersäure ermittelt man im Lunge'schen „Nitrometer für Säure“, aber genau nach der bei dem „Nitrometer für Salpeter“ S. 326 angegebenen Methode. Das Säure-Nitrometer mit seiner engen Röhre wendet man an, weil es sich nur um geringe Mengen Salpetersäure handelt.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1892, 11.

I. Die Darstellung der Soda.

Von

Dr. Böckmann.

A. Prüfung der Rohstoffe.

1. Die Reductions-Kohle. Dieselbe wird auf ihren Aschengehalt untersucht. In den westdeutschen Sodafabriken verarbeitet man vielfach eine Magerkohle von nur circa 5 Proc. Aschengehalt. Keinesfalls aber soll die Asche mehr als 10 Proc. betragen, weil sonst durch Bildung unlöslicher Doppelsilicate der Alkalien mit Kalk und Thonerde Verluste an Alkalien entstehen¹⁾.

Ueber 1,5 Proc. Schwefel darf eine gute Mischungskohle nicht enthalten. Auch ein zu hoher Stickstoffgehalt der Kohle ist schädlich wegen der Bildung von Cyannatrium, resp. Ferrocyannatrium. Von Interesse ist auch die Ermittlung des Koksrückstandes (d. h. der nicht vergasbaren Bestandtheile) und der Feuchtigkeit. (Ueber alle diese Bestimmungen siehe im Abschnitte „Brennmaterialien“ in diesem Bande.)

Die Steinkohle wird nach Lunge²⁾ in allen Fällen, wo es angeht, als Kleinkohle (Grus) verwendet, welches viel billiger als Stückkohle ist, namentlich in der Nachbarschaft von Kohlengruben, wo die für beide gleiche Fracht den Preisunterschied noch nicht verhältnissmässig geringer gemacht hat; dies ist freilich bei grösseren Entfernungen der Fall. Wenn eben eine Fabrik ihre Mischungskohle von grosser Entfernung beziehen muss, wo dann die Fracht manchmal erheblich den Preis der Kohle an der Grube übersteigt, so kann es sich freilich lohnen, sie als Stückkohle zu beziehen, weil diese fast immer bedeutend weniger aschenreich als Kleinkohle ist. Man muss aber alsdann die Stückkohle wenigstens gröblich zerkleinern. Gegenüber der oft gehörten Ansicht, dass ein grobes Korn der Mischungskohlen nicht schädlich, sondern geradezu zur Erzielung

¹⁾ Desshalb thut man sehr gut daran, zeitweise (jedenfalls aber beim erstmaligen neuen Bezug von Reductionskohle) in der Asche der Kohle Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Kalk zu bestimmen.

²⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 331.

poröser Bälle nöthig sei, muss man aus der Praxis anführen, dass bei gleicher Beschaffenheit in Bezug auf Aschengehalt und Kohlenstoffgehalt etc. eine Kohle um so besser wirkt, je feiner sie zertheilt ist. Man wird also von einer feiner gepulverten Kohle bedeutend weniger brauchen, als von derselben Kohle in nuss- oder apfelgrossen Stücken.

Die einen Techniker ziehen eine bituminösere, die anderen eine wasserstoffärmere Mischungskohle vor.

Auch Braunkohle wird zuweilen mit Vortheil zur Sodamischung angewendet und es ist nach Lunge¹⁾ ja auch gar kein Grund vorhanden, warum dies nicht geschehen sollte, so lange eben die Braunkohle die erste Bedingung jeder Mischungskohle erfüllt, nämlich arm an fixen Bestandtheilen ist. Erdige Braunkohle wird also hier nicht anwendbar sein, wohl aber die sogenannte Pechkohle und andere reine und bitumenreiche Varietäten. Wenn eine Braunkohle sich gut für Gasbereitung eignet, so wird sie auch gut zur Sodamischung sein, immer einen geringen Aschengehalt vorausgesetzt. So eignet sich beispielsweise die nordböhmische Braunkohle mit 6—7 Proc. Asche gut sowohl zur Sodamischung als zur Darstellung von Leuchtgas, und man pflegt von ihr selbst die aus den Gasretorten kommenden Kokes nach gehöriger Zerkleinerung statt eines Theiles frischer Mischungskohle anzuwenden.

Wo einer Sodafabrik durchaus keine gute aschenarme Steinkohle zur Verfügung steht, empfiehlt Lunge (l. c.) die nasse Aufbereitung unter Anwendung des Principes des Siebsetzens, wodurch Schiefer, Pyrit etc. entfernt werden.

Analysen von guten Mischungskohlen sind im 3. Band dieses Werkes mitgetheilt.

2. Das Calciumcarbonat wird in Form von Kalkstein, Kreide oder trockenem Calciumcarbonat-Schlamm, welcher vom Chance-Process (siehe unter „Sodarückstand“) oder von der Fabrikation der kaustischen Soda nach dem Kalkverfahren herrührt, angewendet. Im Aussig, wo der Kalkstein ziemlich theuer ist, ersetzte man nach Lunge²⁾ 15 Proc. desselben durch entschwefelten Sodarückstand, dessen Gyps dabei ganz unschädlich ist, indem er sich sämmtlich in Schwefelcalcium umwandelt. Man würde sogar noch viel mehr von diesem Materiale ohne Schaden anwenden können, wenn nicht dadurch die Mischung zu voluminös und der Schmelzprocess dadurch unregelmässig würde.

Die Kreide wird gröblich gemahlen angewendet, da man mit ungemahlener Kreide nach Lunge³⁾ eine um 2 bis 3 Proc. Na_2CO_3 schwächere

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 328.

²⁾ ibidem S. 324.

³⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 321.

Soda bekommt¹⁾. Ein feines Mahlen ist jedoch nicht nöthig, nur ein Zerquetschen, wobei es nicht darauf ankommt, wenn Stücke von Nussgrösse mit dabei bleiben. Wenn die Kreide sehr feucht ist²⁾, so muss man wenigstens einen Theil derselben (ein Viertel bis ein Drittel, manchmal selbst die Hälfte) trocknen und der übrigen beim Mahlen zusetzen, weil sonst das Ganze zu einem zähen Brei zerquetscht wird, welcher schlimmer wirkt, als ganz ungemahlene Kreide.

Die englischen Fabriken ziehen, wo sie es haben können, die Kreide dem Kalkstein vor und hierbei wieder die Kreide in Stücken (block-chalk) als bei Weitem reiner den nuss- bis apfelgrossen Stücken (cobbls) oder dem Grus (small chalk).

Der Kalkstein soll gröblich (bis Erbsen- oder Bohnengrösse) zerkleinert, aber nicht etwa feingemahlen werden (die gröblich zerkleinerten, Kalkstein enthaltenden Bälle schmelzen viel früher als bei einem Zusatz von weicher, feinpulveriger Kreide).

Schädliche Bestandtheile des Kalksteines für den Sodaschmelzprocess sind in erster Linie Magnesia (dolomitische Kalksteine sind also unbrauchbar), dann Thon, Sand und Eisen. Letztere drei Bestandtheile gehen in Wasser unlösliche Doppelsilicate mit der Soda ein und führen desshalb zu Sodaverlusten. Ganz unschädlich sind organische Substanzen bituminöser Art, durch welche viele Kalksteine blau bis selbst schwarz gefärbt werden.

Die Untersuchung von Kalkstein siehe im späteren Abschnitte „Kalkstein“. Analysen von zu Sodaschmelzen geeignetem Kalkstein und Kreide sind im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

3. Das Sulfat. Die analytische Prüfung desselben wurde bereits S. 298 angegeben. Nicht minder wichtig ist die Begutachtung des Sulfats nach äusserem Aussehen und Verhalten. Lunge³⁾ stellt hierfür folgende Regeln auf. Das Sulfat muss so porös und feinpulverig oder doch „schwammig“ als möglich sein, oder die vorhandenen Knollen müssen sich doch ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grobkrySTALLINISCHE Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige gelblich oder rein weisse Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im Innern weisse Stücke (Sauen) verdächtig. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat giebt keine gute Soda, selbst wenn es 97 Proc. stark

¹⁾ Nur bei den Revolveröfen wendet man die Kreide in ganzen Blöcken an.

²⁾ Die am Tyne gebrauchte Kreide enthält nach Lunge ca. 20% Wasser.

³⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 319.

ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird verschlechtert, wenn es so stark geröstet ist, dass das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rothes Eisenoxyd übergegangen ist. Solches „fuchsiges“ Sulfat macht nie gute Soda. Es soll also ein gutes Sulfat immer etwas sauer reagiren, aber nicht über $1\frac{1}{2}$ bis höchstens 2 Proc. Säure (als SO_3 berechnet) halten; dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 Proc. Chlor-natrium enthalten. Ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Calcinirofen kommt, giebt nicht so gute Soda wie solches, welches einige Zeit lang gelegen hat. Schon äusserlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmässigkeiten zeigt, sieht dasjenige, welches in einem grossen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz feinkörnig und gleichmässig aus. Wahrscheinlich geht bei dem in Haufen zusammenliegenden Sulfat noch eine nachträgliche Aufschliessung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich.

B. Der Sodaschmelzprocess¹⁾.

Zum Schmelzen verwendet man ein Gemisch von 100 Sulfat, 80 bis 120 kohlen-saurem Kalk und 35—80 Kohle. Die Beschickung der Revolveröfen (s. unten) ist eine etwas andere, als die der Handöfen.

Nach der wahrscheinlichsten Vorstellung über den Chemismus des Schmelzprocesses werden auf 5 Mol. Sulfat 7 Mol. Calciumcarbonat und 12 Mol. Kohlenstoff gebraucht, also auf 100 Sulfat 98,7 Calciumcarbonat und 20,3 Kohlenstoff. Hiervon sind jedoch je 2 Mol. Ca CO_3 und C nicht durch die Theorie selbst, sondern nur durch die praktische Ausführung der Operation bedingt, welche die Bildung von etwas Aetzkalk und Kohlenoxyd am Schlusse der Operation erheischt; ohne diese Extraquantität würde man nur 70,4 Ca CO_3 und 16,9 C brauchen. Vom Kohlenstoff braucht man aber unter allen Umständen viel mehr, weil ein grosser Theil der Kohle einfach im Ofen verbrennt, ein anderer in der Rohsoda verkocht zurückbleibt und sie poröser machen hilft. Es ist nicht nur thunlich, sondern sogar höchst nützlich, die Menge des Calciumcarbonates und der Kohle im Verhältnisse zu dem Sulfat so sehr als möglich zu beschränken, also den durch die Theorie erforderten Zahlen anzunähern. Es hat sich nach Lunge (l. c.) unzweideutig herausgestellt, dass man selbst mit weniger als 30 Th. gewöhnlicher Kohle auf 100 Sulfat arbeiten kann, und sogar eine um so bessere, doch weissere, calcinirte Soda erhält, je weniger

¹⁾ Vergl. hierüber Lunge's Handbuch der Soda-industrie II, 333—374 und Ost's für Unterrichtszwecke sehr instructives „Lehrbuch der technischen Chemie“, 1890, S. 76.

Kohle man nimmt; aber wenn man unter diese Grenze hinabgeht, so wird leicht schon etwas Sulfat unzersetzt bleiben und damit Soda verloren gehen.

Das Schmelzen geschieht in kleineren Betrieben in Handöfen, d. h. offenen Flammöfen (nicht in geschlossenen Muffeln, wie beim Sulfat) mit zwei Herden, deren Sohlen aus feuerfesten Steinen bestehen, die hochkantig ohne Mörtel in eine Schicht von gestampftem Thon eingesetzt sind. Das Gemisch wird auf dem hinteren Herd vorgewärmt, dann nach dem zweiten Herd hinübergekrückt, um hier unter fortwährendem Durchkrücken von seitlichen Arbeitsöffnungen aus auf helle Rothglut, etwa 1000° , erhitzt zu werden. Die abziehenden Feuergase dienen zum Eindampfen der Rohsodalauge mittelst Oberfeuer. Wenn die Masse breiartig wird, beginnt die Einwirkung, Massen von Kohlensäureblasen entweichen; zuletzt wird der Brei etwas dickflüssiger, die Temperatur steigt, Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen, das Ende der Umsetzung in Na_2CO_3 und CaS anzeigend. Jetzt muss ohne Verzug die Masse aus dem Ofen in bereitstehende Wagen herausgezogen werden; einige Minuten zu viel können die Schmelze verderben.

Die Arbeit am Handsodaofen erfordert ausserordentlich viel Kraft und Geschicklichkeit des Arbeiters. Nur zu leicht können ungeschickte Hände ein Verderben (ungleichmässiges Ausfallen) der Schmelze herbeiführen. Man hat deshalb die Handöfen in den bedeutenderen Fabriken allgemein durch die grossen, mittelst Zahnradwerke drehbaren, cylinderförmigen Revolveröfen ersetzt, welche gegenüber den Handöfen die etwa achtfache Menge Rohsoda in einer Operation zu erschmelzen gestatten.

Die Construction dieser Revolveröfen, welche für die chemische Grossindustrie eine stets wachsende Bedeutung beanspruchen dürfen (z. B. auch für den jetzt in der Praxis eingeführten Löwig-Process, siehe Abschnitt „Kautische Soda“), ist eine einfache und auch ohne nähere Beschreibung leicht verständlich. Sie haben im Innern eine Fütterung mit feuerfesten Steinen und zwei Längsrippen, welche eine bessere Mischung der Masse beim Drehen bewerkstelligen, und werden durch die Feuergase eines neben dem Revolver befindlichen Ofens geheizt. Die aus dem Revolverofen abziehenden Feuergase dienen noch zum Abdampfen der Rohsodalauge.

Man verwendet für die rotirenden Sodaöfen in der Regel eine Mischung von etwa 1 Th. Sulfat auf 1 Th. Kalkstein oder Kreide (letztere beiden Bestandtheile stets in Stück-, nicht in Pulverform angewendet) und schwach $\frac{1}{2}$ Th. Magerkohle. Wesentlich ist hierbei aber, dass man nicht die ganze Mischung auf einmal in den Drehofen bringt, sondern zunächst die sogenannte „Verkalkung“ des Kalksteines mit $\frac{3}{4}$ der Kohle bei langsamer Drehung des Revolvers einleitet. Man beobachtet hierbei das Innere des Cylinders durch ein Schauloch, wobei man sich zur Schonung der Augen

blauer Gläser bedienen kann. Nach $\frac{3}{4}$ —1 Stunde ist diese vorbereitende, viele Sorgfalt und Erfahrung in der Beobachtung erfordernde Operation beendet, was man durch das Auftreten einer bläulichen Flamme von Kohlenoxyd rings um die Arbeitsthür oder wenigstens durch eine Beimischung von Blau in der sonst gelben Flamme erkennt. Es darf hierbei nicht zu wenig, aber auch nicht zu viel Aetzkalk gebildet werden, wenn man nicht den nachfolgenden Auslaugprocess (siehe diesen) in seiner richtigen Ausführung beeinträchtigen will. Nachdem man das Sulfat mit dem Rest der Kohle eingefüllt hat, wird etwa eine schwache halbe Stunde später die beginnende Schmelzung sich durch das Auftreten einer hellgelben Flamme an der Arbeitsthür bemerkbar machen. Man setzt nun die bisher langsame Bewegung des Cylinders in die schnelle um und hat von jetzt ab den vor sich gehenden Schmelzprocess regelmässig zu beobachten. Die Masse wird allmählich heller, glühend und geht, statt aus einzelnen Brocken zu bestehen, in einen breiartigen Zustand über. Zuletzt schiessen auch hellgelbe Strahlen aus ihr heraus, namentlich an denjenigen Theilen, welche an den Bechern hängen; dies zeigt, dass die Schmelze fertig ist.

Nach beendeter Schmelze lässt man den Ofen mehrere Male rasch herumgehen, um die Masse recht zusammenzuballen und von den Wänden abzulösen, stellt ihn mit der Arbeitsthür nach oben, nimmt diese ab und lässt ihn nun langsam heruntergehen, so dass die Schmelze ausfliesst und von den langsam darunter weggezogenen Wagen aufgenommen wird; gewöhnlich füllen sich auf diese Weise etwa neun Wagen. Dann lässt man noch einmal schnell herumgehen, wobei sich wieder etwas mehr Schmelze ablöst und noch zwei bis drei Wagen füllt. Die Schmelze in den Wagen zeigt bei guter Beschaffenheit ganz dieselben gelben Stichflammen („Kerzen“), wie bei der Handarbeit, in grosser Zahl über die ganze Oberfläche des Brodes hin ausbrechend.

Der Schmelzprocess unterliegt einer zeitweisen Controle durch Prüfung des Gehaltes der Feuergase an Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

C. Die Rohsodaschmelze.

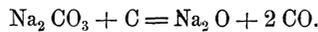
Noch wichtiger als die chemische Analyse, die durch die Unmöglichkeit, eine wirkliche Durchschnittsprobe nehmen zu können, an Bedeutung einbüsst, deshalb aber natürlich in keiner Weise vernachlässigt werden darf, ist die Prüfung der Rohsodablöcke mit dem blossen Auge.

Eine richtig geführte Schmelze giebt nach Lunge¹⁾ ein Brod, welches sich leicht von dem Wagen ablöst, und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der aus dem Wagen hervorstehenden Ober-

¹⁾ Handbuch d. Sodaindustrie II, 387.

fläche, eine leberbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt ein gutes Brod eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimsteinähnlicher Structur; es soll so homogen als möglich sein und nur wenige Kohlentheilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weisse Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen Ueberschuss davon an, Kalksteine ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brodes soll überhaupt auch der Farbe nach gleichartig und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein.

Schwarze Bälle sind nicht lange genug in Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Rothe (verbrannte) Bälle enthalten viel Schwefelnatrium, von dem die rothe Farbe herrührt. Es gehen hierbei folgende zwei Reactionen vor sich. Die gebildete Soda liefert bei längerer Einwirkung überschüssiger Kohle Aetznatron und Kohlenoxyd



Das Aetznatron setzt sich seinerseits mit Schwefelcalcium um zu Schwefelnatrium und Aetzkalk. Letzterer bildet beim Auslaugen eine aequivalente Menge kaustisches Natron.

Die Rohsodaschmelze wird täglich auf ihren Gehalt an freiem Kalk¹⁾, Gesamtkalk, Schwefelnatrium, schwefelsaurem und kohlen-saurem Natron untersucht. Ausserdem bestimmt man mehr oder weniger häufig Aetznatron und Chlornatrium. Das als $\text{Na}_2 \text{CO}_3$, $\text{Na}_2 \text{S}$ und Na OH vorhandene Natron wird auf $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ umgerechnet und zu dem als solchem vorhandenen $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ hinzuaddirt, wodurch man das „Gesamtnatron, ausgedrückt als $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ “ erhält und dem gefundenen Gesamtkalk gegenüberstellen kann, wodurch man eine Controle darüber erhält, dass die Mischungsverhältnisse beim Schmelzen die richtigen gewesen sind.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Bestandtheile verfährt man nach Lunge²⁾ wie folgt. 50 g einer Durchschnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich in einem Mörser zerrieben (in den Fabriken kann man manchmal mechanische Vorrichtungen für solche Zwecke herstellen), in

¹⁾ Diese Bestimmung ist wichtig, weil ohne die Gegenwart einer gewissen Menge freien Kalkes, welcher beim Lösen der Sodaschmelze letztere durch die treibende Kraft des Lösens auseinandertreibt, der Auslaugungsprocess sehr unvollständig vor sich geht. Man hat aber beim ersten Vorschmelzen im Revolver („Verkalkung“, engl. „liming“) ja nicht zu lange zu erhitzen: es soll etwas freier Aetzkalk hierbei gebildet werden, aber derselbe soll nicht derart zunehmen, dass beim späteren Auslaugen viel Aetznatron (neben unzersetztem Schwefelnatrium) entstehen kann (Lunge).

²⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 133; Z. angew. Ch. 1890, 570.

einen Literkolben gebracht und mit lauwarmem, destillirtem Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden war, übergossen, wobei man — was wesentlich ist! — gleich anfangs schüttelt und das Schütteln noch während zweier Stunden öfters fortsetzt. Ohne baldiges und gründliches Schütteln bildet sich an dem Boden ein fester, später nicht mehr zu zertheilender Kuchen.

1. Freier Kalk. Nach zwei Stunden füllt man den Kolben bis zur Marke an und entnimmt nun zunächst nach gründlichem Durchschütteln Proben von je 5 ccm zur Bestimmung von freiem Kalk und Gesamtkalk. Für beide Bestimmungen bedient sich Lunge nicht einer Pipette mit langer, dünner Ablaufröhre, welche sich leicht durch den Sodaschlamm verstopft, sondern einer Pipette, deren Gefäß sofort in die Auslaufspitze übergeht (Fig. 56)¹⁾.

Man spritzt den aussen anhängenden Schlamm ab, entleert die Pipette in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt einen Ueberschuss von Chlorbariumlösung und einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titirt nun mit $\frac{1}{5}$ Normal-Oxalsäure, bis die Röthung eben verschwunden ist. Die Einzelproben geben, wenn man immer gut durchschüttelt, durchaus übereinstimmende Resultate.

2. Gesamtkalk. Diese Bestimmung beruht darauf, dass man den in Chlorcalcium übergeführten Kalk in wieder neutral gemachter Lösung mit $\frac{1}{5}$ N.-kohlenurem Natron in kohlenurem Kalk überführt und den Ueberschuss des kohlenurem Natrons zurücktitirt mit $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure. Man versetzt 5 ccm der durchgeschüttelten Flüssigkeit von No. 1 in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, bis alle Gase ausgetrieben sind. Hierauf setzt man einen Tropfen Methylorange zu und neutralisirt ganz genau mit Natriumcarbonatlösung, bis die röthliche Farbe eben verschwunden ist. Nun setzt man von der $\frac{1}{5}$ N.-Sodalösung 30 bis 40 ccm zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Jetzt ist aller Kalk als Calciumcarbonat gefällt; allerdings auch etwaiges Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, deren Menge aber so gering ist, dass sie für vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Man ermittelt nun das nicht verbrauchte Natriumcarbonat, indem man alles in einen 200 ccm-Kolben spült, bis zur Marke auffüllt, 100 ccm abfiltrirt und mit $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Methylorange) zurücktitirt.

Nach Entnahme der für diese beiden Proben bestimmten Flüssigkeits-



¹⁾ C. Desaga in Heidelberg liefert auf meine Veranlassung Pipetten von 5, 10, 20 und 50 ccm mit weiter Ausflussspitze, aber gewöhnlicher langer und dünner Ablaufröhre, welche namentlich für Analysen von Kalkmilch und ähnlichen kalk- oder schlammhaltigen Flüssigkeiten bestimmt sind.

mengen lässt man den Literkolben verstopft ruhig stehen, bis die Lauge klar geworden ist, und entnimmt nun die Proben für Bestimmung des kohlen-sauren, kaustischen, schwefelsauren Natrons und des Schwefelnatriums.

3. Kohlensaures Natron. 20 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Normalsalzsäure und Methylorange kalt titirt. Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesamtgehalt an Na_2CO_3 , Na OH und Na_2S , den man auf Na_2SO_4 umrechnet, wodurch sich nach Hinzuaddiren des als solches (nach No. 7) gefundenen Na_2SO_4 das „Gesamtnatron, ausgedrückt als Na_2SO_4 “ ergibt. Zieht man andererseits vom gefundenen alkalimetrischen Gesamtgehalt die in No. 4 und 5 gefundenen Mengen hiervon ab, so bekommt man die Menge des kohlen-sauren Natrons, nämlich 0,053 g für jeden Cubikcentimeter der Normalsäure.

4. Aetznatron¹⁾ wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge (= 1 g Rohsoda) im Becherglase mit etwa 100 ccm Wasser versetzt, mit überschüssigem Chlorbarium (hierzu werden 15 ccm einer 10proc. Lösung von Ba Cl_2 , 2 aq. stets mehr als genügen) fällt, Phenolphthaleïn zusetzt und mit Normalsalzsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung zurücktitirt. Jeder Cubikcentimeter der Säure zeigt 0,040 g Na OH in 1 g, d. i. der wirklich angewendeten Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Aetznatron bestimmt.

5. Schwefelnatrium. Man verdünnt 20 ccm der Lösung auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titirt schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,7 g J im Liter) anwendet, entspricht jeder Cubikcentimeter derselben 0,0039 g Na_2S ; man kann aber auch eine Lösung von 3,256 g J im Liter anwenden, von der jeder Cubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormallösung kann man die verbrauchten Cubikcentimeter, durch 10 dividirt, sofort auf die in No. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Andere niedere Schwefelungsstufen als Na_2S braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen.

6. Chlornatrium. Man neutralisirt 20 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normal-salpetersäure (63 g NO_3H im Liter) gerade soviel Cubikcentimeter zusetzt, als in No. 1 verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, filtrirt von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titirt mit Silberlösung. Jeder Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g Na Cl an, oder von einer im Liter 2,906 g Ag NO_3 enthaltenden Lösung zeigt 1 ccm 0,001 g Na Cl an.

¹⁾ Die hier von uns angegebene Methode der Titration von Aetznatron findet sich im Abschnitte „Kaustische Soda“ näher beschrieben.

7. Schwefelsaures Natron. Man säuert 20 ccm mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen und versetzt mit heisser Chlorbariumlösung.

8. Ein Durchschnittsmuster der sämtlichen Schmelzen wird durch Zusammengiessen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure carbonisirt, filtrirt, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3 , Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

Analysen von Rohsoda sind im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

D. Die Rohsodalauge.

Die Rohsoda wurde früher mittelst der französischen Laugerei von Clément und Desormes ausgelaugt. Seit 3 Jahrzehnten ist dieselbe allgemein durch die Shanks'sche Laugerei¹⁾ ersetzt worden. Letztere besteht aus einem System von 4—6 eisernen Kästen, von welchen jeder ein Wasserzulußrohr, Dampfrohr, Ablasshahn und zwei Uebersteigrohre enthält. Eines der letzteren dient zum Ueberdrücken der Lauge aus einem Kasten in den benachbarten, das andere führt die gesättigte Rohsodalauge aus dem jeweils den Schluss der Batterie bildenden Kasten in eine Rinne ab.

Das Auslaugen der Rohsoda muss möglichst rasch, mit möglichst wenig Wasser und bei möglichst niedriger Temperatur geschehen. Hieraus lässt sich schon die Schwierigkeit der richtigen Leitung des Auslaugeprocesses erkennen. Mit der Dauer der Digestion und Erhöhung der Temperatur des Wassers nimmt die Menge des Natrons und namentlich des Schwefelnatriums in der Rohsodalauge zu. Auch die Quantität des Wassers beeinflusst — wenn auch nur unbedeutend — den Gehalt an Schwefelnatrium und Aetznatron. Je concentrirter die Lauge, desto geringer der Gehalt an beiden Bestandtheilen.

Den Gang des Auslaugeprocesses möge folgende Beschreibung²⁾ veranschaulichen. Man bedeckt zunächst den Doppelboden der Auslaugekästen mit Schlacken aus der Feuerung der Sodaöfen in handgrossen Stücken, welche von der Asche und den kleineren Körnern durch ein grosses Sieb

¹⁾ Bekanntlich ist diese methodische Laugerei thatsächlich nicht von dem Sodafabrikanten Shanks zu St. Helens, sondern von dem späteren Giessener Physiker Buff in der Kestner'schen Fabrik zu Thann, deren Betrieb er in jungen Jahren leitete, zuerst versuchsweise probirt, später von Dunlop in der Tennant'schen Fabrik zu St. Rollox bei Glasgow in die Praxis eingeführt worden. Man spricht also richtiger von einer Buff-Dunlop'schen Laugerei (vgl. Lunge, Sodaindustrie II, 410).

²⁾ Lunge, ibidem S. 419.

befreit worden sind, und macht davon eine etwa 75 cm hohe Schicht; oben darauf streut man noch etwas feinere Schlackenstückchen, um die Oberfläche möglichst zu ebenen. Darauf wird nun die Rohsoda in grossen und kleinen Brocken aus kleinen Waggons (Hunden) gestürzt, bis der Kasten beinahe voll ist, und die Füllung mit grossen Haken soweit gegeben, dass keine grossen Stücke hervorstehen. Die Arbeiter tragen dabei auf den Handtellern starke Lederstücke, um sich vor den oft scharfkantigen Bruchstücken zu schützen. Man darf die Kästen nie so weit füllen, dass nicht die Rohsoda von der zuerst auf sie fliessenden starken Lauge völlig bedeckt wird; einzelne herausragende Stücke muss man mit Haken sorgfältig hinunterziehen, um Oxydation zu Sulfat, Sulfit und Hyposulfit zu vermeiden. Gesetzt in der Kastenreihe

A *B* *C* *D*

sei *D* der eben gefüllte Kasten. Es wird jetzt wahrscheinlich der Kasten *A* schon soweit abgearbeitet sein, dass die von ihm abfliessende Flüssigkeit nur etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$ *B*. zeigt. Man lässt dann ihren flüssigen Inhalt durch den Bodenhahn nach einem dafür bestimmten Reservoir ablaufen und pumpt ihn sofort auf den Kasten *B* auf. In manchen Fabriken hält man dies nicht der Mühe werth, da diese schwache Flüssigkeit mehr Schwefelnatrium etc. enthält, als Natriumcarbonat und lässt sie weglaufen; dann beginnt man in *B* sofort mit reinem Wasser. Jedenfalls lässt man schon mit der schwachen Lauge etwas warmes Wasser auf *B* laufen, so dass die Temperatur auf der Oberfläche im Sommer 32° , im Winter 37° wird; manche gehen bis 40° oder selbst 43 , sicher nicht höher. Wenn man mit Dampf arbeitet, so erwärmt man den Kasten *B* gar nicht; auch geschieht dies dann nicht, wenn die Soda so frei wie nur möglich von Aetznatron und Schwefelnatrium sein muss, also z. B. für Bleichereien.

Da nun der Kasten *B* schon von vornherein mit einer schwachen Lauge gefüllt ist, so wird diese durch das oben einfliessende Wasser in das Ueberlaufrohr gedrängt, und zwar von oben nach unten, so dass gerade der stärkste, concentrirteste Theil der Lauge in dem Ueberlaufrohre ansteigt und sich über den Kasten *C* ergiesst. In diesem drängt er nun die schon schwerere Lauge ebenfalls durch das Ueberlaufrohr hinüber nach *D*, welches noch trockene Rohsoda enthält, sich aber allmählich mit Lauge füllen wird, welche bei ihrem Durchströmen durch die frische Rohsoda sich noch mehr verstärkt. Zugleich erwärmt sich die Flüssigkeit hier noch mehr, theils durch die noch heiss (aber ja nicht glühend!) hineingekommene Rohsoda, theils durch die chemische Reaction bei der Hydratirung des Natriumcarbonates; so weit noch Aetzkalk vorhanden ist, durch dessen Löschen und kausticirende Wirkung auf die Soda. Die Temperatur der Lauge (gemessen an ihrem Ablauf) darf hier auf 58 bis 60° steigen,

darüber hinaus ist es gefährlich zu gehen. Wenn nun der Kasten *D* sich bis zum Niveau des Abflussrohres gefüllt hat, so probirt man zunächst, ob die Lauge stark genug ist; gewöhnlich lässt man sie bei 27° B. schon ablaufen. Sollte sie noch nicht so stark sein, so öffnet man das Abflussventil noch nicht und wartet ein wenig, um der Lauge Zeit zu lassen, sich hinreichend zu verstärken; man wird während dieser Zeit das Wasser absperrern müssen, damit es nicht überläuft. Gewöhnlich dauert dies nicht lange; bei 5 oder 6 Gefässen, wo also 4 oder 5 stets in wirklicher Arbeit sind, ist ein Stillstand zu diesem Zwecke überhaupt nicht nöthig.

Wenn die Lauge auf 27° gekommen ist, so bringe man sie durch fortwährendes Nachlaufen von Wasser im Kasten *B* zum Ueberfliessen in *D*. Dabei wird sie zunächst stärker und kommt in der Regel auf 30 bis 31° B. (warm gemessen); stärker als 32° B. sollte man sie nie werden lassen, denn dieses kann nur durch allzulanges Stehen auf der Soda erreicht werden, und Laugen von mehr als 33° B. sind stets voll von Schwefelnatrium und durch Schwefeleisennatrium dunkelgelb bis grün gefärbt. Je heller gelb eine Lauge ist, um so besser; ganz farblos werden sie freilich nicht leicht erhalten. Die Controle besteht also in Beobachtung der Farbe, der Grädigkeit, der Temperatur und selbstredend wenigstens einmal täglich in einer Analyse im Laboratorium.

Allmählich wird nun freilich die Lauge wieder schwächer, und wenn sie bei etwa 25° (manche gehen nur bis 27°) angekommen ist, so hört man auf, sie abfliessen zu lassen. Inzwischen ist nun der feuchte Inhalt von *A* ausgeschaufelt und dieser Kasten gründlich gereinigt, die Siebplatten entfernt und der Raum darunter mit einem Wasserstrahl ausgewaschen worden. Diese gründliche Reinigung trägt viel zur Erhaltung von guten Laugen bei. Man hat darauf die Siebplatten wieder eingelegt und den Kasten mit roher Soda gefüllt; er ist also schon bereit, wenn man im Kasten *D* mit der Grädigkeit soweit hinunter gekommen ist, dass man nicht mehr siedewürdige Lauge ablaufen lassen kann. Man schliesst jetzt das Ablaufventil von *D* und öffnet das Uebersteigventil, so dass die Lauge jetzt nach *A* übertritt und dort genau so wirkt, wie sie es vorher in *D* gethan hatte. Mittlerweile wird auch die aus *B* nach *C* übersteigende Lauge zu schwach geworden, d. h. auf $\frac{1}{2}$ ° B. gesunken sein; man schliesst daher den Uebersteiger, macht *C* zum Frischwasserkasten und behandelt *B* genau so, wie man vorhin *A* behandelt hatte.

Auf diese Weise wird ein fortwährender Turnus hergestellt. Je regelmässiger und continuirlicher die Flüssigkeiten laufen können, desto reiner und reicher werden sie auch; Stillstände sind also möglichst zu vermeiden. In den englischen Fabriken, wo man Sonntags stillsteht, sind die Montagslaugen fast regelmässig schlechter.

Man hat also wesentlich nur auf folgende Punkte sein Augenmerk zu

richten: 1. auf die richtige Temperatur des einlaufenden Wassers und der auslaufenden Lauge; 2. auf die richtige Stärke der letzteren; auf die intermediären Kästen kommt es gar nicht an, da diese sich von selbst nach dem Endkasten richten und ist daher eine Beschreibung der Arbeit mit mehr als vier Kästen ganz unnöthig; 3. auf die richtige Abwässerung und Erschöpfung der Rohsoda bei regelmässigem und continuirlichem Abfluss der Lauge.

Die Behandlung der Rohsoda aus rotirenden Oefen beim Auslaugen ist etwas verschieden von derjenigen der gewöhnlichen Rohsoda, weil hier warmes Wasser nicht ausreicht, um sie zu erschöpfen, trotz der absichtlich herbeigeführten Anwesenheit von Aetzkalk, wie sie oben (S. 349) beschrieben worden ist. Man muss hier stets Dampf mit zu Hülfe nehmen und thut dies in folgender Weise.

In jedem Kasten befinden sich an zwei diagonal gegenüberstehenden Stellen Dampfrohre, welche von oben her kommen und nur etwa 45 bis 60 cm hineinragen, so dass sie nur wenig unter die Oberfläche der starken Lauge tauchen. Das frische Wasser wird hier im Sommer ganz kalt, im Winter nur mässig (auf etwa 20°) erwärmt angewendet.

Dagegen erhält man den letzten Kasten, in welchem die frische Rohsoda mit starker Lauge zusammenkommt, durch Einströmen von Dampf auf einer Temperatur von 60 bis 65°; dadurch schliessen sich die harten Brode bei Einwirkung der warmen Lauge so weit auf, dass sie der weiteren Auslaugung gut zugänglich werden. Die Temperatur in dem dem letzten („starken“) Kasten vorangehenden Kasten wird durch gelegentliche Injection von Dampf, namentlich gerade vor dem Ueberströmen seines Inhaltes in den „starken“ Kasten, auf etwa 37 bis 40° erhalten.

Immerhin erfordert die Auslaugung der Cylinder-Soda bedeutend mehr Aufmerksamkeit, als diejenige der gewöhnlichen Rohsoda.

Ein gut ausgelaugter Sodarückstand ist schon äusserlich so gut zu erkennen, dass die Analyse nur sehr selten ein abweichendes Resultat giebt. Er stellt eine gleichmässige, weder schlammige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengrösse in ihm vor, die meisten Körner sind darunter. Auch die grösseren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Wenn aber in einem Sodarückstande gröbere, besonders harte Stücke vorkommen, von Haselnussgrösse und darüber, dann ist er schlecht ausgelaugt und man erleidet einen bedeutenden Verlust an Soda (Lunge).

Die Rohsodalauge soll von möglichst hellgelber Farbe und nicht stärker als 30—32° B. sein (warm gemessen). Man prüft sie auf ihre Stärke, auf den Gehalt an kohlenurem und schwefelsaurem Natron, Schwefelnatrium und Chlornatrium, ferner auf Aetznatron, Ferrocyanatrium, Gesamtschwefel und Gesamtgehalt an Kieselsäure und Sesquioxyden.

Die Untersuchung der Rohsodalauge muss, so lange sie noch warm ist, vorgenommen werden; oder man muss sie an einem circa 40° warmen Orte aufbewahren, um Krystallisation zu verhindern.

1. Die Ermittlung der Stärke geschieht mittelst Aräometers oder Densimeters. Aus den Angaben beider Instrumente findet man den Gehalt an kohlenurem Natron nach den S. 358 folgenden Tabellen¹⁾.

Nach Versuchen von Lunge²⁾ geben diese Tabellen nicht nur den Gehalt an Na₂CO₃ in reinen Natriumcarbonatlösungen, sondern bezeichnen fast ebenso genau auch den Gehalt der gewöhnlichen Rohsodalauen (sammt ihren Verunreinigungen) an Trockensubstanz.

Lunge hat in seinem Taschenbuch (S. 138—141) eine Tabelle mitgetheilt über den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht der Lösungen von kohlenurem Natron (für die Temperaturen von 0—100°), woraus M. Liebig³⁾ folgende Mittelwerthe berechnet hat.

Veränderung des Volumgewichtes von Natriumcarbonat-Lösungen durch Temperaturänderung.
(Annähernde Mittelwerthe für ± 1° C.)

Für Temperaturen von					Für specifisches Gewicht	
0 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 70°	70 bis 100°	von	bis
0·0002	0·0004	0·0004	0·0005	0·0005	1·010	1·050
0·0003	0·0004	0·0004	0·0006	0·0005	1·060	1·070
0·0004	0·0004	0·0004	0·0006	0·0006	1·080	1·110
0·0004	0·0004	0·0005	0·0006	0·0006	1·120	1·170
0·0004	0·0004	0·0006	0·0007	0·0007	1·180	1·200
0·0005	0·0004	0·0005	0·0007	0·0007	1·210	1·240
—	0·0005	0·0005	0·0007	0·0007	1·241	1·252
—	0·0005	0·0005	0·0006	0·0008	1·263	1·285

Die Rohlauge oder der beim Eindampfen derselben bleibende Rückstand enthält nach M. Liebig⁴⁾ etwa 66—71 Proc. Natriumcarbonat, 14 bis 25 Proc. Natriumhydroxyd, 2—4 Proc. Natriumchlorid, 0,2—1,5 Proc. Natriumsulfid, 0,1—2,2 Proc. Natriumsulfit, bis zu 0,3 Proc. Hyposulfit, bis zu 8 Proc. Sulfat, etwa 1 Proc. Aluminat, 1 Proc. Silicat, wechselnde Mengen von Natriumcyanid, -ferrocyanid, -sulfocyanid und -fluorid, Natriumphosphat, gelöstes Eisensulfid und in Säuren Unlösliches. (Analysen von Sodarohlaugen siehe in Lunge's Sodaindustrie II, 427 und im 3. Bande

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 137 und 138.

²⁾ Chem. Ind. 1881, 376.

³⁾ Post, chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 795.

⁴⁾ Post's chemisch-technische Analyse, 2. Aufl. I, 774.

Specifische Gewichte von Lösungen von Kohlensäurem Natron bei 15°.

Spec. Gewicht	Baumé	Twaddell	Gew.-Proc.		1 cbm enthält kg	
			Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10 aq.	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10 aq.
1·007	1	1·4	0·67	1·807	6·8	18·2
1·014	2	2·8	1·33	3·587	13·5	36·4
1·022	3	4·4	2·09	5·637	21·4	57·6
1·029	4	5·8	2·76	7·444	28·4	76·6
1·036	5	7·2	3·43	9·251	35·5	95·8
1·045	6	9·0	4·29	11·570	44·8	120·9
1·052	7	10·4	4·94	13·323	52·0	140·2
1·060	8	12·0	5·71	15·400	60·5	163·2
1·067	9	13·4	6·37	17·180	68·0	183·3
1·075	10	15·0	7·12	19·203	76·5	206·4
1·083	11	16·6	7·88	21·252	85·3	230·2
1·091	12	18·2	8·62	23·248	94·0	253·6
1·100	13	20·0	9·43	25·432	103·7	279·8
1·108	14	21·6	10·19	27·482	112·9	304·5
1·116	15	23·2	10·95	29·532	122·2	329·6
1·125	16	25·0	11·81	31·851	132·9	358·3
1·134	17	26·8	12·61	34·009	143·0	385·7
1·142	18	28·4	13·16	35·493	150·3	405·3
1·152	19	30·4	14·24	38·405	164·1	442·4

Gehalt concentrirterter Lösungen von Kohlensäurem Natron bei 30°*).

B.					A.						
Specifisches Gewicht bei 20°	Baumé-Grade	Gewichts- Procent		1 Liter enth. Gramm		Specifisches Gewicht bei 30°	Twaddell-Grade	Gewichts- Procent		1 Liter enth. Gramm	
		Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ 10 aq.	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ 10 aq.			Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ 10 aq.	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ 10 aq.
1·308	34	27·97	75·48	365·9	987·4	1·310	62	28·13	75·91	368·5	994·5
1·297	33	27·06	73·02	351·0	947·1	1·300	60	27·30	73·67	354·9	957·4
1·285	32	26·04	70·28	334·6	902·8	1·290	58	26·46	71·40	341·3	921·0
1·274	31	25·11	67·76	319·9	863·2	1·280	56	25·62	69·11	327·9	884·7
1·263	30	24·18	65·24	305·4	824·1	1·270	54	24·78	66·86	314·7	849·2
1·252	29	23·25	62·73	291·1	785·4	1·260	52	23·93	64·59	301·5	813·2
1·241	28	22·29	60·15	276·6	746·3	1·250	50	23·08	62·15	288·5	778·5
1·231	27	21·42	57·80	263·7	711·5	1·240	48	22·21	59·94	275·4	743·0
1·220	26	20·47	55·29	249·7	673·8	1·230	46	21·33	57·55	262·3	707·8
1·210	25	19·61	52·91	237·3	640·3	1·220	44	20·47	55·29	249·7	673·8
1·200	24	18·76	50·62	225·1	607·4	1·210	42	19·61	52·91	237·3	640·3
1·190	23	17·90	48·31	214·0	577·5	1·200	40	18·76	50·62	225·1	607·4
1·180	22	17·04	45·97	201·1	542·6	1·190	38	17·90	48·31	214·0	577·5
1·171	21	16·27	43·89	190·5	514·0	1·180	36	17·04	45·97	201·1	542·6
1·162	20	15·49	41·79	180·0	485·7	1·170	34	16·18	43·38	189·3	510·9
1·152	19	14·64	39·51	168·7	455·2	1·160	32	15·32	41·34	177·7	479·5
1·142	18	13·79	37·21	157·5	425·0	1·150	30	14·47	39·04	164·4	449·0
						1·140	28	13·62	36·75	155·3	419·0

*) Es ist hier ausnahmsweise diese Temperatur, statt 15°, als Einheit gewählt worden, weil die concentrirteren Lösungen bei 15° nicht bestehen können.

dieses Werkes.) Das Natriumchlorid rührt von dem im Sulfat enthaltenen her; ein hoher Natriumsulfidgehalt wird durch „rothe Brode“, durch zu hohe Temperatur beim Auslaugen oder zu langsames Auslaugen verursacht; abnorme Mengen von Sulfat rühren von schlechten, „verbrannten“ und „weichen“ Broden her, ein zu grosser Gehalt an Aetznatron ist durch zu grosse Mengen angewendeter Kohle und durch zu warmes Auslaugen bedingt.

2. Die chemische Untersuchung der Rohsodalauge¹⁾.

a) Kohlensaures Natron. Man titirt 2 ccm mit Normalsalzsäure. Bei Anwendung von Methylorange setzt man zur Abkühlung vorher etwas kaltes Wasser zu. Von der gefundenen Zahl zieht man die sub b) und $\frac{1}{10}$ der sub c) gefundenen Zahl ab.

b) Aetznatron. Man wendet 2 oder 5 ccm an und verfährt im Uebrigen genau nach S. 352.

c) Schwefelnatrium. Wird in 2 ccm genau nach S. 352 bestimmt. Der durch andere niedere Schwefelungsstufen verursachte Fehler kann vernachlässigt werden.

d) Schwefelsaures Natron. 2 ccm werden nach S. 353 behandelt.

e) Chlornatrium. 2 oder 5 ccm werden auf die S. 352 angegebene Weise neutralisirt und titirt.

f) Ferrocyanatnatrium. Zur Bestimmung desselben wendet man gegenwärtig nicht mehr die bekannte de Haën'sche Chamäleon-Methode an (Bildung von Berliner Blau, Zersetzen desselben mit Natronlauge auf dem Filter und Titiren des rückgebildeten Ferrocyanatnatriums im Filtrate), weil sie reichlich 6 mal so viel Zeit zur Ausführung erfordert (3—4 Stunden), als die Hurter'sche Kupfervitriol-Methode in der weiter unten angegebenen Modification. Diese Methode in ihrer ursprünglichen Fassung²⁾ litt an dem Uebelstande, dass die im Ueberschuss zugesetzte Chlorkalklösung ein langwieriges Austreiben des Chlors zur Folge hatte, wobei leicht Zersetzung des gebildeten Ferridcyanatnatriums eintrat. Lunge und Schächpi³⁾ setzten deshalb gerade nur die zur Oxydation nöthige Menge verdünnter Chlorkalklösung hinzu. Statt derselben wird jetzt allgemein eine starke Chlorkalklösung angewendet, weil, wie Schächpi fand, die Oxydation der Schwefelverbindungen durch verdünnte Chlorkalklösung oft zu lange dauert, viel Verlust durch Tüpfeln und auch nicht selten ein Grünwerden der Flüssigkeit durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoffsäure verursacht.

¹⁾ Nach den Vereinbarungen deutscher Sodafabrikanten in Lunge's Taschenbuch **1883**, 135.

²⁾ Chem. N. **39**, 25; Lunge's Sodaindustrie II, 430.

³⁾ Chem. Ind. **4**, 370.

In dieser neuen Modification¹⁾ wird die Methode wie folgt ausgeführt. Man entnimmt 20 ccm der Lauge oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einen weissen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berliner Blau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydirt und dabei auch alles Ferrocyan in Ferridcyan umgesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Ueberschuss schadet nichts; wenn man aber zu viel Ueberschuss davon hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beendigen kann.

Zu der oxydirten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,175 g Cu oder 12,475 g krystallisirtes Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $\text{Cu}_3\text{Fe}_3\text{Cy}_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probirt man, indem man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. So lange noch eine blaue Färbung eintritt, durch Einwirkung des FeSO_4 auf noch vorhandenes $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich röthlich wird. Alsdann ist kein $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ mehr vorhanden und das FeSO_4 auf dem Teller reducirt daher jetzt das gelbe Ferridcyankupfer zu rothem Ferrocyan kupfer. Die erste merkliche Röthung muss als Endreaction betrachtet werden, obwohl sie nach Kurzem wieder verschwindet. Jeder Cubikcentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g Na_4FeCy_6 anzeigen; dies ist jedoch nach neueren Versuchen nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung und muss jeden Cubikcentimeter derselben = 0,0123 g Na_4FeCy_6 setzen oder noch besser den Wirkungswerth der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyan kalium durch Versuche festsetzen.

g) Gesamt-Schwefel. 5 ccm Lauge wird mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure oxydirt; man muss überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und fällt mit Chlorbarium.

h) Gesamtgehalt an Kieselsäure und Sesquioxyden. Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtrirt und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heissem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 135.

von Berliner Blau?). Man glüht und wägt den aus Si O_2 , $\text{Al}_2 \text{O}_3$ und $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ bestehenden Niederschlag.

i) Eine grössere Probe der Rohsodalauge wird durch Einleiten von CO_2 carbonisirt, filtrirt, zur Trockniss verdampft und der Rückstand auf Alkalinität, $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ und Na Cl untersucht.

Zur annähernden Bestimmung von Rhodannatrium säuert Hurter¹⁾ die Lauge an, fügt Zinkchlorid zur Ausfällung des Ferrocyantriums hinzu, filtrirt, fügt zum Filtrate Eisenchlorid und ermittelt den Rhodan-gehalt colorimetrisch durch Vergleichung mit verschiedenen, mit Eisenchlorid versetzten Lösungen von bekanntem Rhodangehalt.

E. Sodamutterlaugen.

Während man im Fabriksbetriebe bei dem geringen Gehalte der Rohsodalauge an Sulfit und Hyposulfit die Bestimmung der letzteren in der Rohlauge vernachlässigt, macht sich bei den Mutterlaugen das Bedürfniss nach einer rasch durchführbaren Bestimmungsmethode geltend.

Kalmann und Spüller²⁾ haben dafür folgendes Verfahren mitgetheilt.

1. In einem gemessenen Volumen der Lauge bestimmt man die Gesamttalkalität mit Normalsäure und Methylorange als Indicator. Der verbrauchten Säuremenge entspricht der Gehalt an Natriumcarbonat + Natriumsulfid + Natriumhydroxyd + der Hälfte des Natriumsulfites³⁾.

2. In einem gleichen Volumen der Lauge wird nach vorhergegangenem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Zugabe von Stärkekleister am besten mit einer $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung titrirt. Der verbrauchten Jodmenge entspricht der Gehalt an Natriumsulfid + Natriumsulfit + Natriumhyposulfit.

3. Aus einem doppelt so grossen als in 1 und 2 verwendeten Volumen der Lauge fällt man mit alkalischer Zinklösung das Sulfid, bringt auf ein bestimmtes Maass, filtrirt die Hälfte ab, säuert mit Essigsäure an und titrirt mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung und Stärkekleister. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Natriumsulfit und Natriumhyposulfit.

4. Ein 3—4 fach so grosses Volumen der Lauge, als in 1 und 2 verwendet wurde, versetzt man mit Chlorbariumlösung im Ueberschuss, füllt mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf, filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlages

a) $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{4}$ ab und titrirt mit Normalsäure. Die verbrauchte Säuremenge ist gleich dem Natronhydrat + dem Natriumsulfid.

¹⁾ Chem. News **39**, 25.

²⁾ Dingl. **264**, 456.

³⁾ Weil gegen Methylorange $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ alkalisch, Na H SO_3 neutral reagirt (siehe S. 122).

- b) Säuert man ein neues Drittel bezw. Viertel des Filtrates mit Essigsäure an und titirt mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Gehalt an Natriumsulfid + Natriumhyposulfit.

Die einfache Rechnung ist alsdann folgende:

$$\begin{array}{rcll}
 2 - 4b = A & \text{ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Jodlösung,} & \text{entsprechend dem } & \text{Na}_2\text{SO}_3. \\
 2 - 3 = B & - & - & \text{Na S.} \\
 4b - (2 - 3) = C & - & - & \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3. \\
 4a - \frac{1}{10} B = D & - & \text{Normalsäure,} & \text{Na OH.} \\
 1 - (4a + \frac{1}{20} A) = E & - & - & \text{Na}_2\text{CO}_3.
 \end{array}$$

F. Carbonisirte Laugen

werden gerade so wie Rohlaugen untersucht¹⁾, hierzu kommt noch die Bestimmung schon gebildeten Bicarbonats nach Lunge²⁾. Man setzt zu der Lauge eine bekannte Menge Halb-Normal-Ammoniak (oder schwächeres), wodurch alles Bicarbonat in Carbonat umgewandelt wird, während ein gewisser Ueberschuss an freiem Ammoniak zurückbleibt. Um letzteren ermitteln zu können, versetzt man mit einem Ueberschuss von Chlorbarium und titirt einen aliquoten Theil des Filtrates mit Normal-salzsäure.

Die nähere Ausführung der Untersuchung ist folgende³⁾. Man versetzt in einem 100 ccm-Kolben 20 ccm der carbonisirten Lauge (oder nach Umständen mehr) mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfendem!) Halb-Normal-Ammoniak (= 0,0085 g NH₃ im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbarium, füllt mit kaltem Wasser zur Marke auf, lässt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, giesst durch ein trockenes Filter, pipettirt 50 ccm des Filtrates heraus und titirt mit Normal-salzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel 11 (10—x) giebt dann die Menge der als Bicarbonat in der angewendeten Menge Lauge vorhandenen CO₂ in Milligrammen an. Um diese mit der Gesamtkohlensäure zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normal-salzsäure in der Kälte mit Methylorange titiren; die dabei verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 22, geben die Milligramme von als Monocarbonat vorhandener Kohlensäure an. Der letztere Posten, addirt zu dem vorigen, giebt die Gesamt-Kohlensäure.

Vgl. auch die in den späteren Abschnitten „Soda“ und „Bicarbonat“ angegebene Modification dieser Methode der Bestimmung von Bicarbonat.

¹⁾ Ueber den technischen Process des Carbonisirens siehe unter „III. Die Soda. Allgemeines“.

²⁾ Chem. Ind. 1881, 369.

³⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 136.

II. Der Sodarückstand.

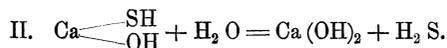
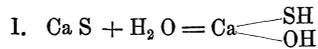
A. Allgemeines.

Die beim Auslaugen der Rohsoda (S. 353) verbleibenden Rückstände bilden eine grosse Calamität des Leblanc-Verfahrens. Je 1 t Soda giebt 1—1½ t solcher Rückstände, welche, wenn sie nicht in's Meer gestürzt werden konnten, sich mit der Zeit in grossen Halden rings um die Sodafabriken auflagerten. Nach Ost¹⁾ lagerten bei Widness noch Ende der 80er Jahre über 8 Millionen Tonnen alte Rückstände, zu denen täglich 1000 t neue hinzukamen. Diese Halden bildeten durch Einwirkung der Atmosphärien (Luft, Wasser, Kohlensäure) lösliche Sulphydrate, Polysulfide, Sulfite und Thiosulfate, welche, in gelben Laugen abfliessend, Flüsse und Luft verpesteten. Auch kann durch Selbsterhitzung Entzündung eintreten unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff.

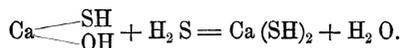
Die frischen, von den Shanks'schen Auslaugekästen kommenden Sodarückstände bestehen hauptsächlich aus Schwefelcalcium, neben kohlen saurem Kalk, Aetzkalk, Schwefelnatrium, Schwefeleisen, Kohle etc.

In den in Haufen gelagerten Rückständen befinden sich ausser unverändertem Calciumsulfid noch Calciumhydroxyhydrosulfid, Calciumhydrosulfid, Calciumhydroxyd und Schwefelwasserstoff. Zum Verständniss der Veränderungen in Sodarückständen, welche für die Wiedergewinnung des Schwefels von Wichtigkeit sind, ist besonders beachtenswerth die Abhandlung von Divers²⁾, der wir das Nachfolgende entnehmen.

Das Calciumsulfid der Rückstände liefert zunächst Hydroxyhydrosulfid, welches die Quelle des in den Auslaugewässern enthaltenen Schwefelwasserstoffes bildet.



Das Calciumhydroxyhydrosulfid bildet mit diesem sich entwickelnden Schwefelwasserstoff Calciumhydrosulfid.



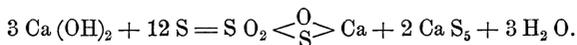
¹⁾ „Lehrbuch der technischen Chemie“. S. 84.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1884, 550; Chem. Z. 1885, 109.

Die schnellere Lösung des Schwefels als Pentasulfid und Thiosulfat beim Durchblasen von Luft durch die feuchten Massen wird augenscheinlich dadurch bedingt, dass die Hydratation durch die in Folge von Oxydation frei werdende Wärme begünstigt wird. Die Hoffnung, Sodarückstände unter Erzielung concentrirter Lösungen auslaugen zu können, muss aufgegeben werden, da das Hydroxyhydrosulfid in Hydrosulfidlösung unlöslich und unzerlegbar ist. Die Versuche, beinahe allen Schwefel der Rückstände schnell als Calciumhydrosulfid in Lösung zu bringen durch Erhitzen der Masse mit Wasser unter Druck, scheiterten an zwei Uebelständen: an dem Gebrauche sehr grosser Wassermengen und der starken Entwicklung von H_2S . Der erstere Umstand erklärt sich durch die Unlöslichkeit des Hydroxyhydrosulfides in Calciumhydrosulfidlösung, und der zweite Umstand findet durch die leichte Umwandlung der concentrirten Hydrosulfidlösung in Hydroxyhydrosulfid und H_2S oder der verdünnten Lösung in Kalk und Schwefelwasserstoff Erklärung. Divers glaubt demzufolge nicht, dass es jemals gelingen wird, eine concentrirte Lösung von Calciumhydrosulfid aus den Rückständen zu erhalten.

Durch die abwechselnd mit Auslaugung erfolgende Oxydation der Rückstände wird ein Gemisch von Calciumpolysulfid (hauptsächlich CaS_5) und Calciumthiosulfat, und schliesslich letzteres allein erhalten. Die directe Oxydation der Hydrosulfide kommt — wenn sie überhaupt stattfindet — kaum in Betracht und gelangt Divers zu dem Schlusse, dass es in feuchten Rückständen oder in irgend einer anderen Form von Calciumsulfid oder Calciumhydrosulfiden der Schwefelwasserstoff ist, der oxydirt wird, wobei die atmosphärische Oxydation sich auf Oxydation des Wasserstoffes des Schwefelwasserstoffes beschränkt.

Bekanntlich giebt Kalk beim Kochen mit Schwefel Calciumpentasulfid und -thiosulfat:



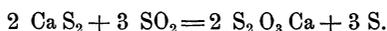
Es ist anzunehmen, dass Schwefel im Moment des Freiwerdens und wo er zugleich mit dem Calciumhydroxyd auf das innigste gemischt ist, eine eben so grosse Wirkung besitzt, wie gewöhnlicher Schwefel beim Kochen. Die chemischen Zersetzungsprocesse in den Rückständen durch Luft und Wasser sind dann einfach folgende: Die letzten Producte der Hydrolyse des Calciumsulfides sind Calciumhydroxyd und Schwefelwasserstoff; letzterer wird zu Wasser und Schwefel oxydirt, wovon der Schwefel mit dem Calciumhydroxyd in bekannter Weise in oben angegebene Sinne reagirt.

Die Umwandlung des Pentasulfids in Thiosulfat erklärt sich dadurch, dass ersteres, wie schon erwiesen, im Verlaufe seiner Hydrolyse in Calciumhydroxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt; der Wasser-

stoff des Schwefelwasserstoffes wird durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und der Schwefel reagirt mit dem Calciumhydroxyd unter Bildung von Thiosulfat und Rückbildung von etwas Pentasulfid, das nun von Neuem der Zersetzung unterliegt.

Von den zahlreichen Regenerations-Verfahren des Schwefels der Sodarückstände seien hier berücksichtigt die vier Verfahren von Schaffner, Mond, Schaffner-Helbig und Chance, von welchen letzteres zur Zeit das einzige wesentlich in Betracht kommende und relativ aussichtsreiche ist.

1. Das Verfahren von Schaffner. Man lässt (oder richtiger: liess) den feuchten Sodaschlamm in Form grosser Haufen an freier Luft etwa 3 Wochen oxydiren. Das Wasser verdunstet zum grösseren Theil und die Haufen nehmen im Innern in Folge der stattfindenden Oxydation eine gelblich grüne Farbe an. Es bilden sich Polysulfurete. Man laugt die Masse zunächst in Auslaugekästen aus und leitet alsdann zur Oxydation mittelst eines Ventilatorgebläses längere Zeit einen Luftstrom hindurch. Die erhaltenen rothgelb gefärbten „Schwefellaugen“¹⁾ werden mit Salzsäure in einem eigenen Schwefelfällungsapparat gefällt. Die hierbei entweichende schweflige Säure wird durch neue Schwefellauge geleitet, wodurch in letzterer folgende chemische Reaction stattfindet:



Diese vorwiegend aus Thiosulfat bestehende Lauge wird ebenfalls mit Salzsäure gefällt, die hierbei entweichende schweflige Säure abermals in „Schwefellauge“ geleitet u. s. w.

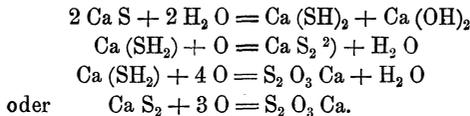
Der gefällte Schwefel ist bei diesem so wie bei Mond's Verfahren, in Folge zu weit gegangener Oxydation mit Gyps verunreinigt. Er muss deshalb in einem geschlossenen, geneigten Kessel mit Rührwerk durch Dampf von 3—4 Atmosphären ausgeschmolzen, vom obenauf schwimmenden Gyps klar abgelassen und durch Umschmelzen und Durchblasen von Luft vollkommen rein und geruchlos erhalten werden.

2. Das Verfahren von Mond hatte sich bisher hauptsächlich in Deutschland eingebürgert. Auf der chemischen Fabrik „Rhenania“ zu

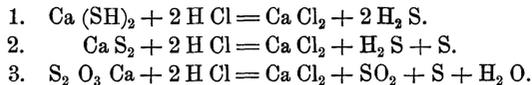
¹⁾ Die Untersuchung dieser oxydirten Schwefellaugen wurde schon früher, als das Schaffner'sche Verfahren noch weit mehr praktische Bedeutung hatte, als heute, nur zuweilen in den Sodafabriken vorgenommen. Man hat zu bestimmen: unterschweflige und schweflige Säure, Schwefelsäure, Sulfhydrat, Gesamt-Kalk, Gesamt-Schwefel und Polysulfurete (aus der Differenz). Die Untersuchung erfolgt nach Stahlschmidt (Dingl. 1872, 205, 229) und wurde von ihrer Wiedergabe dieses Mal von uns Abstand genommen, da der Gegenstand an Bedeutung sehr verloren hat und da sich bei den mitgetheilten Methoden der Bestimmung der Sodamutterlaugen (S. 361) und der analytischen Controle des Mond'schen Verfahrens (S. 377) ausserdem hinlängliche Anhaltspunkte für derartige Untersuchungen bieten.

Stolberg bei Aachen, welche in den 70 er Jahren das Schaffner'sche Verfahren eingeführt hatte, wurde später bis zu dem Jahre 1888 das Mond'sche Verfahren nach Ost¹⁾ wie folgt ausgeführt. Man liess die frischen Rückstände kurze Zeit an der Luft trocknen, schichtete sie dann lose und gleichmässig in eiserne Kästen auf hölzernen Siebböden und blies zur Oxydation 24 Stunden Luft hindurch. Alsdann wurden die löslichen Schwefelverbindungen in denselben Kästen ausgelaugt, dann wieder oxydirt, ausgelaugt und so drei- bis fünfmal fort, bis der Rückstand keinen oxydirbaren Schwefel mehr enthielt; die schwächeren Laugen wurden durch wiederholte Benutzung zum Auslaugen angereichert. Schliesslich gelangten die Laugen in Holzbütten mit Rührwerk, in denen sie bei 60° mit verdünnter Salzsäure versetzt wurden. Wenn Lauge und Säure abwechselnd in richtigem Verhältniss zufließen, fällt der Schwefel vollständig und in dichter Form aus.

Die hierbei vor sich gehende Einwirkung von Luft und Wasser auf die Sodarückstände verläuft nach folgenden Reactionen:



Calciumpolysulfid nimmt bei fortgesetzter Oxydation ab, Thiosulfat mehr und mehr zu, letzteres geht schliesslich weiter in Calciumsulfit und in Sulfat über. Die Salzsäure wirkt darauf nach folgenden Gleichungen ein:



Sulfit giebt ebenfalls SO_2 . Die aus SO_2 und $\text{H}_2 \text{S}$ nebenbei entstehenden Polythionsäuren³⁾ werden durch nachfliessendes Calciumpolysulfid wieder in Thiosulfat verwandelt, so dass schliesslich aller Schwefel gefällt werden kann.

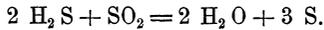
Es kommt Alles darauf an, die Oxydation so zu leiten, dass die nach

¹⁾ Lehrbuch der technischen Chemie. S. 84.

²⁾ Stahlschmidt (Dingl. 1872, 205, 229) fand in 25 ccm einer von ihm untersuchten Schaffner'schen oxydirten Schwefellauge 0,309 g Ca S_5 und 1,106 g $4 \text{Ca O} \cdot \text{Ca S}_4 + 18 \text{aq.}$ und kein Ca S_2 . Die Laugen enthalten nach ihm also vorwiegend Ca S_5 und Ca S_4 als Calciumoxytetrasulfid von obiger Formel. Dieses „Rose'sche Salz“ fand Stahlschmidt (l. c.), wie auch Lunge (Sodaindustrie II, 597) in einer mehrere Monate bei Luftabschluss aufbewahrten Schwefellauge in prachtvollen orangeröthen Spiessen von 75 bis 125 mm Länge auskrystallisirt.

³⁾ Ueber die stattfindende Bildung von Trithionsäure beim Fällen der oxydirten Schwefellauge mit Salzsäure vgl. Stahlschmidt (l. c.).

obigen Gleichungen entstehenden Moleküle SO_2 und H_2S sich verhalten wie 1:2, d. h. auf die nach Gleichung 1 und 2 frei werdenden 3 Mol. H_2S sind $1\frac{1}{2}$ Mol. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca}$ erforderlich. Beide durch die Salzsäure entwickelten Gase setzen sich unter diesen Verhältnissen sofort um in Schwefel und Wasser:

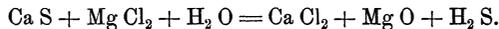


Die bei dieser Zersetzung anfänglich bestandenen grösseren Schwierigkeiten, namentlich bezüglich der grossen Feinheit und Unfiltrirbarkeit des Schwefels und der gleichzeitigen Bildung von Polythionsäuren, lehrten die Verfahren von Schaffner und Mond zu beseitigen.

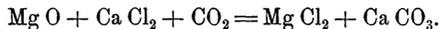
Von der „Rhenania“ wurden (auf 100 Th. Soda) 13 Th. Schwefel (Theorie 30,1) wiedergewonnen, also unter 50%.

Ueber die analytische Controle des Mond'schen Verfahrens siehe S. 377.

3. Das Verfahren von Schaffner-Helbig wurde beiden Chemikern im Jahre 1878 patentirt und Anfangs von der chemischen Grossindustrie als die endgültige Lösung des Problems betrachtet. Man zersetzte bei diesem Verfahren das Schwefelcalcium durch Chlormagnesium nach der Formel:



Nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffes erfolgte die Regeneration des Chlormagnesiums durch Einwirkung von Kohlensäure (Feuergasen) nach der Formel:



Der zu Anfang des Processes erhaltene Schwefelwasserstoff wurde mit Pyritröstgasen in Schwefel übergeführt:



Es wurde hierbei der Schwefel zu 90—95% wiedergewonnen, der Kalk als (zur Rohsodaschmelze tauglicher) kohlensaurer Kalk zu ca. 80% und das Chlormagnesium mit geringem Verluste¹⁾. Hierzu kam noch die Gewinnung von Schwefel, welcher aus den Röstgasen der Pyrite abgeschieden wurde und etwa 50 Proc. des aus den Sodarückständen allein zu gewinnenden Schwefels ausmachte.

Das Schaffner-Helbig'sche Verfahren wurde in den Jahren 1882 und 1883 von Chance in England mit bedeutendem Capitalaufwande eingeführt, wobei er im Wesentlichen den Schwefelwasserstoff durch Verbrennung in Schwefelsäure überführte, was sich empfahl, da einerseits die Zersetzung

¹⁾ Chem. Z. 1890, No. 63 (Vortrag von Grüneberg, gehalten in der Sitzung des Chemiker-Vereins in Köln am 25. Juli 1890).

des H_2S mit SO_2 auch unter Anwendung von Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung, die von Schaffner und Helbig angewandt wurden, um die Bildung von Polythionsäuren zu verhindern und den Schwefel zur ordentlichen Abscheidung zu bringen, nicht vollständig glatt verläuft und andererseits der Schwefel in zu grosser Menge wiedergewonnen worden wäre, als dass man denselben hätte vortheilhaft verwenden können. Zwar gelang es Chance, die Kosten des Verfahrens so weit zu verringern, dass der Schwefel auf die Hälfte des Preises, wie er im Pyrit bezahlt wurde, zu stehen kam. Angesichts dieser Concurrenz aber setzten im Herbst 1883 die vereinigten Pyritgesellschaften den Preis auf die Hälfte herab und gingen mehrjährige Lieferungsverträge mit den Fabriken ein, was dann zur weiteren Folge hatte, dass Niemand die grossen Kosten der Einrichtung des Schaffner-Helbig'schen Verfahrens auf sich nehmen wollte und Chance selbst den Betrieb desselben wieder einstellte.

4. Das Chance-Verfahren¹⁾ ist ohne allen Zweifel das Verfahren der Zukunft, soweit man überhaupt von der dem Untergange geweihten Leblanc-Sodaindustrie eine solche in beschränkten Grenzen noch annehmen kann. In England arbeiten gegenwärtig mindestens wohl zwei Dutzend Fabriken nach dem Verfahren von Chance, darunter die grösste aller Chance-Anlagen, die der Newcastle Chemical Works von Allhusen, welche mit einem Kostenaufwande von 1 500 000 M. erbaut wurde. Auch in Oesterreich-Ungarn (Hruschau in Oesterr.-Schlesien) und in Frankreich (St. Fons, einer Fabrik der Gesellschaft St. Gobain) sind Chance-Anlagen gemacht worden. Die Thatsache, dass in Deutschland der Chance-Process noch keinen Eingang gefunden hat, erklärt sich aus dem entschiedenen Ueberwiegen der Ammoniaksodafabrikation in diesem Lande. In Deutschland wird die Leblancsodafabrikation ohne Zweifel zuerst, in England zuletzt vom Ammoniaksodaprocess endgültig und gänzlich ersetzt worden sein.

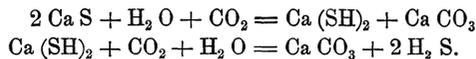
Bei den jetzigen Schwefelpreisen ist zwar die Rentabilität des Chanceverfahrens vorläufig gesichert. Es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass die allgemeine Einführung des rauchlosen Schiesspulvers einen ausserordentlich wichtigen Abnehmer für Schwefel, die Schwarzpulverfabriken für alle Militärschiesspulver in Wegfall bringt und es dürfte fraglich sein, ob sich bei späteren unzweifelhaft gedrückteren Schwefelpreisen die hohen Anlagekosten des Verfahrens noch gut bezahlt machen.

¹⁾ Die Details desselben finden sich in dem eben erwähnten, in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilten Vortrage von Grüneberg. Vgl. ausserdem über den Chance-Process: Chem. Z. 1888, 395, 1457; 1889, 967, 1032 1890, 1430. Ueber die hygienischen Uebelstände des Chance-Claus-Processes vgl. Z. angew. Ch. 1891, 656.

Ganz ausgeschlossen wird natürlich schon in nächster Zukunft die Rentabilität des Schaffner- und Mond-Verfahrens sein, deren Ursprung überhaupt in eine Zeit zurückdatirt, wo die zum Fällen der oxydirten Laugen benutzte Salzsäure ein Nebenproduct und der gewonnene Schwefel ein gut bezahltes Hauptproduct war, während ja jetzt die Salzsäure mit weit grösserem Rechte ein Hauptproduct genannt werden muss, als die Leblanc-soda, bei deren Darstellung sie abfällt.

Wir theilen im Folgenden ausführlicher die Arbeit des Chance-Processes mit, da nur durch eine genauere Kenntniss desselben die zugleich vorzunehmenden analytischen Prüfungen (auf brennbares SH_2 -Gas, auf Zusammensetzung des SH_2 -haltigen Gases und des Kammeraustrittsgases bei Verbrennung der SH_2 zu SO_2 etc.) mit richtigem Verständniss vorgenommen werden können.

Der Gang des Processes ist folgender: Es werden Kalkofengase durch den mit Wasser angerührten Sodarückstand gepresst, wodurch Schwefelwasserstoff erzeugt wird. Dieser wird entweder in Oefen mit überschüssiger Luft zu schwefeliger Säure verbrannt und dient dann zur Schwefelsäurefabrikation, oder der Schwefelwasserstoff wird in dem Claus-Ofen bei beschränktem Luftzutritt zu Schwefel verbrannt. Der bleibende Rückstand, hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk in Schlammform bestehend, wird wieder zu Sodaschmelzen oder für Cement verwandt. Die Umsetzung im Sodarückstande geschieht in 2 Phasen, durch deren Trennung es möglich wird, eine grosse Menge inerter Gase, hauptsächlich Stickstoff, auszuschalten und so concentrirtes Schwefelwasserstoffgas zu erhalten. Diese Phasen verlaufen nach den Gleichungen:



Der glatte Gang des Processes ist abhängig von den möglichst constanten Kohlensäuregasen. Die Kohlensäure wird in 2 grossen Schachtöfen erzeugt, die oben durch Chamotteplatten geschlossen sind und einen seitlichen Abzug für die Kohlensäure haben. Es wird Kalkstein und Koks in den 8 m hohen Ofen abwechselnd hineingestürzt. Das Verhältniss von Kalkstein zu Koks ist 7:1. Der gebrannte Kalk wird unten abgezogen und nach dem Auslesen der Asche und halbgebrannten Stücke zur Chlorkalkfabrikation verwendet.

Der Reichthum des Kalkofengases ist durch tägliche, jede Stunde wiederkehrende, von einem Arbeiter ausgeführte Kohlensäurebestimmungen, denen sich hin und wieder auch die Bestimmung von Sauerstoff und Kohlenoxyd hinzugesellt, festzustellen. Zur Bestimmung der Kohlensäure in dem Saturationsgase kann man den einfachen Apparat von S. 80 oder mittelst der Bunte'schen Bürette (S. 51) zweckmässig vornehmen lassen. Der Gehalt an Kohlensäure soll bei normalem Gange jedenfalls nicht unter

28% sinken. Der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenoxyd soll um 1% herum (etwa zwischen 0,5—1,5% CO und 1—1,5% O) sich bewegen.

Eine gewaltige Saugmaschine, welche ca. 24 Umdrehungen die Minute macht und bei jeder Umdrehung $1\frac{1}{2}$ ccm Gas ansaugt, bewirkt die Entfernung der Kohlensäure aus den Oefen. Dieselbe hat zunächst 4 Scrubber zu durchstreichen, in welchen sie durch herabrieselndes Wasser abgekühlt wird. In einigen Werken wird die Abkühlung des Gases in auf- und abgehenden Röhren durch die Luft besorgt. Die Maschine drückt sodann das Gas mit 3 Atm. durch die ziemlich Widerstand bietenden Carbonisers. Diese sind grosse Cylinder von etwa 5 m Höhe bei 2 m Durchmesser, deren je 7 zu einem System vereinigt sind. In jedem Cylinder reicht ein Rohr bis fast zum Boden, durch welches das Gas eintritt, unten ist ein Ablasshahn für den Rückstand, oben am Deckel ein Rohr zum Ableiten der Gase in das Mittelrohr des nächsten Cylinders und auch zum Ableiten entweder des H_2S zum Gasbehälter oder des inerten Gases zum Reiniger. Der Sodarückstand wird mit kleinen Wagen von den Auslaugekästen fortgeführt und in ein rundes Bassin mit Rührwerk gestürzt, wo er durch Zugabe von Wasser in einen dünnen Brei verwandelt wird. Mittelst eines Hahnes am Boden dieses Bassins wird der in fortwährender Bewegung sich befindende dünne Brei durch ein Sieb von $\frac{1}{2}$ cm Weite in ein tiefer liegendes Bassin mit Rührwerk abgelassen. Die Knollen und dickeren Bestandtheile bleiben zurück und werden mit „Hopper“ in die See gefahren. Durch eine Pumpe wird der Brei in eine Rinne über die Carbonisers gedrückt und von dort durch Hähne in die einzelnen Cylinder eingelassen. Die Cylinder werden bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt, was an einem Wasserstandsrohr beobachtet werden kann. Der Gang des Kohlensäuregases ist dem des Sodarückstandes entgegen, so dass ungefähr abgetriebener Sodarückstand frische Kohlensäure empfängt und der frische Sodarückstand das fast ausgenutzte Gas.

Denken wir uns von den 7 Cylindern 6 in Betrieb, I und II sind eben mit frischem Material beschickt worden, III und IV gehen schon 8 Stunden und V und VI sind fast abgetrieben. Das Gas tritt bei VI ein, trifft hier noch Spuren von $Ca(SH)_2$, welches es in H_2S und $CaCO_3$ zerlegt, was ebenso in V geschieht. Es wird so lange in VI und V Gas eingeleitet, bis das Filtrat einer entnommenen Probe auf Bleipapier nicht mehr reagirt. Es enthält dann der Rückstand ca. 0,37 Proc. des gewinnbaren Schwefels.

In den Cylinder III und IV ist aus den Cylindern V und VI Kohlensäure mit H_2S eingetreten. Die Kohlensäure wird zunächst absorbiert, indem sie einen Theil des Schwefelcalciums in kohlensauren Kalk und Calciumsulfhydrat zerlegt. Der Schwefelwasserstoff wird ebenfalls durch das Schwefelcalcium absorbiert, mit diesem auch Calciumsulfhydrat bildend.

Es kommt also hier ein Punkt, wo der gesammte Schwefel in III und IV als Sulphydrat enthalten ist. Aus III entweicht dann in die frisch gefüllten Cylinder I und II die in III und IV nicht absorbirte Kohlensäure in geringer Menge mit Spuren von Schwefelwasserstoff, die jedoch beide von dem frischen Materiale absorbirt werden. Die nun aus I in einen Windkessel entweichenden Gase enthalten also zumeist inerten Stickstoff, welcher ausgeschaltet werden kann, indem man ihn in einen mit Eisenoxyd gefüllten Reinigungskasten einführt und von dort in die Luft entlässt. Die Mengen von H_2S in diesem Gase überschreiten niemals $\frac{1}{2}$ Proc. Es werden durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Stunden lang die inerten Gase ausgeschaltet.

Nehmen wir nun an, dass in III und IV alles Schwefelcalcium in Calciumsulphydrat umgewandelt ist, und die fortwährend durchgepresste Kohlensäure anfängt, das Sulphydrat zu zerlegen in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kalk, so wird nach II ein allmählich an H_2S reicheres Gas überströmen. Der Arbeiter, welcher den Process leitet, hat den Probirhahn zwischen II und III mit einem Bunsenbrenner verbunden, durch welchen er ab und zu das Gas ausströmen lässt und versucht nun, ob das Gas brennbar ist. Zur Vermeidung einer Explosion ist eine Waschflasche eingeschaltet. Sobald das Gas mit heller blauer Flamme brennt, wird die Verbindung zwischen III und II geschlossen und der Hahn, welcher zum Windkessel führt, geöffnet. Hier wird nun der Hahn zu dem Reiniger abgestellt und der zum Gasometer führende Hahn für Schwefelwasserstoff geöffnet. Vom Windkessel führt wieder eine Leitung nach einem Bunsenbrenner, um die Flamme des Gases zu beobachten. Stündlich wird das Gas geprüft und sein Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestimmt. Durchschnittlich enthält es 30 Proc. H_2S und 3 Proc. CO_2 .

Die Dauer des Abtreibens von III und IV ist etwa 4 Stunden. Darnach wird das bei III entweichende Gas schwächer an H_2S und stärker an CO_2 , was man sofort an dem schlechten Brennen der Schwefelwasserstoffflamme erkennt. Es wird nun III wieder mit II verbunden, die letzten Reste von H_2S werden von II und I absorbirt, und die bei I entweichenden Gase werden in die inzwischen neu gefüllten Cylinder VII und VI eingeführt, worauf bei VI dann wieder die Verbindung mit dem Reiniger hergestellt wird, und sich dann der eben beschriebene Process wiederholt.

Das im Gasbehälter, welcher ca. 50 Fuss Durchmesser und 30 Fuss Höhe hat, aufgesammelte Gas wird täglich 2 Mal auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlensäure untersucht, indem man beide Gase zusammen absorbirt und den Schwefelwasserstoff für sich durch Absorption mit Natronlauge und Titiren mit Jodlösung bestimmt. Das Gas wird nun entweder in die Pyritöfen eingeführt und zu Schwefelsäure verarbeitet oder in dem Clausofen zu Schwefel verbrannt. Ersteres geht sehr glatt ab. Aus dem Gasbehälter führt ein Rohr durch einen Wasserabschluss nach

den Pyritöfen, wo es in jeden Rost ein Zweigrohr abgibt. Durch die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs wird eine intensive Hitze erzeugt und so viel Wasser in das Kammer-system eingeführt, dass fast kein Dampf mehr zugeführt zu werden braucht. Die erhaltene Säure ist ganz hell und klar und vollständig arsenfrei.

Während des Verbrennens des Schwefelwasserstoffs werden die Eintritts- wie die Austrittsgase der Kammer einer täglichen Analyse unterworfen. Nach einer ungefähren Durchschnittsanalyse betragen die aus dem Ofen entweichenden Gase:

I	5,2	SO ₂	. . .	6,0	O	. . .	1,2	CO ₂
II	5,5	-	. . .	7,0	-	. . .	0,5	-

Die continuirliche Probe der Kammeraustrittsgase zeigte durchschnittlich

0,46	Proc.	Verlust	des	angewandten	Schwefels,
1,07	-	-	-	Na NO ₃	auf den angewandten Schwefel berechnet,
10,6	-	-	-	O.	

Aus dem Schwefelwasserstoff wird der Schwefel gewonnen durch Verbrennen des Gases bei beschränktem Luftzutritt nach der Formel $H_2S + O = H_2O + S$.

Das Gas wird, gemischt mit einem genau entsprechenden Quantum Luft, in den Clausofen, einen kreisrunden Ofen, geleitet, wo es eine Lage Ziegelstücke und eine Schicht Eisenoxyd durchzieht und die Reaction eingeht. Der Schwefeldampf geht von hier in eine gemauerte Kammer, woselbst er sich als flüssiger Schwefel absetzt. Diese Kammer steht mit einer zweiten Kammer in Verbindung, in welcher sich der noch nicht condensirte Schwefel als Schwefelblumen abscheidet. Die abgehenden Gase werden, bevor sie in die Luft entweichen, durch den Reiniger von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure, welche in geringen Mengen vorhanden sind, befreit. Für den glatten Verlauf des Processes ist es von besonderer Wichtigkeit, dass das in den Ofen geleitete Gas in seiner Zusammensetzung möglichst constant bleibt.

Der Chance-Process giebt in England zu zahlreichen Klagen Anlass (vgl. Z. ang. Chem. 1891, 656). Derselbe fällt noch nicht unter die Alkali-Acte. Die Klagen richten sich gegen das Entweichen von SH_2 (vgl. Z. ang. Chem. 1890, 553). Die Newcastle Chemical Co. hat versucht, die SH_2 -halt. Gase durch mit Wasser angerührte Laugenrückstände und dann durch Eisenoxyd zu drücken, doch musste diese Methode aufgegeben werden, weil die Pumpen nicht dicht gehalten werden konnten. In Widnes auf den Werken der British Alkali Co. werden die Gase verbrannt und durch die Bleikammern einer H_2SO_4 -Anlage geschickt. Verluste, welche in Folge dessen wegen Verdünnung der Kammergase eintreten, werden durch den Gewinn an Schwefel aus jenen Gasen aufgewogen. In einer

anderen Fabrik werden die Gase in Pyritöfen verbrannt und durch die Cylinder einer Hargreavesanlage geschickt. In den meisten Fabriken hat man besondere Oefen gebaut, um den SH_2 der genannten Gase vor dem Eintritt der letzteren in den Schornstein zu SO_2 zu verbrennen.

Es fehlt also noch ein allgemein befriedigendes Verfahren, mit den Gasen des Chance-Processes fertig zu werden.

B. Die specielle analytische Controle der Sodarückstände und ihrer Regenerations-Verfahren.

1. Der unoxydirte Sodarückstand.

Man nimmt vom Sodarückstand ein möglichst genaues Durchschnittsmuster. Da man die vollständige Untersuchung des Rückstandes in der Regel nur etwa alle 8 oder 14 Tage anstellen wird, so nimmt man zweckmässig täglich je eine oder zwei Proben von dem an demselben Tage frisch auf die Halden abgelagerten Sodarückstand und bringt dieselben sofort in eine grosse mit eingeschliffenem Stöpsel und weiter Oeffnung versehene Flasche. Würde man die Probe — wie dies früher üblich war — in einer Kiste an der Luft stehen und trocknen lassen (wobei man dann die Analysenresultate auf „lufttrocknen Sodarückstand“ bezog), so würde die Zusammensetzung in Folge eintretender Oxydation sich wesentlich ändern. Man analysirt also jetzt den Sodarückstand stets in feuchtem Zustande, nimmt hierbei rund einen Wassergehalt von 40 Proc. an (bestimmt event. das Wasser durch directen Versuch) und bezieht die analytischen Resultate auf feuchte Substanz.

Man bestimmt in dem Sodarückstande nutzbares Natron, Gesamtnatron, Gesamtschwefel und oxydirbaren Schwefel.

a) Nutzbares Natron. Es ist das Verdienst Lunge's¹⁾, die bei dieser Bestimmung früher vielfach begangenen Irrthümer als solche nachgewiesen zu haben. Eine directe Titrirung des wässerigen Auszuges von Sodarückstand würde selbstverständlich zu ganz falschen (viel zu hohen) Resultaten führen. Aber auch die in das „Taschenbuch für Sodaindustrie“ (1883, S. 134) aufgenommene Methode, bei welcher der Wasserauszug mit Ammoniumcarbonat eingedampft, der Rückstand geglüht, mit Wasser aufgenommen und die Lösung titirt wurde, ist, wie Hurter zuerst Lunge²⁾ mittheilte, unzuverlässig. Beim Eindampfen oxydirt sich nämlich etwas Schwefelnatrium zu Thiosulfat, welches später beim Titriren nicht mehr gefunden wird. Die von Hurter gleichzeitig empfohlene, in den Lancashirer Fabriken übliche Methode: Behandlung des wässerigen Auszuges mit Kohlensäure, Kochen zur Zersetzung von Calciumbicarbonat,

¹⁾ Chem. Ind. 1881, 372.

²⁾ Z. angew. Chemie 1890, 571.

Filtriren und Titiren des Filtrates mit $\frac{1}{5}$ N.-Säure, wurde nach durch Lunge veranlassten Versuchen von Zalociecki als durchaus übereinstimmende (wenn auch nicht dem absoluten Gehalt an löslichem Natron entsprechende) Zahlen gebend befunden. Lunge (l. c.) schreibt einstündiges Einleiten von Kohlensäure oder statt dessen viertelstündiges Kochen mit Zinkcarbonat vor.

Watson¹⁾ empfiehlt folgende Modification dieser Methode. 20 g Sodarückstand werden mit 150—200 ccm warmem Wasser übergossen, gut umgerührt und 1 Stunde lang stehen gelassen; hierauf wird die klare Flüssigkeit abgelassen und in dieselbe 5 Minuten (was nach Watson vollkommen genügen soll) Kohlensäure eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich bei dem Einleiten sofort, klärt sich aber wieder unter Bildung von Bicarbonat und fängt an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Dies ist ein Zeichen, dass sämmtlicher Kalk in Carbonat verwandelt ist. Hierauf wird bis zur Hälfte oder mehr eingedampft, das Calciumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat unter Zusatz von Methylorange titirt. Das Filtrat hält zwar Kalk, aber nur in Form von Sulfaten oder anderen neutralen Verbindungen, welche kaum nennenswerthen Einfluss ausüben. Watson fand nach dieser Methode als Jahresdurchschnitt nur 0,025 Proc. löslicher Soda im Sodarückstande.

b) Gesamt-Natron (einschliesslich der unlöslichen Natronsalze). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porzellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heisses Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Cylinder. Hier setzt man zur Neutralisirung eines etwaigen Rückstandes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgiessen der ersten, alkalihaltigen Wasser), füllt bis zur Marke, lässt absitzen, pipettirt 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, giesst die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen, filtrirt und titirt das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jeder Cubikcentimeter derselben zeigt bei obiger Menge (mit Einrechnung von deren Volum) 1 Proc. Na₂O im Sodarückstande.

c) Gesamt-Schwefel. 2 g Sodarückstand werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren; man muss überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

¹⁾ Soc. Chem. Ind. 1890, 1107; Z. ang. Ch. 1891, 180.

d) Oxydirbarer Schwefel. Man muss da zunächst den als Schwefelsäure bereits vorhandenen Schwefel bestimmen. 2 g des Sodarückstandes kocht man mit Salzsäure, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das Filtrat mit chemisch reiner Soda nicht ganz vollständig und fällt mit Chlorbarium.

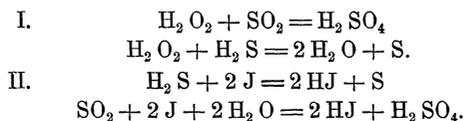
Zieht man vom sub c) gefundenen Gesamt-Schwefel den sub d) erhaltenen Schwefel ab, so erhält man als Differenz den oxydirbaren Schwefel.

2. Der Chance-Claus-Process.

Ueber die technischen Details dieses Verfahrens siehe S. 369, wo sich zugleich eine Reihe mehr oder weniger einfacher analytischer Control-Prüfungen mit erwähnt finden. Wir haben hier noch zu besprechen:

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in den Austrittsgasen der Schwefelkammer (vor und hinter den Absorptionsapparaten für oben genannte Gase). Man kann annehmen, dass das aus der Schwefelkammer entweichende Gas, in einer sehr grossen Menge Stickstoff vertheilt, pro Cubikmeter noch etwa 30 bis 50 g Schwefel in Form von SO_2 und SH_2 enthält. In dieser grossen Verdünnung wirken beide Gase auf einander chemisch nicht ein, bestehen vielmehr trotz gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit neben einander. Es ist nun zur Regelung des Ganges des Processes einerseits, und zur Vermeidung einer Belästigung der Umgegend durch schädliche Gase andererseits durchaus nothwendig zu wissen, wie viel H_2S und SO_2 vor bez. hinter den Absorptionsapparaten in dem Gasgemenge vorhanden sind.

Die bisher in den englischen Fabriken für diesen Zweck angewendete Methode ist nach Lunge¹⁾ von Crowther, Chemiker bei Chance Brothers, ausgearbeitet worden und beruht auf folgenden Reactionen:



Man leitete also die Gase einerseits durch Wasserstoffsperoxyd und fand durch Titriren des letzteren mit Natronlauge die vorhandene Menge SO_2 ; andererseits erfuhr man durch Absorption der Gase in Jodlösung und Rücktitriren mit Thiosulfat die Menge der SO_2 und des H_2S zusammen und fand letzteren durch Abziehen der aus dem ersten Absorptionsversuche ermittelten SO_2 .

Lunge (l. c.) hat dieses Verfahren, dem in englischen Fabriken der Vorwurf ungenügender Genauigkeit gemacht wurde, durch Marchlewski

¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 573.

prüfen lassen, wobei sich ergab, dass die beobachteten Unregelmässigkeiten der analytischen Resultate nicht etwa in einer ungenügenden Absorption der beiden Gase in der Jodlösung, sondern in dem Verflüchtigen von etwas Jod aus dieser Lösung durch den Luftstrom ihre Ursache haben.

Nach Lunge ist es deshalb unbedingt nothwendig, hinter der die Jodlösung enthaltenden Absorptionsflasche noch eine mit ein wenig Natronlauge beschickte Flasche anzubringen und vor dem Zurücktitriren mit Thiosulfat den Inhalt beider Flaschen zu vereinigen. Lunge lässt ferner die Absorption mit Wasserstoffsperoxyd ganz fort, leitet die Gase einfach durch einen Kugelapparat (S. 254) mit Jodlösung und darauf zur Auffangung etwa entwichenen Jods durch ein wenig Natronlauge, titirt den zusammengeschütteten Inhalt beider Flaschen (welcher noch sauer reagiren oder sonst mit einer bekannten Menge Normalssäure angesäuert werden muss) mit Natriumthiosulfat bis zur eingetretenen Farblosigkeit zurück, setzt dann Methylorange zu und titirt mit Normalnatron bis zur Neutralität. Man hat auch so, wie sich aus den oben sub II für die Jodabsorption mitgetheilten zwei Gleichungen ergibt, alle Elemente zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure nebeneinander, da man durch die erste Titration mit Thiosulfat $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ zusammen, durch die zweite Titration mit Natron die durch die gegenseitige Einwirkung von schwefeliger Säure, Jod und Wasser neben Jodwasserstoff gebildete Schwefelsäure und hierdurch auch die ihr entsprechende Menge SO_2 ermittelt.

Wenn man die verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung (also abzüglich des zum Zurücktitriren gebrauchten Thiosulfats) m , die ursprünglich vorgeschlagene Menge $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge (welche $< m$ sein muss) n , die weitere zur Neutralisation der gemischten Absorptionsflüssigkeiten verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge o nennt, so ist:

$$\begin{aligned} 0,0016 m &= \text{dem Schwefelgehalt von } \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2, \\ 0,0016 (n + o - m) &= \text{dem Schwefelgehalt von } \text{SO}_2 \text{ allein.} \end{aligned}$$

Zur Erlangung einer 12stündigen Durchschnittsprobe empfehle ich, das Gas durch den Absorptionsapparat mittelst der S. 305 beschriebenen einfachen continüirlich wirkenden Saugvorrichtung saugen zu lassen. Nach je 12 Stunden wird alsdann umgeschaltet.

Lunge (l. c.) weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass die eine oder die andere Absorptionsmethode, also entweder mit Wasserstoffsperoxyd oder mit Jodlösung, sich mit weit grösserem Vortheil als das Brom zur Auffangung und Bestimmung der beim Rösten von Gasschwefel, Pyrit u. s. w. entweichenden schwefeligen Säure, wie es von Zulkowsky (S. 224) und später von Jannasch (S. 230) vorgeschlagen worden ist,

verwenden lässt. Man erspart dann nicht nur die lästige Manipulation mit Brom, sondern kürzt auch die Analyse ungemein ab, indem statt der Gewichtsanalyse mit Chlorbarium eine einfache Titrierung tritt.

3. Das Mond'sche Verfahren.

Ueber das Technische dieses Processes wurde bereits S. 365 berichtet.

Nach Mond's Methoden¹⁾, welche von Lunge²⁾ vervollkommenet wurden, analysirt man

A. Die Schwefellaugen

wie folgt.

Man entnimmt die Proben mit einer 3,2 ccm fassenden Pipette und macht damit folgende Versuche:

1. 3,2 ccm Lauge werden auf 100 ccm verdünnt, Stärke zugesetzt und mit Zehntel-Sodalösung titirt, von dem man x ccm verbraucht.

2. Die in No. 1 erhaltene Lösung wird mit einem Tropfen unterschwefligsaurer Natronlösung entfärbt, Lackmus oder Methylorange zugesetzt und mit Zehntelnormal-Natronlauge austitirt, von der man y ccm verbraucht.

3. 6,4 ccm der Schwefellauge werden mit essigsaurem Natron und Zinkvitriol versetzt, bis alles Sulfid als Zn S niedergefallen ist. Hierauf verdünnt man auf 200 ccm, giesst durch ein trockenes Filter und titirt 100 ccm des Filtrates mit Stärke und Zehntel-Jodlösung, von der man z ccm verbraucht.

Es zeigt dann 2 z den als Thiosulfat (unterschwefligsaures Salz) in der Lauge vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter an (denn $2 \text{ Ca S}_2 \text{ O}_3 + 2 \text{ J} = \text{Ca S}_4 \text{ O}_6 + \text{Ca J}_2$, also 1 ccm Jodlösung = 0,0064 g S); y giebt den als Sulfhydrat vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter (denn $\text{Ca H}_2 \text{ S}_2 + 4 \text{ J} = \text{Ca J}_2 + \text{S}_2 + 2 \text{ HJ}$ und $2 \text{ HJ} + 2 \text{ Na OH} = 2 \text{ H}_2 \text{ O} + 2 \text{ Na J}$, also 1 ccm Jodlösung = 0,0016 g S, aber 1 ccm Natronlauge = 0,0032 g S); $x - 2y - z$ giebt den als Sulfide vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter, wenn man, was für praktische Zwecke genügt, annimmt, dass deren Formel = Ca S_2 ist (denn $\text{Ca S}_2 + 2 \text{ J} = \text{Ca J}_2 + 2 \text{ S}$; also 1 ccm Sodalösung = 0,0032 g S. Die Zahl x begreift aber noch das Sulfhydrat im Betrage 2 y, weil dieses doppelt so viel Jod als Natron braucht, und das Thiosulfat im Betrage von z).

Den Gesamtschwefel der Lauge (abgesehen von Schwefelsäure) be-

¹⁾ Lunge's Sodaindustrie II, S. 594. Diese Mond'sche Methode ist später von Jurisch (Chem. Ind. **3**, 159) eingehender bearbeitet worden.

²⁾ Lunge's Taschenbuch **1883**, 153.

kommt man durch Addition aller drei Beträge, also $2z + y + x - 2y - z = x + z - y$, ebenfalls in Grammen pro Liter.

Nach der Gleichung: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ müssten, um keinen Ueberschuss nach der einen oder der anderen Seite zu haben, gerade 2 Mol. CaS_2 oder 1 Mol. CaH_2S_2 auf 1 Mol. CaS_2O_3 kommen. Nun verbrauchen aber 2 Mol. CaS_2 , ebenso wie 1 Mol. CaH_2S_2 , 4 At. J, während 1 Mol. CaS_2O_3 nur 1 At. J verbraucht, wie obige Gleichungen zeigen; demnach ist das günstigste Verhältniss in einer Schwefellauge das, wenn $x = 5z$ ist. Wenn aber in Wirklichkeit $x > 5z$ ist, so wird bei der Zersetzung der Lauge mit Säure Schwefelwasserstoff entweichen müssen, und man verliert vom Gesamtschwefel eine entsprechende Menge, nämlich $0,5(x - 5z)$ g S, weil sowohl bei Sulfid, als bei Sulphydrat jedem Atom S ein halbes Molekül H_2S entspricht. Ist dagegen nach der Analyse $x < 5z$, ist also das Thiosulfat im Ueberschusse, so wird bei der Zersetzung SO_2 entweichen müssen und man verliert vom Schwefel $0,25(5z - x)$ in Grammen pro Liter, weil auf 1 At. J 1 Mol. SO_2 kommt. In einem wie im anderen Falle kann der Rest als gewinnbarer Schwefel bezeichnet werden.

B. Ablaufende Fällungslaugen¹⁾.

In denselben bestimmt man die freie Salzsäure und den Gehalt an schwefliger Säure, resp. an Schwefelwasserstoff.

1. Freie Salzsäure wird mit Normalnatron und Methylorange als Indicator titirt. Man erfährt bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in diesem Falle direct die freie Säure, da derselbe auf Methylorange nicht einwirkt. Ist aber, wie gewöhnlich, schweflige Säure im Ueberschuss, so findet man durch das Normalnatron die Menge von Salzsäure und schwefliger Säure zusammen. Letztere wird nach No. 2 ermittelt und abgezogen.

2. Man titirt mit Stärke und Zehntel-Jodlösung auf blau. Sowohl bei SO_2 als bei H_2S entspricht jeder Cubikcentimeter Sodalösung 0,0016 g S.

C. Regenerationsschwefel.

Seine Untersuchung wurde bereits S. 122. besprochen.

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, S. 154.

III. Die Soda.

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines.

Wir stehen augenblicklich — und auch das ist für die Beurtheilung der Rentabilität verschiedener technischer Processe und der Bedeutung ihrer analytischen Controle wissenswerth — unter dem Zeichen der Syndicate: in England die United Alkali Company, in Oesterreich die Vereinigung der österreichischen Sodafabrikanten, in Frankreich die Soda-Convention und in Deutschland das Soda-Syndicat mit Commerzienrath Carl Wessel (Deutsche Solvaywerke) in Bernburg an der Spitze.

In Deutschland hat sich die Sodaproduction seit 15 Jahren nahezu verfünffacht und beträgt jetzt rund 200 Millionen kg, wovon nur noch etwa 15% auf die Leblanc-Soda entfallen. Während die Leblanc'sche Sodafabrikation und die damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten Jahren ihre wesentlichsten Fortschritte der Anwendung mechanischer Apparate (mechanische Sulfatöfen, rotirende Rohsodaöfen, Thélen'sche Eindampf- und Trockenapparate etc.) zu verdanken haben, scheint nach Hasenclever¹⁾ bei der Ammoniaksodafabrikation die Reduction der Selbstkostenpreise in der Massenproduction und in der Ausnutzung der Apparate zu bestehen.

Doch wenden wir uns nun zu den technischen Details der Leblanc-Sodafabrikation.

Die von den Klärkästen kommende Rohsodalauge wird, falls es sich um Herstellung von Primasoda²⁾ handelt, zunächst carbonisirt. Zu diesem Zwecke lässt man die Lauge in dem Carbonisierungsturm in möglichst feiner Vertheilung (z. B. an Ketten oder Drahtseilen) herabfließen, während gleichzeitig von unten nach oben die vom Sodaschmelzofen und den

¹⁾ Chem. Z. 1891, 179.

²⁾ Die Ammoniak-Sodafabrikation erzeugt überhaupt nur Prima-Soda und muss zur Herstellung verlangter mindergrädiger Waare künstlich den Gehalt (durch Salz, Sulfat u. dgl.) herabmindern.

Pfannen kommenden Feuergase strömen. Die Kohlensäure und der Sauerstoff der letzteren verwandeln das Aetznatron und Schwefelnatrium der Rohlauge in kohlen-saures und schwefelsaures Natron. Gleichzeitig fallen die Sesquioxide und Kieselsäure zum grössten Theile aus. Zur Zerstörung des Ferrocyanatriums kann man nach Carey, Gaskell und Hurter¹⁾ die Rohlaugen durch ein eisernes, auf 150° erhitztes Spiralrohr fliessen lassen. Hierdurch wird das Natriumferrocyanür zerstört und das Eisen als Schwefeleisen abgeschieden.

Die so gereinigte Sodalauge wird nach dem Passiren von Filterpressen in Pfannen eingedampft. Gewöhnlich wendet man Pfannen mit Unterfeuer an, welche zwar sich rascher abnützen und mehr Wärme verbrauchen, aber ein reineres (von Flugstaub freies) Rohsalz liefern als die Oberfeuerpfannen, dabei aber allerdings ursprünglich den Uebelstand haben, dass die sich ausscheidende Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) leicht am Boden festbrennt. Es finden deshalb die selbstthätig arbeitenden Thélen'schen Eindampfpfannen (nebst ebensolchen Calcinirpfannen) immer mehr Anwendung. Im Thélen'schen Eindampfapparate verhindern auf dem Boden der Pfanne hinschleifende Messer ein Festbrennen der Soda und bewerkstelligen gleichzeitig die mechanische Fortbewegung der ausgefallenen Soda nach dem einen Ende der Pfanne, wo sie auf Siebkästen zum Abtropfen geworfen wird. Das in Form kleiner Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser aus der carbonisirten und vom Ferrocyanatrium nach oben genanntem Verfahren befreiten Sodalauge ausgeschiedene kohlen-saure Natron wird jetzt auch in den Handel als „Krystall-Carbonat“ gebracht und ist in dieser Form sehr geeignet zur Absorption von Kohlensäure. (Man kann auf diese Weise Bicarbonat direct aus Rohsodalaugen in 24 Stunden, statt wie sonst bis zu 3 Monaten, herstellen.)

Werden die Rohsodalaugen ohne vorherige Carbonisirung und sonstige Reinigung eingedampft, so wird das sich ausscheidende Rohsalz ausgesoggt und frische Lauge so lange zugegeben, als das fallende Rohsalz noch rein genug ist. Die verbleibende stark kaustische und viel Schwefelnatrium enthaltende Flüssigkeit wird rothe Lauge genannt. Durch Eindampfen derselben gewinnt man das kaustische Sodasalz (Kasseler Soda). Oder man verwendet die rothe Lauge zur Darstellung von kaustischer Soda (siehe diesen Abschnitt).

Die aus nicht carbonisirten Laugen ausfallende „Secundasoda“ wird zu ihrer Reinigung in Flammöfen stark calcinirt, wodurch eine Oxydation von Natriumsulfid und -sulfit, eine Zerstörung der Cyanverbindungen und ein Unlöslichwerden der Sesquioxide und der Kieselsäure bewirkt wird. Man löst nach der Calcination abermals in Wasser und dampft abermals

¹⁾ Dingl. 267, 468.

ein. Namentlich pflegt man auf diese Weise Krystallsoda aus stark verunreinigter Secundasoda darzustellen. Man kann auch zweckmässig die calcinirte Secundasoda statt in Wasser in carbonisirter Lauge auflösen und alsdann direct (ohne Eindampfen) in den eisernen Krystallisirschalen krystallisiren lassen. Die Secundasoda als solche kommt zwar auch noch im Handel vor, hat aber eigentlich gegenüber der so hohen Reinheit der Ammoniaksoda ihre Existenzberechtigung verloren. Selbstverständlich kann man die Lösung der calcinirten Secundasoda statt auf Krystallsoda auch durch völliges Eindampfen und nachmaliges Calciniren auf raffinirte Soda (Primasoda) verarbeiten. In England verbindet man in wenig zweckmässiger Weise zuweilen das Carbonisiren mit dem Calciniren, indem man der Rohlauge beim Eindampfen Sägespäne zusetzt, welche beim Calciniren Kohlensäure liefern.

In Aussig stellt man nach einem neuen Verfahren¹⁾ aus der Rohsodalauge neuerdings Krystallsoda durch Abkühlung mittelst eines durch eine Eismaschine auf 5—6° gebrachten Kühlwassers her, von dem man pro Tag 6—800 cbm gebraucht. Das erhaltene Krystallsodamehl, in der Zusammensetzung genau der Krystallsoda mit 10 Mol. Wasser entsprechend, bietet gegenüber dem alten Verfahren (Siedeofen- und Pfannensystem) den grossen Vortheil, dass die Soda nach dem Calciniren stets so weiss wie Ammoniaksoda, dabei gleichmässig in den Graden (97—98°) und mit höherem specifischen Gewichte ausfällt. Das Verfahren hat, um rentabel zu sein, sich gleichzeitig mit der Verarbeitung der Thiosulfat-, Sulfat- und Cyanverbindungen der Mutterlaugen zu befassen.

B. Der Titer der Soda.

Der geeignetste Indicator für den vorliegenden Fall ist entschieden Methylorange. Als Säure wendet man entweder Normalsalzsäure (S. 156) oder titrirte Schwefelsäure (S. 154) an. Letztere ist so gestellt, dass 5 g chemisch reiner Soda genau 50 ccm derselben zur Neutralisation gebrauchen. Man findet also bei Abwägung von je 5 g Soda ihren Titer durch einfache Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter titrirter Schwefelsäure mit 2. Bei Anwendung der Normalsalzsäure wägt man nach Vorschrift von Lunge's Taschenbuch (S. 142) genau 26,5 g der zu prüfenden Soda ab, löst in einem 500 ccm-Kolben auf und pipettirt für eine Titration 50 ccm heraus, so dass auch hier jeder Cubikcentimeter Säure 2 Proc. Na₂CO₃ anzeigt. Bequemer ist es jedenfalls, statt dessen genau 5,3 g¹⁾ Soda direct abzuwiegen und unter Anwendung einer in 1/10 getheilten 100 ccm-Bürette

¹⁾ Oest. Chem. u. Techn. Z. 1891, 396.

²⁾ Man lässt sich in diesem Falle zweckmässig Gewichtsstücke von genau 5,3 g anfertigen.

zu titriren, wobei dann jeder Cubikcentimeter 1 Proc. kohlen-saures Natron anzeigt. Allerdings ist hierbei der Verbrauch an Normalsäure der doppelte, was bei der so häufigen täglichen Wiederholung dieser Titrations keineswegs ohne praktische Bedeutung ist.

Die Bereitung der Säure (ich meinerseits ziehe die oben erwähnte titrirte Schwefelsäure vor; vgl. hierüber das auf S. 154 Note 1 Gesagte) muss mit grösster Sorgfalt vorgenommen werden, da die Gehaltsermittlungen der Soda sowohl wegen ihrer ausserordentlichen Häufigkeit als auch wegen ihrer Wichtigkeit von grösster Bedeutung für die analytische Controle der Sodafabriken sind. Die Titerstellungen der Säure sowie die Titration der Soda sind in jeder grösseren Fabrik stets Sache angelegener Arbeiter. Um so mehr aber erhellt hieraus die Nothwendigkeit, dieselben von Zeit zu Zeit zu controliren. Eine ungenau gestellte Säure ist selbstverständlich ein nie versiegender Quell von Unzuträglichkeiten, welche der Fabrik durch Reclamationen von Seiten der Sodakäufer erwachsen. Bei gut eingerichteter analytischer Controle muss deshalb die Säure wöchentlich mindestens 2—3 Mal auf ihre Richtigkeit geprüft werden, indem man die bestimmte Menge chemisch reiner Soda (5 g für die titrirte Schwefelsäure von oben genannter Stärke, 2,65 g für die Normalsalzsäure) abwägt und zusieht, ob in beiden Fällen ganz genau 50 ccm Säure verbraucht werden. Diese Prüfung der Säure mittelst reiner Soda ist nicht nur viel rascher ausführbar, sondern auch genauer als die Gehaltsermittlung der Säure durch Wägen des gefälltten schwefelsauren Baryts, resp. Chlorsilbers.

Die zu titrirende Soda wird auf einem Uhrglas abgewogen. Dasselbe liegt ein für alle Mal auf der linken Schale einer Wage, wie sie Fig. 4 auf S. 12 zeigt. Noch besser ist natürlich eine etwas feinere chemische Wage, welche aber zur Ermöglichung eines raschen Abwägens kurze Balken haben muss. Das Uhrglas ist durch ein zweites, auf der rechten Schale liegendes ein für alle Mal tarirt.

Die abgewogene Soda wird in eine gewöhnliche Porzellantasse von etwa ccm Inhalt, wie solche in jedem Porzellanladen zu haben ist, geschüttet, das Uhrglas mit dem Pinsel reingewischt, etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser in die Tasse gegossen und dasselbe mit Methylorangelösung (1 : 1000; siehe S. 120) eben ganz schwach gelblich gefärbt (pro 100 ccm Flüssigkeit nicht mehr als vier Tropfen!).

Nunmehr setzt man, ohne die völlige Auflösung abzuwarten, etwa $\frac{9}{10}$ der voraussichtlich erforderlichen Cubikcentimeter Säure auf einmal hinzu. Alsdann beschleunigt man die völlige Lösung des noch vorhandenen ungelösten Restes durch Zerdrücken der einzelnen Theilchen mit einem nicht zu dünnen Glasstabe und titriert nun langsam weiter, zuletzt tropfenweise unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier zur möglichst scharfen Erkennung der Endreaction (vgl. S. 121).

Eine auf diese Weise ausgeführte Sodatitration ist rasch beendet und von grösster Genauigkeit.

Wer diese Art der Titerermittelung nicht gewohnt ist, kann auch wie folgt verfahren. 26,500 g Soda werden in einem kleinen Becherglase genau abgewogen und in einem grösseren Becherglase unter Kochen in Wasser gelöst. Man bringt alsdann die Flüssigkeit sammt der geringen Menge von Unlöslichem in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt (wenn nöthig) durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Faltenfilter und titrirt 50 ccm des Filtrates unter Zusatz von Methylorange (Andere ziehen Aethylorange, S. 135, vor) mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. Man wird bei 98er Soda 49 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure gebrauchen (1 ccm = 2% Soda). Wie man sieht, wird in diesem Falle der Titer der Soda mit Ausschluss des in Wasser Unlöslichen ermittelt (englisches Verfahren), während bei der erstgenannten Titrationsmethode das Unlösliche (kohlenaurer Kalk, kohlenaurer Magnesia, Eisenoxyd etc.) im Titer mitzählt (deutsches Verfahren). Einen sehr wesentlichen Unterschied bedeutet dies nicht, wenigstens nicht bei der Ammoniaksoda, deren Gesamtunlösliches (also mit Einschluss von auf den Titer gar nicht wirkenden Bestandtheilen, wie Sand, Kohle etc.) nicht über $\frac{1}{4}$ Proc. zu betragen pflegt.

Um bei dieser zweiten Sodatitrationsmethode absolut sicher zu sein, dass die dem Filtrate entnommenen 50 ccm-Sodalösung genau der zehnte Theil der ganzen Flüssigkeit im 500 ccm-Kolben sind, lässt man in letzteren der Reihe nach 10 Füllungen der 50 ccm-Pipette fliessen, aber ohne letztere abzustreifen oder auszublauen, und macht alsdann an der betreffenden Stelle des Kolbenhalses, bis zu welcher der Flüssigkeitsmeniscus reicht, eine Marke. Entnimmt man nun der bis zu dieser Marke aufgefüllten und filtrirten Flüssigkeit 50 ccm mit der Pipette, wobei man letztere ebenfalls wieder (ohne Abstrich und ohne Ausblasen) frei auslaufen lässt, so hat man genau $\frac{1}{10}$ des Gesamtvolumens, also auch der Gesamtgewichtsmenge Soda zur Titration verwandt.

In England wird die Grädigkeit der Soda nicht wie in Deutschland in Procenten kohlenaurer Natrons, sondern in Procenten Aetznatrons ausgedrückt. Es sind dies die sogen. (in Frankreich selbst nie gebrauchten) Gay-Lussac-Grade, von welchen die Newcastle Grade wieder etwas verschieden sind. Neben diesem „Newcastle-test“ existirt in England noch der (unreelle) „Liverpool-test“¹⁾. In Frankreich und Belgien wird der Gehalt der Handelssoda niemals in Procenten kohlenaurer Natrons, sondern stets in Graden Descroizilles ausgedrückt. Diese französischen Grade bedeuten die Mengen von Schwefelsäuremonohydrat (SO_4H_2), welche von 100 Th. der betreffenden Soda neutralisirt werden. Da nun 10 g chemisch

¹⁾ Näheres hierüber siehe in Lunge's Sodaindustrie II, S. 480.

Gay-Lussac's Grade Proc. Na ₂ O	Deutsche Grade Proc. Na ₂ CO ₃	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussac's Grade Proc. Na ₂ O	Deutsche Grade Proc. Na ₂ CO ₃	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussac's Grade Proc. Na ₂ O	Deutsche Grade Proc. Na ₂ CO ₃	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade
0·5	0·85	0·51	0·79	26·5	45·31	26·85	41·88	52·5	89·76	53·19	82·98
1	1·81	1·01	1·58	27	46·17	27·35	42·67	53	90·61	53·70	83·77
1·5	2·56	1·52	2·37	27·5	47·02	27·86	43·46	53·5	91·47	54·20	84·56
2	3·42	2·03	3·16	28	47·88	28·36	44·25	54	92·32	54·71	85·35
2·5	4·27	2·54	3·95	28·5	48·73	28·87	45·04	54·5	93·18	55·22	86·14
3	5·13	3·04	4·74	29	49·59	29·38	45·83	55	94·03	55·72	86·93
3·5	5·98	3·55	5·53	29·5	50·44	29·89	46·62	55·5	94·89	56·23	87·72
4	6·84	4·05	6·32	30	51·29	30·39	47·42	56	95·74	56·74	88·52
4·5	7·69	4·56	7·11	30·5	52·14	30·90	48·21	56·5	96·60	57·24	89·31
5	8·55	5·06	7·90	31	53·00	31·41	49·00	57	97·45	57·75	90·10
5·5	9·40	5·57	8·69	31·5	53·85	31·91	49·79	57·5	98·31	58·26	90·89
6	10·26	6·08	9·48	32	54·71	32·42	50·88	58	99·16	58·76	91·68
6·5	11·11	6·59	10·27	32·5	55·56	32·92	51·37	58·5	100·02	59·27	92·47
7	11·97	7·09	11·06	33	56·42	33·43	52·16	59	100·87	59·77	93·26
7·5	12·82	7·60	11·85	33·5	57·27	33·94	52·95	59·5	101·73	60·28	94·05
8	13·68	8·10	12·64	34	58·13	34·44	53·74	60	102·58	60·79	94·84
8·5	14·53	8·61	13·43	34·5	58·98	34·95	54·53	60·5	103·44	61·30	95·63
9	15·39	9·12	14·22	35	59·84	35·46	55·32	61	104·30	61·80	96·42
9·5	16·24	9·63	15·01	35·5	60·69	35·96	56·11	61·5	105·15	62·31	97·21
10	17·10	10·13	15·81	36	61·55	36·47	56·90	62	106·01	62·82	98·00
10·5	17·95	10·64	16·60	36·5	62·40	36·98	57·69	62·5	106·86	63·32	98·79
11	18·81	11·14	17·39	37	63·26	37·48	58·48	63	107·72	63·83	99·58
11·5	19·66	11·65	18·18	37·5	64·11	37·98	59·27	63·5	108·57	64·33	100·37
12	20·52	12·17	18·97	38	64·97	38·50	60·06	64	109·43	64·84	101·16
12·5	21·37	12·68	19·76	38·5	65·82	39·00	60·85	64·5	110·28	65·35	101·95
13	22·23	13·17	20·55	39	66·68	39·51	61·64	65	111·14	65·85	102·74
13·5	23·08	13·68	21·34	39·5	67·53	40·02	62·43	65·5	111·99	66·36	103·53
14	23·94	14·18	22·13	40	68·39	40·52	63·22	66	112·85	66·87	104·32
14·5	24·79	14·69	22·92	40·5	69·24	41·03	64·01	66·5	113·70	67·37	105·11
15	25·65	15·19	23·71	41	70·10	41·54	64·81	67	114·56	67·88	105·90
15·5	26·50	15·70	24·50	41·5	70·95	42·04	65·60	67·5	115·41	68·39	106·69
16	27·36	16·21	25·29	42	71·81	42·55	66·39	68	116·27	68·89	107·48
16·5	28·21	16·73	26·08	42·5	72·66	43·06	67·18	68·5	117·12	69·40	108·27
17	29·07	17·22	26·87	43	73·52	43·57	67·97	69	117·98	69·91	109·06
17·5	29·92	17·73	27·66	43·5	74·37	44·07	68·76	69·5	118·83	70·41	109·85
18	30·78	18·23	28·45	44	75·23	44·58	69·55	70	119·69	70·92	110·64
18·5	31·63	18·74	29·24	44·5	76·08	45·08	70·34	70·5	120·53	71·43	111·43
19	32·49	19·25	30·02	45	76·94	45·59	71·13	71	121·39	71·93	112·23
19·5	33·34	19·76	30·82	45·5	77·80	46·10	71·92	71·5	122·24	72·44	113·02
20	34·20	20·26	31·61	46	78·66	46·60	72·71	72	123·10	72·95	113·81
20·5	35·05	20·77	32·40	46·5	79·51	47·11	73·50	72·5	123·95	73·45	114·60
21	35·91	21·27	33·19	47	80·37	47·62	74·29	73	124·81	73·96	115·39
21·5	36·76	21·78	33·98	47·5	81·22	48·12	75·08	73·5	125·66	74·47	116·18
22	37·62	22·29	34·77	48	82·07	48·63	75·87	74	126·52	74·97	116·97
22·5	38·47	22·80	35·56	48·5	82·93	49·14	76·66	74·5	127·37	75·48	117·76
23	39·33	23·30	36·35	49	83·78	49·64	77·45	75	128·23	75·99	118·55
23·5	40·18	23·81	37·14	49·5	84·64	50·15	78·24	75·5	129·08	76·49	119·34
24	41·04	24·31	37·93	50	85·48	50·66	79·03	76	129·94	77·00	120·13
24·5	41·89	24·82	38·72	50·5	86·34	51·16	79·82	76·5	130·79	77·51	120·92
25	42·75	25·32	39·51	51	87·19	51·67	80·61	77	131·65	78·01	121·71
25·5	43·60	25·83	40·30	51·5	88·05	52·18	81·40	77·5	132·50	78·52	122·50
26	44·46	26·34	41·09	52	88·90	52·68	82·19				

reiner Soda äquivalent sind 9,245 g H_2SO_4 , so stellen sich die französischen Chemiker die „Descroizilles-Schwefelsäure“ so, dass genau 5 g chemisch reine Soda durch 92,45 „halbe Cubikcentimeter“ (sogenannte „Divisions“) Säure neutralisirt werden, demzufolge also letztere genau 100 g reine H_2SO_4 im Liter enthält. Zur Herstellung dieser „Descroizilles-Schwefelsäure“ mengt man 50 l Wasser mit ca. 3150 ccm concentrirter Schwefelsäure und prüft wie S. 154 angegeben.

Die nebenstehende von Pattinson¹⁾ aufgestellte und von Lunge²⁾ vervollständigte Tabelle lässt das Verhältniss der deutschen, englischen und französischen Grade zu einander erkennen.

C. Die Analyse der Soda.

Von 10 Reclamationen, welche eine Sodafabrik im Laufe der Jahre erhält, sind gewiss 9 darauf zurückzuführen, dass mit der Chemie wenig vertraute Clienten die natürlich stets vollkommen wasserfrei bezogene Soda³⁾ Wochen oder Monate lang in offenen Fässern oder Säcken und vielleicht noch in der dampfgeschwängerten Atmosphäre einer Seifenfabrik u. dgl. stehen liessen und alsdann bei vorgenommener Titration einen total ungenügenden Titer entdeckten. Soda zieht an offener Luft relativ rasch und bis zu etwa 10 Proc. Feuchtigkeit im Laufe der Zeit an. Diese Feuchtigkeit ist natürlich der Soda ebensowenig eigenthümlich, als sie etwa einen ursprünglichen Bestandtheil des Schiesspulvers ausmacht. Und wenn man bei letzterem desshalb allgemein von trockener, resp. zuvor getrockneter Substanz ausgeht, so ist das Gleiche bei der Analyse der Soda ebenso gegeben.

Es ist desshalb nur zu bedauern, dass immer noch manche Handelschemiker etc. bei ihren Sodaanalysen, wo es sich meistens um eine von einem chemischen Laien gemachte Reclamation in Folge dieser Wasseranziehung handeln wird, nur die Zusammensetzung der feuchten Substanz angeben. Man dürfte von Seiten der Technik wohl erwarten, dass zum mindesten nebenbei die auf trockene Substanz berechnete Zusammensetzung und das für den Praktiker Wichtigste, der Titer der trockenen Substanz angegeben würde. Die Handelschemiker etc. würden durch dieses kleine und billige Entgegenkommen den Sodachemikern den Aerger ersparen, alle paar Wochen einem Reclamanten über die wasseranziehende Eigenschaft der Soda einen mündlichen oder schriftlichen Vortrag halten zu müssen. Denn die Analysen des Handelschemikers be-

¹⁾ Chem. News **19**, 112.

²⁾ Sodaindustrie II, S. 482.

³⁾ Soda, wie sie bei richtiger Behandlung aus den Calcinir- oder Trockenöfen kommt und verpackt wird, zeigt einen Glühverlust von stets unter 0,1 Procent.

stärken ihn ja gerade darin, dass der von ihm selbst gefundene Sodagehalt der richtige, der vom Fabrikchemiker, resp. von der Fabrik angegebene der unrichtige war.

1. Die gewöhnlichen Prüfungen der Soda. Hierher gehören neben der schon besprochenen Ermittlung des Titers die Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Klarheit der Lösung, des Feinheitsgrades der Mahlung, des in Wasser Unlöslichen (nebst Eisenoxyd), des Kochsalzes und schwefelsauren Natrons.

a) Das specifische Gewicht. Hierunter ist nicht etwa das eigentliche specifische Gewicht zu verstehen, wie es im Pyknometer ermittelt wird, nachdem alle Zwischenräume der Soda durch eine sie nicht lösende Flüssigkeit (wie Benzol) ausgefüllt sind. Diese Ermittlung hätte absolut keinen praktischen Werth, denn alle Sodasorten der verschiedensten Herstellungsweise würden hierbei so ziemlich das gleiche specifische Gewicht ergeben, da die geringen Verunreinigungen mit ihren ohnehin von der Soda nur wenig differirenden specifischen Gewichten (reine Soda rund 2,5, Sulfat 2,6, Kochsalz 2,1) keinen grossen Einfluss hierbei auszuüben vermögen.

Es kommt dem Praktiker aber gerade darauf an, einen Zahlenausdruck für die je nach der vorhergegangenen Behandlung mehr oder weniger voluminöse oder dichte Beschaffenheit der betreffenden Sodasorte zu erhalten. Hierzu ist einzig und allein die Ermittlung des cubischen Gewichtes, d. h. der in einem Raume von genau bekanntem Inhalte eng zusammengeschichteten Gewichtsmenge Soda brauchbar.

Ich benutze zu dieser specifischen (oder strenger cubischen) Gewichtsbestimmung dicke runde, durch Absprengen des oberen Theiles von Präparatenfläschchen u. dgl. leicht herzustellende Gläser¹⁾, welche durch entsprechendes Abschleifen möglichst genau 100 ccm fassen. Letzterer Inhalt ist selbstverständlich keineswegs Bedingung — das Glas mag auch 95 oder 105 ccm fassen —, sondern nur behufs glatter Rechnung wünschenswerth, wobei man eine zwischen 99,5 und 100,5 variirende Capacität des Glases ohne Noth zu rund 100 annehmen kann²⁾. Den Inhalt des Glases ermittelt man vor seinem ersten Gebrauche, indem man dasselbe in bekannter Weise bis auf 0,1 ccm genau ausmisst. Ausserdem wägt man das Glas auf 0,1 g genau und bemerkt beide Zahlen ein für alle Male auf dem Glase. In

¹⁾ Auf meine Veranlassung liefert C. Desaga, Heidelberg, solche Gläser für cubische Gewichtsbestimmungen zu ungefähren obigen Dimensionen und mit einer Capacität von möglichst genau 100 ccm zu ca. M. 1,50 pro Stück.

²⁾ Angenommen, eine Soda habe in diesem Glase 102 Gramm gewogen, so ist ihr cubisches Gewicht 1,02, 1,02, 1,01, wenn die Capacität zu 99,5, 100,0 und 100,5 angenommen wird. Man sieht also, dass eine Latitude von $\pm 0,5$ ccm bei diesen 100 ccm-Gläsern gestattet ist.

Ermangelung eines solchen abgeschliffenen, dickwandigen, von einer Apparatbehandlung bezogenen Glases kann man selbstverständlich, wie schon erwähnt, den Hals eines geeigneten starkwandigen Fläschchens absprengen und letzteres verwenden. Auch ein in seinen Dimensionen geeignetes dickwandiges, kleines Becherglas (ohne Ausguss) genügt im Nothfalle, obwohl es allerdings auch leichter zerbrechlich ist.

Die zu untersuchende gemahlene und wasserfreie Soda wird nun in etwa 6 einzelnen Portionen eingetragen, indem man jedesmal das Glas längere Zeit auf den Tisch aufstösst, um auf diese Weise ein möglichst dichtes Einfüllen der Soda zu bewerkstelligen. Schliesslich streicht man mit einer kleinen Glasplatte die über dem Rande des Glases hervorragende Soda ab und wägt auf einer noch 0,1 g angehenden Wage. Die erhaltenen cubischen Gewichtszahlen giebt man auf 2 Decimalen an. Die Resultate stimmen unter einander mit einer Differenz von höchstens 2 Stellen in der zweiten Decimale (wobei man noch nicht einmal allzu ängstlich auf 0,1 g genau abzuwägen braucht).

Hinsichtlich des cubischen Gewichtes kann man drei Arten von Soda unterscheiden: leichte (cubisches Gewicht von ca. 0,8—1,0), mittelschwere (etwa 1,0—1,25) und schwere (ca. 1,25—1,50).

Es sei hier nochmals betont, dass man gut übereinstimmende Zahlen bei dieser Bestimmungsmethode nur dann erhält, wenn man die Soda in einer Reihe einzelner (nicht zu grosser) Portionen einfüllt und vor jedem neuen Einfüllen so lange durch fortwährendes Aufstossen des Glases auf die Tischplatte den Inhalt des Glases derart zusammengerüttelt hat, dass beispielsweise ein Fingernagel keinen Eindruck mehr in der Masse hinterlässt.

Ganz andere, aber unter sich ebenfalls wieder recht gut stimmende und deshalb im praktischen Betrieb ebenfalls verwendbare Zahlen erhält man, wenn man umgekehrt, statt die Soda so fest als möglich in das Gefäss einzurütteln, dieselbe ohne allen Druck und ohne alle Berührung des Gefässes beim Einfüllen in letzteres, dessen genauer Inhalt bekannt ist, giebt. Diese Methode eignet sich mehr für eine an Ort und Stelle (im Verpackungsraume) vorzunehmende empirische Probe. Man füllt beispielsweise in ein Kästchen von vollkommen ausgetrocknetem Holze und von den genauen lichten Dimensionen $40 \times 25 \times 20$, also entsprechend einem möglichst genauen Inhalte von 20 Liter mittelst einer reinen hölzernen Schaufel die betreffende Soda ein, indem man dabei auf das Sorgfältigste ein Berühren des Kästchens mit den Händen oder Füssen oder mit der Schaufel vermeidet. Man streicht vorsichtig mit einem geraden Stück Holz ab, wägt und findet durch Multiplication mit 50 das Cubikmetergewicht der Soda.

b) Die Klarheit der Lösung ermittelt man, indem man 25 g Soda

in $\frac{1}{2}$ l warmem Wasser in einem Becherglase auflöst und die erhaltene, etwas abgekühlte Lösung mit einer in gleicher Weise bereiteten Normallösung vergleicht.

Die Ammoniaksoda giebt vermöge ihrer grossen Reinheit relativ sehr klare Lösungen, was für Farbenfabriken u. dgl. besonders angenehm ist. Selbstverständlich kann man aber von einem minimale Verunreinigungen stets enthaltenden Handelsproducte, wie es die Soda ist, keine ideale „Blanklöslichkeit“ verlangen.

c) Der Feinheitsgrad der Mahlung wird nur bei ganz schwerer Soda, welche einen der wachsenden Schwere (und Schmelzbarkeit) entsprechend steigenden Gehalt an gröberen Körnern aufweisen wird, bestimmt und auch hier in der Regel nur dann, wenn man Ursache hat, in die genügend feine Mahlung Zweifel zu setzen. Auf einem grösseren Siebe von etwa 35 cm Durchmesser und von 2 mm Maschenweite werden 1000 bis 1500 g der betreffenden Soda durchgeseiht und die auf dem Siebe verbleibenden gröberen Körner gewogen. Man soll hierbei nicht über 5 Proc. der Soda als Siebrückstand finden.

d) Das in Wasser Unlösliche. Man wägt 50 g (oder bei sehr wenig Unlöslichem 100 g) in einem grösseren Becherglase auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage ab, setzt unter beständigem, gelindem Umschwenken (damit sich keine zusammenhängende und alsdann schwer lösliche Klumpen bilden) eine zum Lösen genügende Menge warmen Wassers hinzu und lässt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Dampftrockenschränke oder dgl. absetzen. Oft kann man dann, falls das Unlösliche sich vollkommen abgelagert hat, den grössten Theil der darüberstehenden Flüssigkeit abhebern oder vorsichtig abgiessen. Man filtrirt auf ein Filter, das mit einem zweiten Filter genau tarirt ist (S. 20) und wäscht gründlich mit heissem Wasser aus, worauf man die beiden Filter im Trockenschränke trocknet.

Zur Bestimmung des im Unlöslichen enthaltenen Eisenoxydes befeuchtet man das gewogene, trockene Filter wieder mit Wasser und löst das Eisenoxyd auf dem Filter mit warmer Salzsäure. Im Filtrate fällt man wieder mit Ammoniak, löst den neu entstandenen, abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titrirt nach Reduction mit Zink mit einer etwa 1 g KMnO_4 im Liter enthaltenden Chamäleonlösung. (Das directe Titiren der salzsauren, reducirten und sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern Mangansulfatlösung giebt weniger scharfe Endreaction.)

e) Kochsalz. 2 g Ammoniak-Soda resp. 5 g Leblanc-Soda werden mit ziemlich concentrirter Salpetersäure so lange neutralisirt, bis empfindliches Lackmuspapier eine eben noch ganz schwach alkalische oder eine gerade neutrale Reaction zeigt. Alsdann färbt man mit Chromatlösung und titrirt mit Silberlösung, welche etwa $\frac{1}{30}$ normal ist.

f) Sulfat. 5 resp. 10 g Soda werden in Salzsäure gelöst und das heisse Filtrat mit heisser Chlorbariumlösung gefällt.

2. Die vollständige Analyse der Soda. Zu den schon erwähnten Prüfungen und Bestimmungen kommt hier noch die Bestimmung der näheren Bestandtheile des in Wasser Unlöslichen (ausser Eisenoxyd noch Sand und Kohle, Thonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia), von Bicarbonat, Aetznatron, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron, kieselsaurem Natron und Thonerdenatron¹⁾). Hiervon finden sich die letztgenannten vier Verbindungen nur in Leblanc-Soda. Ausserdem wird man bei Soda, die nicht am Orte ihrer Erzeugung selbst untersucht wird und die also durch Lagern an freier Luft Wasser angezogen haben kann, letzteres zu bestimmen haben, was am exactesten durch Trocknen im Exsiccator über conc. Schwefelsäure, aber auch durch mehrstündiges Erhitzen bei 100°, weniger zweckmässig durch schwaches Glühen geschehen kann.

Vor Ausführung der einzelnen Bestimmungen wird man sich namentlich vergewissern, ob Aetznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron überhaupt vorhanden sind. Etwas Sodalösung wird bei Luftabschluss mit Chlorbarium im Ueberschuss gefällt und geprüft, ob das Filtrat empfindliches Lackmuspapier bläut (Aetznatron). (Eine sehr empfindliche Prüfung auf Aetznatron siehe S. 398.) Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium und eine dritte nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Stärkekleister auf Entfärbung eintropfender, verdünnter Jodlösung (schwefligsaures Natron) geprüft.

100 g²⁾ Soda werden in einem grossen Bechergläse unter beständigem Umschwenken (vgl. S. 388) mit warmem Wasser bis zur Lösung versetzt, an einem warmen Orte ca. $\frac{1}{2}$ Stunde absetzen gelassen und alsdann durch ein mit einem genau gleich schweren tarirtes Filter (S. 20) in einen 1-Literkolben abfiltrirt. Nach völligem Auswaschen des Unlöslichen mit warmem Wasser füllt man das Filtrat bis zur Marke auf.

A. Das Filtrat. a) Salz. 20 ccm (= 2 g Soda) bei Ammoniak-soda, resp. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda werden nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure titrirt.

¹⁾ Von in früheren Zeiten vorgekommenen groben Verunreinigungen der Leblanc-Soda mit Bestandtheilen wie Schwefeleisen, Cyaneisen-Verbindungen etc. kann jetzt abgesehen werden. Englische, nach Deutschland importirte minderwerthige Soda zeigte noch bis in die jüngste Vergangenheit derartige für unsere moderne vorgeschrittene Soda-Technik gänzlich ungewohnte Verunreinigungen.

²⁾ Bei der in den letzten Jahren ausserordentlich gesteigerten Reinheit der Soda ist es besser, statt 50 100 g für die vollständige Analyse anzuwenden.

b) Sulfat. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda, resp. 100 ccm (= 10 g Soda) bei Ammoniak-Soda werden mit Salzsäure eben schwach sauer gemacht und aus der heissen Lösung mit Chlorbariumlösung gefällt.

c) Bicarbonat. Nimmt man die Zersetzung des Bicarbonates der Ammoniaksodafabriken in zwei getrennten Operationen vor, wie dies Lunge¹⁾ für die Fabrik Northwich in England beschreibt, so wird die aus dem ersten Ofen nach vorgängiger Zersetzung gelangende Soda noch bicarbonathaltig sein. Aber auch im sonstigen technischen Betriebe ist es erwünscht, durch eine rasche Bestimmung des Gehaltes an Bicarbonat den Grad der Zersetzung des letzteren feststellen zu können, um hiernach zu beurtheilen, ob die Soda gezogen werden kann.

Für diese raschen technischen Prüfungen das Verfahren von Lunge (siehe bei „Bicarbonat“) anzuwenden, wäre wegen der nothwendigen Filtration zu zeitraubend. Im Abschnitte „kaustische Soda“ ist angegeben, dass man Aetznatron neben kohlen-saurem Natron ohne Filtration sehr gut mit titrirter Salzsäure oder Schwefelsäure (nicht nur mit Oxalsäure, wie Winkler zuerst nachwies) bestimmen kann, wenn man nach Zusatz von Chlorbarium und Phenolphthalein zu der kaustischen Sodalösung mit viel Wasser verdünnt. Um nun letztere sehr bequeme und exacte Methode mit der Lunge'schen Bicarbonatbestimmung zu vereinigen, ersetze ich bei letzterer das $\frac{1}{2}$ N.-Ammoniak durch $\frac{1}{2}$ N.-Natron.

Zunächst hat man sich $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure und $\frac{1}{2}$ N.-Natron herzustellen. Zur Bereitung der ersteren werden 40 Liter destillirtes Wasser (oder auch klares Brunnenwasser) mit etwa 2030 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. versetzt und mit chemisch reiner Soda geprüft. 1,325 g chem. reine Soda = 50 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure, resp. 0,500 g chem. reine Soda = 18,87 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure. Sodann bereitet man sich ebenfalls ca. 40 Liter einer $\frac{1}{2}$ N.-Natronlösung, wozu man gewöhnliche kaustische Soda des Handels (also mit einem Gehalte von 2—3 Proc. kohlen-saurem Natron und sonstigen geringen Verunreinigungen) benutzt. 50 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure müssen genau gleich sein 50 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron (Phenolphthalein als Indicator).

Es werden nun von den bicarbonathaltigen Sodamustern je 5,00 g in einem kleinen Becherglase abgewogen. Bei Betriebsanalysen kann man dies Abwägen gut auf einer noch etwa 0,02 g anzeigenden Wage von der auf S. 185 beschriebenen Beschaffenheit vornehmen. Die abgewogene Menge wird in einem grossen, 900—1000 ccm fassenden Becherglase in etwa 100 ccm vorher ausgekochtes und dann wieder abgekühltes destillirtes Wasser von 15—20° Temperatur unter Vermeidung von Umschütteln gelöst, wobei man mittelst eines Glasstabes vorsichtig und ohne jede stärkere Bewegung der Flüssigkeit das Auflösen der auf dem Boden des Becher-

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, S. 648.

glases noch ungelösten Soda durch Zerdrücken beschleunigt. Diese Vorsichtsmassregeln sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate durchaus nothwendig, da sonst zu leicht das gelöste Bicarbonat Kohlensäure verliert. Das Wasser darf nicht unter 15° und nicht über 20° Temperatur haben; ist es kälter, so löst sich die bicarbonathaltige Soda zu schwierig, ist es wärmer, so tritt leicht Kohlensäureverlust des Bicarbonates ein.

Man versetzt nun bei einem vermuthlichen Gehalte bis zu höchstens 20 Proc. Bicarbonat mit 25 ccm, bei einem solchen bis zu höchstens 40 Proc. Bicarbonat mit 50 ccm, bei einem Höchstgehalte von 60 Proc. Bicarbonat mit 75 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge u. s. w. Man giebt also pro je 20 Proc. vermuthetes Bicarbonat reichlich je 25 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron hinzu und thut gut daran, dafür zu sorgen, dass etwa noch ein 20—50 Proc. betragender Ueberschuss von $\frac{1}{2}$ N.-Natron vorhanden ist. Man hätte also für ein nahezu chemisch reines Bicarbonat $5 \times 25 = 125$ ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron jedenfalls der Flüssigkeit zuzusetzen und nimmt statt dessen beispielsweise 150 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron, also etwa 20 Proc. Ueberschuss an letzterem.

Nach Zusatz des $\frac{1}{2}$ Normal-Natrons, wobei man nicht zu vergessen hat, die Ausfliessspitze der Pipette äusserlich vollkommen abzuwischen, bevor man ihren Inhalt in das Becherglas fliessen lässt, setzt man in allen Fällen 150 ccm 10proc. Chlorbariumlösung und alsdann einige Tropfen Phenolphthalein (S. 123) hinzu, verdünnt mit etwa 500 ccm destillirtem Wasser und titrirt mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zurück. Die $\frac{1}{2}$ N.-Natronlösung, welche, da sie aus gewöhnlicher kaustischer Soda des Handels hergestellt wird, stets etwas carbonathaltig ist, wird gleichzeitig mit diesen Versuchen mitgeprüft zur Eliminirung des Einflusses ihres Gehaltes an Carbonat. Man versetzt also 25 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron in einem Becherglase von oben genannter Capacität (900—1000 ccm) mit 100 ccm destillirtem Wasser, fügt 150 ccm 10proc. Chlorbariumlösung und einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, verdünnt mit 500 ccm destillirtem Wasser und titrirt mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure, von welcher man statt 25 ccm etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ ccm weniger verbrauchen wird, da ja das Natriumcarbonat des $\frac{1}{2}$ N.-Natrons nun eliminirt wurde. Angenommen, man habe in diesem Falle 24,75 ccm $\frac{1}{2}$ N.-HCl gebraucht (während ohne Zusatz von Chlorbariumlösung selbstverständlich genau 25,00 ccm $\frac{1}{2}$ N.-HCl erforderlich wären) und man habe ferner bei dem Zurücktitriren von 5 g bicarbonathaltiger Sodamischung, welche 25 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron erhalten hatten, 13,50 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure verbraucht, so wurden $24,75 - 13,50 = 11,25$ ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron für das vorhandene Bicarbonat gebracht, dessen Procentgehalt man in unserem Falle (d. h. bei Anwendung von 5 g Substanz) durch Multiplication dieser für Bicarbonat verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,84 findet. Es waren also $11,25 \times 0,84 = 9,45$ Proc. Bicarbonat vorhanden.

Andererseits ermittelt man in 5 anderen Gramm Substanz den Gesamt-Titer, ausgedrückt in kohlen saurem Natron, zieht von ihm die dem eben gefundenen Bicarbonat äquivalente Menge kohlen saures Natron (1 Bicarbonat = 0,631 Natriumcarbonat) ab, wodurch sich der Gehalt an Natriumcarbonat ergibt.

d) Aetznatron. Auch hier ist selbstverständlich Filtration der mit Chlorbarium versetzten Sodalösung überflüssig. Man versetzt vielmehr 100 ccm der Sodalösung (= 10 g Soda) in einem grossen Becherglase mit Phenolphthaleïn und 300 ccm 10proc. Chlorbariumlösung, verdünnt stark mit destillirtem Wasser und titirt direct im Becherglase mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure (Bereitung siehe unter c). In der Regel wird es sich, falls Aetznatron in der Handelssoda vorhanden ist, um wenige Zehntel-Procente handeln. Die Ammoniaksoda kann überhaupt nur Spuren von Aetznatron haben. (Bekanntlich verliert auch chemisch reine Soda beim Erhitzen auf über 150° liegende Temperaturen Spuren von Kohlensäure.) Vgl. auch das bei „kaustischer Soda“ No. 4 über die Bestimmung von Aetznatron Gesagte¹⁾.

e) Schwefelnatrium. 50 ccm (= 5 g Soda) werden zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von Ammoniak ammoniakalische Silberlösung (Bereitung folgt unten) so lange hinzugetropft, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S mehr entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation und titirt das Filtrat weiter, was so lange wiederholt wird, bis nur noch eine ganz geringe Trübung des Filtrates eintritt. Die Gegenwart von schwefligsaurem (und unterschwefligsaurem) Natron schadet hierbei nicht, da die Silberlösung von dem Schwefelnatrium zersetzt wird, ehe die genannten Salze auf sie einwirken können.

Diese von Lestelle²⁾ herrührende und von Lunge³⁾ empfohlene Methode ist sehr genau. (Ueber die in Leblanc-Handelssoda sich event. findenden sehr geringen Mengen von Schwefelnatrium siehe nähere Angaben auf S. 395 unten.)

Zur Bereitung der ammoniakalischen Silberlösung löst man 13,845 g⁴⁾ Feinsilber in reiner Salpetersäure, versetzt die Lösung mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit und verdünnt alsdann auf 1 Liter. Jeder Cubikcentimeter hiervon zeigt 0,005 g Na_2S , resp. in unserem Falle 0,1 Proc. Na_2S in der Soda an.

1) Methoden zur Bestimmung des Aetznatrons in calcinirter Soda haben auch Williams (J. Soc. Chem. Ind. 1887, 346) und Hart (ibidem S. 347) angegeben.

2) C. r. 55, 739; Wagner's Jahresber. 1863, 244.

3) Handbuch der Sodaindustrie II, 392; Lunge's Taschenbuch 1883, 142.

4) In der 2. Aufl. der „Untersuchungs-Methoden“ (I, S. 195) wurde (wie auch in dem eben citirten Taschenbuche) die abzuwiegende Gewichtsmenge Feinsilber irrtümlich zu 13,345 angegeben.

f) Schwefligsaures Natron. 50 ccm des Filtrates (= 5 g Soda) werden mit Essigsäure angesäuert, Stärkelösung zugesetzt und mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis Blau titriert. Jeder Cubikcentimeter der Zehntel-Normal-Jodlösung zeigt 0,0063 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder hier = 0,126 Proc. an.

Man kann auch nach Lunge's Vorschlag (l. c.) die bei Rohsoda (S. 352) erwähnte Jodlösung von 3,256 g Jod im Liter anwenden, von welcher ein Cubikcentimeter 0,001615 g Na_2SO_3 oder hier 0,0323 Proc. anzeigt. Hiervon muss man den (sehr geringen) Betrag von e) abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

g) Kieselsaures Natron und Thonerdenatron. 100 ccm Filtrat (= 10 g Soda) werden in einer geräumigen, gut 1 Liter fassenden Porzellanschale¹⁾ mit Salzsäure nach und nach sauer gemacht, zur Trockene auf dem Wasserbade verdampft, völlig ausgetrocknet und alsdann die Kieselsäure und im Filtrate die Thonerde auf bekannte Weise bestimmt.

B) Das Unlösliche. Man befeuchtet das Filter wieder mit Wasser und löst Eisenoxyd, Thonerde, kohlen sauren Kalk und kohlen saure Magnesia durch Zusatz von Salzsäure. Das Filter wird vollständig mit warmem Wasser ausgewaschen und alsdann von Neuem getrocknet und gewogen, wobei wieder das andere Filter als Tara dient. Man erfährt so Sand + Kohle. Das Tarafilter wird nun im Platintiegel verascht und das Gewicht dieser Asche ermittelt. Alsdann verbrennt man auch das Sand und Kohle enthaltende Filter im Platintiegel, wägt nach vollendeter Veraschung und zieht vom erhaltenen Gewichte das doppelte Gewicht der Asche des Tarafiltes ab. Man erfährt so den aus Sand bestehenden Glührückstand und durch Differenz die Kohle.

Das in Salzsäure lösliche Filtrat wird nun auch bei sogenannten „vollständigen“ technischen Sodaanalysen meistens nicht eingehender auf seine vier Einzelbestandtheile untersucht, sondern man begnügt sich, in demselben das Eisenoxyd nach S. 388 titrimetrisch zu ermitteln und (unter Vernachlässigung des Gehaltes an Thonerde und Magnesiumcarbonat) den Rest des Unlöslichen (nach Abzug von Sand, Kohle und Eisenoxyd) als Calciumcarbonat zu verrechnen, was für technische Zwecke vollkommen zulässig ist.

Es erübrigt hier noch, einige Worte über die Bestimmung des kohlen-

¹⁾ Wegen der immerhin etwas lösenden Wirkung von Sodalösungen auf Glas (vergl. die neuen Untersuchungen von R. Weber „über die Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases“, Z. angew. Ch. 1891, H. 22 und von R. Weber u. C. Sauer unter demselben Titel, Ber. 1892, H. 1) wird man diese beiden übrigens nur selten ausgeführten Bestimmungen besser mit einer besonderen, gleich in der Porzellanschale (oder am besten in einer geräumigen Platinschale) gelösten Menge von 10 g Soda vornehmen.

sauren Natrons zu sagen. Bei Ermittlung des sog. „Gesammttiter“, d. h. des Titers der unfiltrirten Soda (siehe S. 382) kann als Soda mitfiltrirt werden: kohlenaurer Kalk, kohlenaurer Magnesia und die Sesquioxide des in Wasser Unlöslichen, ferner Aetznatron, Natriumbicarbonat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, kieselsaures Natron und Thonerdenatron. Macht man den Titer der filtrirten Soda (S. 383, zweite Titrationmethode), so fällt natürlich der Einfluss der oben genannten Bestandtheile des Unlöslichen weg. Aber überhaupt auch spielt bei normal fabricirter Ammoniak- und Leblancsoda (sofern man es bei letzterer nicht mit schlechter Secundaqualität zu thun hat) dieser Einfluss der genannten unlöslichen und löslichen Bestandtheile auf den Titer keine grosse Rolle. Hat man beispielsweise ermittelt, dass der „Gesammttiter“ einer Soda (d. h. also einschliesslich des Unlöslichen) $98,4^{\circ}$ ist und hat diese Soda 0,33 Proc. in Wasser Unlösliches, so zieht man rund $0,3^{\circ}$ ab und nimmt rund 98,1 Proc. kohlensaures Natron an. Eine 98er Soda muss, wenn man den „löslichen Titer“, also der Soda in filtrirter Lösung ermittelt, mindestens 98° haben und man kann diese letzteren dann unbedenklich als „kohlensaures Natron“ (natürlich im technischen, nicht im streng chemischen Sinne) bezeichnen, da die übrigen in Wasser löslichen Verunreinigungen nicht nur in minimalen Mengen bei normaler Soda enthalten sind, sondern auch — wenn man von der Verwendung der Soda zur Krystallsodafabrikation absieht — bei allen anderen wichtigeren technischen Verwendungsarten gerade ebenso wie das ihnen äquivalente Natriumcarbonat wirken.

Will man aber in Ausnahmefällen den Gehalt an Natriumcarbonat möglichst genau ermitteln, so ergibt sich die indirecte Berechnung desselben mit Hülfe des Gesammttiter oder des wasserlöslichen Titer und der gefundenen Gehalte sämmtlicher obengenannter, den Titer beeinflussender Substanzen, für welche man ihre dem Natriumcarbonat äquivalenten Mengen abzuziehen hat, von selbst. Die directe Bestimmung des Natriumcarbonates, resp. des Kohlensäuregehaltes der Soda nimmt man zweckmässig entweder mittelst des Bunsen'schen Kohlensäureapparates (siehe Kohlensäurebestimmung beim Abschnitt „Kalkmilch“ in „Mörtelindustrie“) oder mittelst des neuen Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure auf gasvolumetrischem Wege von Lunge¹⁾ und Marchlewski vor.

Sämmtliche in chemischen Fachschriften sich findenden Analysen von Soda sind — wie Lunge sehr richtig bemerkt — nicht mehr maassgebend für den heutigen Stand der Technik. Namentlich hat die Ammoniak soda einen ausserordentlichen Grad der Reinheit erreicht, aber auch die Leblancsoda ist in der Reinheit gegen früher bedeutend verbessert worden.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1891, 229.

Man verlangt von einer guten Soda gegenwärtig, dass sie nicht über etwa 0,4 Proc. in Wasser Unlösliches und über etwa 0,1 Proc. in Salzsäure Unlösliches und nicht über ca. 0,02 Proc. Eisenoxyd habe. Die Ammoniak-soda und speciell die Solvay'sche Soda geht beträchtlich unter diese Maxima herab.

Sulfat findet sich in der Ammoniaksoda, falls es nicht absichtlich zugesetzt wurde, nicht oder nur in unter 0,1 Proc. betragenden Spuren. Gute Leblancsoda zeigt einen ungefähren Gehalt von $\frac{1}{2}$ —1 Proc. Sulfat.

Kochsalz enthält die Ammoniaksoda von $\frac{1}{2}$ bis ca. $2\frac{1}{2}$ Proc., je nachdem es 98er oder 96/98er Soda ist. Gute Leblancsoda hat etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Proc. Salz. Wir lassen hier schliesslich noch verschiedene von Lunge¹⁾ mitgetheilte physikalische und qualitative Prüfungen der (bekanntlich nur von der Leblanc-Sodaindustrie erzeugten) Secundasoda folgen, die allerdings zum Theil nur noch historisches Interesse beanspruchen dürfen.

Ein gutes calcinirtes Sodasalz (Secundasoda) soll schon in der Hitze, sicher aber beim Erkalten weiss, nicht gelb oder gar röthlich sein; so weiss wie raffinirte oder „prima“ Waare kann man es natürlich nicht verlangen. Uebrigens ist häufig ein gelbliches Sodasalz besser carbonisirt als ein rein weisses; dies wird der Fall sein, wenn Eisenoxydsalze in grösserer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet; erst wenn durch stärkeres Calciniren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, wird die gelbliche Farbe hervortreten. Häufig ist die Farbe bläulich, was entweder von etwas Ultramarin oder von mangansaurem Natrium herkommen kann, welche sich ja schon in der rohen Soda bilden oder zuweilen sogar absichtlich zugesetzt werden. Wenn die Soda aber grau ist, so deutet dies auf schlechtes Carbonisiren und Calciniren; sie wird dann meist viel Aetznatron und unoxydirte Schwefelverbindungen enthalten. Gutes Sodasalz soll nach dem Mahlen nur wenige schwarze oder rothe Punkte zeigen. Sein Gehalt an Aetznatron soll, ausser bei „kaustischem Sodasalz“ oder „Kasseler Soda“ (S. 380) 2 Proc. unter keinen Umständen übersteigen; wenn es für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proc. Na_2O als NaOH verlangt, welches übrigens gar nicht leicht innezuhalten ist, wenn, wie am Tyne, sämtliche Mutterlaugen mit hineingearbeitet sind und mit Sägespänen, nicht mit Gas carbonisirt worden ist (vgl. S. 381); nur bei Mactear's mechanischem Calcinirofen geht es leicht an. Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmässig calcinirten und carbonirten Soda mit Bleipapier etc. gar nicht nachzuweisen sein; eine Lösung von 1 g z. B., mit etwas Stärkelösung versetzt, soll durch den ersten Tropfen Jodlösung ge-

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 476.

bläut werden. Besser als Bleipapier ist eine alkalische Bleilösung (Bleioxydnatron). Ganz geringe Mengen von niedrigeren Oxydationsstufen fehlen übrigens nie in einer Soda von eben beschriebener Herkunft, sind aber nur nachzuweisen, wenn man grössere Quantitäten, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Man wird eine Secundasoda noch immer für völlig probehaltig ansehen, wenn sie nicht über 0,1 Proc. oxydirbare Schwefelverbindungen enthält; für die meisten Fälle schadet sogar das Zwei- oder Dreifache dieser Quantität gar nichts.

Unterschwefligsaures Natron kann in einer calcinirten Soda nicht vorkommen, da es schon im Anfang der Glühperiode zerstört wird. Schwefligsaures Natron kommt dagegen fast regelmässig, wenn auch in sehr kleinen Quantitäten, in der Secundasoda des Handels vor (nachzuweisen durch Jodlösung oder andere bekannte Mittel).

Von unlöslichen Substanzen soll eine gute Secundasoda nicht mehr als 1 bis $1\frac{1}{4}$ Proc. enthalten; $1\frac{1}{2}$ Proc. ist schon als Maximum anzusehen. Sie bestehen grösstentheils aus Calciumcarbonat, daneben auch etwas Thonerde, mit etwas Kieselsäure, aber nur minimalen Mengen von Eisenoxyd, ausser bei rothgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc., und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proc. betragen. Bei 2 Proc. Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und missfarbig. (Wie schon S. 385 erwähnt, kann Soda bis zu 10 Proc. Feuchtigkeit mit Leichtigkeit beim Lagern an feuchter Luft aufnehmen.)

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlornatrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen, aber auch keinen nützlichen Einfluss aus, wenigstens in den Quantitäten, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich reducirter) Soda vorkommen (siehe hierüber S. 395 oben).

Prüfungen der chemisch-reinen Soda.

Das für analytische Zwecke in der Regel benutzte Natrium carbonic. puriss. enthält nach Krauch¹⁾ noch minimale Spuren von Eisen, Salz und Sulfat. Man sollte desshalb für Titerstellungen u. dgl. stets nur das vollständig reine und vollständig entwässerte Natrium carbonic. chem. pur. sicc. anhydr. pro analysi verwenden. Kissling²⁾ fand das E. Merck'sche (aus dem Natr. carb. chem. pur. cryst. hergestellte) Natrium carbonic. sicc. pulv. chem. pur. (pro analysi) nur aus Natrium, Kohlen-

¹⁾ Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl. S. 192.

²⁾ Chem. Z. **1890**, 136; vergl. auch diesen Band der „Untersuchungs-Methoden“ S. 214.

säure und Wasser bestehend; das Salz verlor bei 150° 0,63 Proc. CO₂ und 14,76 Proc. (entsprechend einem Molekül) Wasser, enthielt daher etwas Bicarbonat. Gegenwärtig liefert E. Merck sowohl als H. Trommsdorff absolut chemisch reines, wasserfreies und bicarbonatfreies Natriumcarbonat. Das Natr. carb. puriss. sicc. anhydr. der Listen hat nach Krauch (l. c.) noch 2 bis 3 Proc. H₂O.

Bei den im Nachfolgenden angegebenen Prüfungsvorschriften sind die im Krauch'schen Buche verzeichneten mit einem * kenntlich gemacht.

* Kieselsäure. 5—10 g werden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure verdunstet, der Rückstand wird einige Zeit bei 100° getrocknet und dann mit etwas Salzsäure und etwa 150 ccm Wasser gelöst; diese Lösung ist klar und zeigt keine Kieselsäureflocken.

* Schwefelsäure. 5 g werden in 75 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und Chlorbarium zugefügt; nach 12stündigem Stehen zeigt sich keine Ausscheidung von schwefelsaurem Barium.

* Chlornatrium. Die schwach saure Lösung von 2 g in 20 ccm Wasser und verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber nicht verändert.

* Arsen. 5 g Zinc. met. granul. arsenfrei werden in eine ca. 200 ccm fassende Entwicklungsflasche des Marsh'schen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure (1:3 Th. Wasser) in Gang gesetzt; nachdem der Apparat und die Reagentien in üblicher Weise geprüft sind, löst man 15 g Soda in wenig Wasser, übersättigt diese Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt sie in den Marsh'schen Apparat und hält die langsame Gasentwicklung ca. 1/2 Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reducionsröhre zeigen.

Lösliche organische Eisenverbindungen. 25 g Soda werden in 100 ccm lauwarmem, destillirtem Wasser gelöst und je 2 Th. der durch ein Faltenfilter filtrirten Sodalösung mit etwa 1 Th. frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Flüssigkeit darf auch nach etwa 1 Stunde keine grünliche oder gar schwärzliche Färbung annehmen, soll vielmehr vollkommen farblos bleiben. Durch eine Vorprüfung hat man sich zu überzeugen, dass das destillirte Wasser mit dem Schwefelwasserstoffwasser auch nach längerer Einwirkung vollkommen klar und farblos bleibt.

Krauch (l. c.) prüft auf schwere Metalle überhaupt in ähnlicher Weise: 20 g Soda werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, wobei sich keine Veränderung zeigen darf. Auch auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium soll kein Niederschlag und keine Trübung oder grüne Färbung eintreten.

* Phosphorsäure. 20 g werden in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salpetersäure in starkem Ueberschusse versetzt und eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon zugegeben. Man stellt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme 2 Stunden bei Seite, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf.

Ammoniaksalze. Nach Krauch (l. c.) erhitzt man einige Gramme Soda im Reagensglase, in dessen oberem, lose verschlossenem Theile befeuchtetes Curcumapapier eingeklemmt ist. Man kann auf diese Weise noch $\frac{1}{50}$ Proc. Ammoniak nachweisen, während man ohne Zuhülfenahme des Reagenspapieres in derselben Probe höchstens noch 1 Proc. Ammoniumsalz durch den Geruchssinn wahrnehmen soll. Jedenfalls aber wird diese Geruchsprobe unvergleichlich schärfer, wenn man die zu prüfende Soda in Wasser löst (etwa 10 g in 500 ccm Wasser) und in dem von mir S. 323 u. 324 beschriebenen einfachen Destillationsapparate für die Ulsch'sche Methode der Salpeterbestimmung (selbstverständlich ohne allen weiteren Zusatz) destillirt, wobei man zeitweise das in die als Vorlage dienende, mit Wasser gefüllte Tasse tauchende lange Glasrohr herausnimmt und die dem Rohre entweichenden Dämpfe auf den Geruch prüft. Ich halte diese Prüfung für die schärfste auf Ammoniak anzustellende.

* Thiosulfat. Man prüft (wie auf S. 214 für Natrium bicarbonic. puriss. schon angegeben) die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1:50) mit Silbernitrat. Zeigt sich hierbei nach mehreren Minuten nur eine weissliche Opalescenz (Chlor), so ist weder Thiosulfat, noch Arsen in merklicher Menge zugegen. Eine röthliche oder gelbliche Trübung zeigt Arsen an und eine braune oder schwarze Trübung deutet auf Thiosulfat.

* Kalium. Durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch die Soda gelb gefärbte Flamme nicht oder nur vorübergehend roth erscheinen. Nach Krauch genügen schon Bruchtheile von 1 Proc. des entsprechenden Kalisalzes, um die rothe Kaliflamme bei diesem Versuche dauernd zu erkennen.

* Aetznatron. Spuren hiervon weist man qualitativ am besten mit dem Dobbin'schen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) nach. Kissling¹⁾ giebt zu seiner Bereitung folgende Vorschrift: Eine Lösung von 5 g Kaliumjodid wird mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem man abfiltrirt. Sodann giebt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt vorsichtig mit soviel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtrirt hiervon ab und verdünnt das Filtrat auf 1 l.

¹⁾ Chem. Z. Rep. 1890, 136.

Um Soda auf Aetznatron zu prüfen, giebt man etwas Sodalösung auf ein Uhrglas und fügt das Dobbin'sche Reagens hinzu. Die geringsten Spuren Alkalihydrat verrathen sich hierbei durch Gelbfärbung.

D. Krystalsoda und deren Mutterwasser.

1. Krystalsoda. Man sammelt sich eine genügende Durchschnittsprobe, pulvert dieselbe grob und wägt dreimal 5 g ab. Eine Portion dient zur Bestimmung des Titers, der hier (zum Unterschiede von der calcinirten Soda) gleichbedeutend ist mit dem wirklichen Gehalt an kohlen-saurem Natron; die zweite Portion dient zur Bestimmung des schwefel-sauren Natrons und die dritte nach vorheriger Neutralisation mit Sal-petersäure zur maassanalytischen Bestimmung des Chlornatriums.

Der Titer des Krystalsoda, welcher bei ganz reiner und weder feuchter noch verwitterter Substanz 37 Proc. betragen würde, kann etwa zwischen 34 und 38 Proc. schwanken.

Der Gehalt an Salz wird selten wesentlich mehr als $\frac{1}{2}$ Proc. sein und das schwefelsaure Natron wird etwa 0,5—1,5 Proc. betragen.

Man addirt kohlen-saures Natron, Salz und schwefelsaures Natron zu-sammen und findet den Wassergehalt aus der Differenz zwischen dieser Summe und 100.

2. Die Mutterwasser.

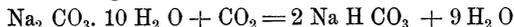
- a) Kohlen-saures Natron. 10 ccm werden mit Wasser verdünnt und unter Anwendung von Methylorange titirt.
- b) Chlornatrium. Man nimmt 1 ccm mittelst einer in $\frac{1}{100}$ ccm ge-theilten 1 ccm-Pipette oder man verdünnt in Ermangelung einer solchen 10 ccm zu 200 und nimmt hiervon 20 ccm (= 1 ccm Mutter-wasser).
- c) Schwefel-saures Natron. Man fällt aus 10 ccm, praktischer aber aus 1 ccm, die Schwefelsäure.
- d) Grädigkeit. Man nimmt die Grade Beaumé und liest hieraus mittelst der im 3. Bande dieses Werkes sich findenden Tabellen
- e) das specifische Gewicht ab.
- f) Wasser. Man addirt die gefundenen Procente kohlen-saures Natron, Salz und schwefel-saures Natron zusammen und zieht diese Summe von dem mit 100 multiplicirten specifischen Gewichte der Mutter-wasser ab.

Die Prüfung des Natrium carbonic. cryst. chem. pur. erfolgt genau nach den auf S. 396 für chemisch-reine Soda gegebenen Vorschriften, nur dass man hier, entsprechend dem Wassergehalte der krystallisirten Soda, grössere Mengen Substanz (im Allgemeinen gut das Doppelte der auf S. 396—398 sich findenden Gewichtsmengen) zur Untersuchung nimmt.

E. Bicarbonat.

Dasselbe wird — abgesehen von dem als Zwischenproduct gewonnenen, noch Ammoniumcarbonate enthaltenden Bicarbonat der Ammoniaksoda-Fabriken — hauptsächlich in England durch Sättigen von Krystallsoda mit Kohlensäure gewonnen. Letztere wird aus Kalkstein und Salzsäure entwickelt und gelangt von unten in geräumige (am besten aus Eisenblech zusammengesetzte) Kammern, welche mit minderwerthiger Krystallsoda in groben Stücken beschickt sind.

Nach der Gleichung:



wird beim Saturiren viel Wasser frei, in welchem die Verunreinigungen der Krystallsoda (Salz, Sulfat und färbende Substanzen) gelöst und durch ein U-Rohr am Boden der Kammer weggeführt werden. Nach in etwa einer Woche vollendeter Saturation wird das feuchte Bicarbonat etwa eben so lange in Trockenräumen getrocknet und alsdann gemahlen.

Weit rascher erfolgt die Fabrikation des Bicarbonates aus sog. „Krystall-Carbonat“ (S. 380).

Bei der technischen Prüfung des Bicarbonates handelt es sich in erster Linie um Feststellung des Gehaltes an Bicarbonat und Natriumcarbonat. Hat man es mit einem von Verunreinigungen freien und vorher durch Trocknen über conc. Schwefelsäure von Wasser befreiten Bicarbonat zu thun, so kann man die Methode von Beckurts¹⁾ anwenden, welche darauf beruht, dass man desto mehr Säure zur Sättigung des Bicarbonates gebrauchen wird, je höher sein Gehalt an Monocarbonat ist. Man löst 5 g des zu prüfenden Bicarbonates in 62 ccm Normalsäure und ermittelt den zum Neutralisiren des Säureüberschusses nothwendigen Verbrauch von Cubikcentimetern $\frac{1}{10}$ Normalalkali. Bei ganz reinem Bicarbonat wird man 25 ccm, bei einem Gehalt an 1 Proc. Monocarbonat 21,3 ccm, bei 2 Proc. 17,8 ccm, bei 3 Proc. 14,3 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkali nöthig haben.

Handelt es sich um ein feuchtes und mit noch anderen Bestandtheilen verunreinigtes Bicarbonat, so kann man den Procentgehalt an Bicarbonat und Monocarbonat durch eine alkalimetrische Bestimmung des $\text{Na}_2 \text{O}$ -Gehaltes einerseits und des Gesamt- CO_2 -Gehaltes mittelst des im Abschnitte „Kalkstein“ (bei Mörtelindustrie) citirten neuen Lunge'schen Apparates feststellen. Man rechnet das gefundene gesammte $\text{Na}_2 \text{O}$ in $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ um und findet so durch Differenz die dem vorhandenen Bicarbonat entsprechende Kohlensäure, welche letztere man in Bicarbonat umrechnet. Von dem so gefundenen Gehalte an letzterem zieht man die ihm äquivalente Menge $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ von dem oben berechneten Gesamt- $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ ab und erhält so das wirklich vorhandene Natriumcarbonat.

¹⁾ Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie, Bd. 7, 252.

Eine vom Verfasser herrührende technische Prüfung des Bicarbonates auf Bicarbonat und Monocarbonat wurde bereits S. 390 besprochen.

Schliesslich sei hier noch das bekannte, ebenfalls schon früher (S. 362) erwähnte Verfahren von Lunge an einem Beispiele erläutert.

Beispiel. 50 ccm der Ammoniaklösung erfordern 24,3 ccm Normal-salzsäure. Man wägt nun 20 g doppeltkohlensaures Natron ab, löst zu einem Liter und versetzt 50 ccm (= 1 g) mit 50 ccm der Ammoniaklösung und hierauf mit Chlorbarium. (Auf je 1 g nach Zusatz der Ammoniaklösung in der Flüssigkeit vermuthlich vorhandenes Gesamt-Natriumcarbonat 30 ccm 10 proc. Chlorbariumlösung.) Die Hälfte der Flüssigkeit wird klar filtrirt und mit Normalsalzsäure titirt. Angenommen, man habe nunmehr 6,25 ccm, im Ganzen also 12,50 ccm Salzsäure gebraucht, so giebt dies abgezogen von den ursprünglich verwendeten 24,3 11,8 ccm Salzsäure, welche dem für die Bicarbonat-Kohlensäure verbrauchten Ammoniak, also auch dem vorhandenen Bicarbonat gleichwerthig sind. Folglich entsprechen diese 11,8 ccm Salzsäure

$$11,8 \times 0,084 = 0,9912 \text{ g doppeltkohlens. Natron.}$$

Es enthält also das Bicarbonat

$$\begin{aligned} &99,12 \text{ Proc. doppeltkohlens. Natron} \\ &0,88 \text{ Proc. kohlens. Natron.} \end{aligned}$$

Da das Bicarbonat weniger zu technischen, als zu medicinischen oder Nahrungszwecken (als Backpulver bei der Brotbereitung etc.) Verwendung findet, so sind auch die an es hinsichtlich der Reinheit gestellten Anforderungen rigorosere.

Es soll geruchlos sein, muss sich vollkommen klar in Wasser lösen, muss absolut frei sein von durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbaren Metallverbindungen und darf nach dem Ansäuern mit Chlorbarium und mit Silbernitrat nur ganz geringe Trübungen geben.

Gegenwart von fast immer in geringen Mengen vorhandenem Monocarbonat, resp. Sesquicarbonat erkennt man an der Röthung von Curcumapapier und an der Trübung von Magnesiumsulfatlösung, in welche man eine kalt bereitete Lösung von Bicarbonat eingiesst. Bicarbonat in Krustenform ist luftbeständiger als in Pulverform. Das englische Bicarbonat kommt nach Lunge¹⁾ als schneeweisses, äusserst fein gemahlenes Pulver in den Handel und die grossartige Fabrikation dieses Productes in England basirt hauptsächlich auf seiner in Nord-Amerika (weniger in Europa) gebräuchlichen Verwendung als „Backpulver“.

Der im Apparate von Lunge²⁾ und Marchlewski ermittelte Gehalt an Kohlensäure soll bei gutem, „reinem“ Bicarbonat nicht unter 50 Proc.

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 505.

²⁾ Z. angew. Ch. 1891, 229.

betragen (Theorie: 52,38 Proc.). Von diesen 52,38 Proc. Kohlensäure entweichen bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung nach Rose 20,46 Proc.; schliesslich würde einfach kohlen-saures Salz bleiben. Schon beim Erhitzen auf 70° entsteht schliesslich anderthalbfach-kohlen-saures Salz. Man kann also den Wassergehalt von Bicarbonat nur durch Trocknen über conc. Schwefelsäure im Exsiccator ermitteln.

Die Prüfung des Bicarbonates auf Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorverbindungen, Kalisalze, Ammoniumsalze, Arsen, Thiosulfat erfolgt wie auf S. 397 bei chem. reiner Soda angegeben, indem man 1 bis 2 g Bicarbonat (bei Prüfung auf Spuren von Ammoniak die etwa 5fache Menge) für jede der betr. Prüfungen nimmt.

Auf Thiosulfat prüft man nach Musset¹⁾ wie folgt. Man reibt 5 g Bicarbonat mit 0,1 g Calomel und 2 Tropfen Wasser zusammen. Die geringste Menge Thiosulfat giebt sich durch Bildung von Schwefelquecksilber und dadurch bewirkte Graufärbung der Mischung zu erkennen.

Zur Prüfung auf Rhodansalz schüttelt Utescher²⁾ eine grössere Menge Bicarbonat mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus, concentrirt das Filtrat noch mehr durch Verdampfen und versetzt es nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Eisenchlorid.

Schliesslich haben wir hier noch die Prüfung auf den fast nie fehlenden Gehalt an Natriumcarbonat zu erwähnen.

1. Löst man nach Kremel³⁾ 2 g Bicarbonat in etwa 30 ccm kaltem, destillirtem Wasser und setzt 3—4 Tropfen alkoholische Phenolphthaleinlösung (S. 123) hinzu, so wird, falls das Bicarbonat frei von Monocarbonat ist, die Lösung farblos bleiben. Ist sie zwar im durchscheinenden Lichte farblos, aber im auffallenden Lichte schwach gefärbt, so zeigt dies einen ungefähren Gehalt von 1 Proc. Na_2CO_3 an. Zeigt sich die Lösung geröthet, so entspricht dies 2 Proc. Na_2CO_3 und darüber. Ammoniaksalze dürfen bei diesem Versuche nicht gegenwärtig sein, da sie die Rothfärbung des Phenolphthaleins durch Alkalien verhindern (vgl. S. 124). Eventuell kann man die entstandene Rothfärbung mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure wegnehmen, um so den annähernden Gehalt an Monocarbonat zu erfahren.

Krauch⁴⁾ giebt nur diese Prüfungsvorschrift auf Monocarbonat an und zwar in folgender Modification: Die bei einer 15° nicht übersteigenden Wärme ohne Umschütteln (vgl. S. 390 unten) erhaltene Lösung von 1 g Bicarbonat in 20 ccm Wasser darf, auf Zusatz von drei Tropfen Phenolphthaleinlösung, nicht sofort geröthet werden; jedenfalls soll eine etwa entstehende schwache Röthung auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzsäure verschwinden.

1) Pharm. Centr. 1890, 230.

2) Apoth. Z. 1888, 610.

3) Pharm. Post 1884, 849.

4) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 182.

Die Kremel'sche Probe ist nach Krauch sehr zweckmässig, wenn sie genau ausgeführt wird. Sie muss sofort beurtheilt werden, nicht erst nach längerem Stehen. Enthält das Bicarbonat weniger als 2 Proc. Monocarbonat, so erfolgt durch 3 Tropfen Phenolphthalein gar keine Färbung. Die Prüfung mit Phenolphthalein ist nach Krauch zweckmässiger als die früher übliche Prüfung mit Quecksilberchloridlösung.

2. Letztere Prüfung¹⁾ wird wie folgt vorgenommen. Man löst in 15 Th. Wasser. Diese Lösung darf in einer Lösung von Sublimat in 2 Th. Wasser erst nach einigen Minuten eine weisse Trübung zeigen, welche allmählich braun wird.

3. Nach Hirsch²⁾ löst man einerseits 1 g Bicarbonat in 200 ccm kalten Wassers, andererseits 14,5 g reines Chlorbarium in 2000 ccm Wasser und bringt je 10 ccm beider Lösungen zusammen. Das Gemisch bleibt selbst nach 20 Minuten noch völlig klar, wenn das Bicarbonat frei von Monocarbonat war. Eine nach 5 Minuten eintretende Trübung zeigt 1 Proc., eine Trübung nach 3 Minuten 2 Proc. und eine solche nach einer Minute 3 Proc. Na_2CO_3 an.

4. Die Kuhlmann'sche Prüfung³⁾ beruht auf der Löslichkeit organischer Farbstoffe mit Säure-Charakter in Alkalimonocarbonaten und ihrer Unlöslichkeit in Bicarbonaten.

Wird eine concentrirte Lösung von reinem Natriumbicarbonat mit einem Körnchen Rosolsäure versetzt, so bleibt sie selbst nach viertelstündigem Stehen absolut farblos. Enthält das Bicarbonat 1—4 Proc. Monocarbonat, so tritt nach wenigen Augenblicken Rosafärbung ein, bei einem grösseren Gehalte sofort und geht dann alsbald in Purpurroth über. — Ebenso löst sich Alizarin mit purpurrother Farbe in Alkalimonocarbonaten, aber nur in concentrirten Lösungen, während es in reinem Bicarbonat unlöslich ist.

Eine sehr eingehende Arbeit der Pharm.-Commission des Deutschen Apotheker-Vereines über die Prüfungen von Natriumbicarbonat ist in Arch. Pharm. (1887, 293) erschienen.

Nach Krauch (l. c.) finden sich sehr minimale Spuren von Chloriden, Sulfat und von Monocarbonat fast immer auch in den reinsten Präparaten. Die Purum-Sorten des Handels enthalten neben einigen Procenten Monocarbonat deutliche Spuren Schwefelsäure und Chlor. Aus Ammoniaksoda-fabriken stammendes geringwerthiges Bicarbonat, welches besonders von England aus in den Handel kommt, enthält oft grössere Mengen Kochsalz, Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat⁴⁾. Letzteres wurde von

¹⁾ Lunge's Sodaindustrie II, 506.

²⁾ Bericht von Beckurts in Pharm. Centr. 1884, 40, 50 u. 51.

³⁾ Arch. Pharm. 1887, 72.

⁴⁾ Vergl. Chem. Z. Rep. 1887, 288; Arch. Pharm. 1888, 35; Pharm. Z. 1889, 198.

Lehmann¹⁾ im Betrage von über $2\frac{1}{2}$ Proc. nachgewiesen. Man bestimmt in solchen Fällen den Ammoniakgehalt zweckmässig durch Destillation, wie bei der Methode Ulsch für Salpeterbestimmung S. 322 angegeben wurde.

Anhang. Watts und Richards (Unter-Director und Director der Brunner-Mond'schen Ammoniaksodafabrik in Sandbach in England) stellen nach einem in der „Chemiker-Zeitung“ mitgetheilten englischen Patente (13001 vom 12. Oct. 1886) ein neues krystallisirtes Natriumsalz, genannt „Sesquicarbonat“ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) her, welches sie durch Herstellung einer wässerigen Lösung von Soda und Kohlensäure in den richtigen Verhältnissen und Auskrystallisiren beider über 35°C . erhalten. Die Lösung kann nach einem der folgenden Verfahren bereitet werden: a) Erhitzen von Natriumbicarbonat, bis ungefähr ein Drittel der Kohlensäure ausgetrieben ist, und Lösen in Wasser; b) Mischen von 84 Th. Natriumbicarbonat mit 106 Th. Monocarbonat und Lösen in Wasser; c) Kochen von Bicarbonat, bis ungefähr ein Drittel der Kohlensäure ausgetrieben ist; d) Zufügen von kaustischem Alkali in geeigneten Verhältnissen zu dem Bicarbonat; e) Zugeben irgend eines geeigneten Oxydes zu Bicarbonat. Nach der „Chemiker-Zeitung“ wird seit einiger Zeit dieses Sesquicarbonat von englischer Seite in den Handel gebracht und besitzt den Vorzug leichter Löslichkeit und vorzüglicher Reinheit gegenüber der gewöhnlichen calcinirten Soda. Der Krystallsoda gegenüber hat es den Vortheil eines geringeren Wassergehaltes und dadurch bedingter billiger Fracht (auf wasserfreie Soda berechnet). Es bildet feine Nadeln, die sich durch schneeweisses Aussehen und Glanz auszeichnen.

¹⁾ Pharm. Z. 1888, 42.

IV. Kaustische Soda.

Man unterscheidet weisses und gelbliches Aetznatron, ersteres wird durch Kausticiren der ursprünglichen Rohlauge, letzteres aus den rothen Laugen (S. 380) dargestellt. Da diese schon an und für sich sehr viel Aetznatron enthalten, so kann man aus ihnen auch direct, ohne Kausticiren, kaustische Soda (resp. kaustisches Sodasalz) durch Verdampfen herstellen.

Die nach dem Kausticiren der Rohsodalauge erhaltene kaustische, noch sehr dünne (9—15° B. starke) Rohlauge wird klar abgezogen und der zurückbleibende Kalkschlamm filtrirt und ausgewaschen (unter Anwendung von Vacuumfiltern). Der ausgewaschene Kalkschlamm wird (ungetrocknet) dem Kalkstein oder der Kreide der Sodaschmelzmischung hinzugegeben.

Die kaustische Rohlauge wird bis zu einem gewissen Concentrations- und Temperaturgrade (ca. 1,35—1,36 und 138°; bei 70 grädigem Aetznatron — 70° $\text{Na}_2\text{O} = 90^\circ \text{Na OH}$ — auf 1,400—1,425 spec. Gew.) eingedampft und die beim Verdampfen sich ausscheidenden, hauptsächlich aus kohlen-saurem und schwefelsaurem Natron bestehenden Salze ausgesoggt (siehe S. 408 — „ausgesoggte Salze“), auf Salzfiltern abtropfen gelassen und dann zu den Sodaöfen zurückgebracht.

Die auf 138° eingedampfte Lauge wird in Schmelzkesseln fertig gemacht, die Temperatur steigt unter gleichzeitiger beständiger Abnahme des Kochens bis auf 260°, wo die Masse etwa 64° Na_2O (= 82,6 Proc. Na OH) zeigt. Man oxydirt nun das Schwefelnatrium und die niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels durch Zusatz von Natronsalpeter oder durch Einpressen von Luft.

Nach beendigter Oxydation soll eine (in einer Höllensteinform) gezogene Probe 64—70 für 60 grädiges und 70—72 Grade Na_2O für 70 grädiges Aetznatron zeigen.

Das fertige flüssige Aetznatron wird zum Verpacken in fassähnliche Trommeln aus Eisenblech gegossen, worin es erstarrt.

Ohne auf die vielen neueren Vorschläge zur Herstellung von Aetznatron eingehen zu wollen, sei hier nur auf den bedeutungsvollen, in der chemischen Grossindustrie bereits eingeführten Löwig-Process¹⁾ hinge-

¹⁾ D.R.P. 21593 u. 41990.

wiesen, welcher vermöge seiner Vorzüge (wie Gewinnung stärkerer, kaustischer Laugen, Wiederverwendung des ausgelaugten Eisenoxydes) dazu berufen erscheint, das alte Kalkverfahren mit der Zeit zu verdrängen. Bei dem Löwig'schen Verfahren wird bekanntlich eine Mischung von 1 Mol. Natriumcarbonat auf 2 Mol. Eisenoxyd (d. h. von 1 Th. Soda auf 3 Th. Eisenoxyd) in einem Revolverofen (S. 348) durch die Wärme hindurchstreichender Feuergase geschmolzen, wobei sich unter Entweichen von Kohlensäure eine eigenthümliche chemische Verbindung von Natron und Eisenoxyd, von Löwig Natriumferrid genannt, bildet. Letzteres zerfällt beim darauf folgenden Auslaugen mit Wasser in Aetznatron und (wieder verwendetes) Eisenoxyd. Das angewendete Eisenoxyd muss kieselsäure- und thonerdefrei sein. Die verwendete Soda muss eine reine Ammoniaksoda sein. Die Unreinheiten der Leblancsodaasche verhindern nach Löwig die innige Mischung mit Eisenoxyd und veranlassen ein Schmelzen, wodurch das Entweichen der Kohlensäure beeinträchtigt wird.

Zwischen Soda einerseits und Aetznatron andererseits herrscht nicht etwa ein durch keine Verbindungsglieder vermittelter Gegensatz, vielmehr existiren zahlreiche Zwischenstufen, beginnend von Soda mit sehr wenig Aetznatron (1 Proc. und darunter), übergehend in die verschiedenartigen kaustischen Sodalze (von etwa rund 5—35 Proc. Aetznatron) und endigend in den kaustischen Sodalorten mit relativ viel kaustischer Soda (wie z. B. beim gelblichen Aetznatron (S. 405 u. 414) und mit geringen Mengen Natriumcarbonat. Auch die kaustische Soda des Handels hat der Natur der Sache nach stets einen unvermeidlichen Gehalt von wenigen Procenten kohlen-saurem Natron.

Die kaustischen Sodalze finden namentlich in Frankreich und im Elsass Anwendung zu Bleichprocessen, wo Soda allein zu schwach, kaustische Soda viel zu stark wirken würde.

In England handelt man das Aetznatron nach Graden Na_2O , in Deutschland nach Graden Na_2CO_3 .

A. Kaustische Lauge.

Die besten Analysen über die Zusammensetzung der Rohlaugen, kaustischen Laugen, ausgesoggen Salze etc. rühren von Lunge¹⁾ her. Wir lassen sie hier folgen:

¹⁾ Chem. Ind. 1883, S. 313 in seiner für das Studium des Kausticirungs-Processes unentbehrlichen Abhandlung „über die Oxydation der Schwefelverbindungen in der Fabrikation von kaustischer Soda“. In derselben Abhandlung wird mit Recht vor den bis dahin — faute de mieux — maassgebenden Analysen der Fabrikationsproducte kaustischer Soda von Davis — Lunge's Sodaindustrie II, S. 530 ff. — gewarnt.

		Mit Luftstrom kausticirt						Mit Rührwerk kausticirt				
		1. Roh- lauge	2. Kaut. Lauge	3. Einge- dampft vor Sal- peter- zusatz	4. Schmelz- lauge	5. Aus- schöpf- salze	6. Klär- salze	1. Roh- lauge	2. Kaut. Lauge	3. Vor Zusatz von Sal- peter	4. Schmelz- lauge	5. Aus- schöpf- salze
Natronhydrat	Na OH	52.0	102.5	267.1	751.6	261.1	283.9	41.1	80.7	139.5	605.4	216.3
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	295.4	32.9	77.2	34.1	365.6	241.1	59.0	8.6	19.4	43.5	140.6
Natriumsulfid	Na ₂ S	0	0	0	0	0	0	1.3	1.3	2.8	Spur	0
Natriumthiosulfat	Na ₂ S ₂ O ₃	5.7	2.9	7.1	10.6	5.6	6.0	1.3	2.3	2.0	8.6	0
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₃	—	—	—	5.6	4.1	71.1	8.6	6.5	17.1	8.3	178.0
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	4.5	2.5	6.7	2.5	38.9	92.1	8.2	8.3	17.2	1.5	165.7
Natriumchlorid	Na Cl	3.1	1.4	3.6	10.6	5.2	4.4	2.5	2.5	4.6	24.8	11.8
Natriumnitrit	Na NO ₂	—	—	—	4.7	0	0	—	0	0	6.7	3.3
Unlösliches	Na NO ₃	—	—	—	—	1.0	6.2	—	0	0	0	1.5
Natriumferrocyanid	Na ₄ Fe Cy ₆	Spur	Spur	Spur	—	0	0	Spur	Spur	Spur	0	0
Wasser etc. durch Differenz		941.3	991.6	939.3	722.0	318.5	295.2	991.0	992.8	979.4	782.2	282.8
Summa		1302.0	1133.8	1301.0	1541.7	1000.0	1000.0	1113.0	1103.0	1182.0	1481.0	1000.0

Gehalt von Aetznatronlauge n nach dem specifischen Gewicht bei 15°.

Spec. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proc. Na ₂ O	Proc. Na OH	1 cbm ent- hält Kilogramm		Spec. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proc. Na ₂ O	Proc. Na OH	1 cbm ent- hält Kilogramm	
					Na ₂ O	NaOH						Na ₂ O	NaOH
1.007	1	1.4	0.47	0.61	4	6	1.220	26	44.0	15.18	19.58	185	239
1.014	2	2.8	0.93	1.20	9	12	1.231	27	46.2	15.96	20.59	196	253
1.022	3	4.4	1.55	2.00	16	21	1.241	28	48.2	16.76	21.42	208	266
1.029	4	5.8	2.10	2.71	22	28	1.252	29	50.4	17.55	22.64	220	283
1.036	5	7.2	2.60	3.35	27	35	1.263	30	52.6	18.35	23.67	232	299
1.045	6	9.0	3.10	4.00	32	42	1.274	31	54.8	19.23	24.81	245	316
1.052	7	10.4	3.60	4.64	38	49	1.285	32	57.0	20.00	25.80	257	332
1.060	8	12.0	4.10	5.29	43	56	1.297	33	59.4	20.80	26.83	270	348
1.067	9	13.4	4.55	5.87	49	63	1.308	34	61.6	21.55	27.80	282	364
1.075	10	15.0	5.08	6.55	55	70	1.320	35	64.0	22.35	28.83	295	381
1.083	11	16.6	5.67	7.31	61	79	1.332	36	66.4	23.20	29.93	309	399
1.091	12	18.2	6.20	8.00	68	87	1.345	37	69.0	24.20	31.22	326	420
1.100	13	20.0	6.73	8.68	74	95	1.357	38	71.4	25.17	32.47	342	441
1.108	14	21.6	7.30	9.42	81	104	1.370	39	74.0	26.12	33.69	359	462
1.116	15	23.2	7.80	10.06	87	112	1.383	40	76.6	27.10	34.96	375	483
1.125	16	25.0	8.50	10.97	96	123	1.397	41	79.4	28.10	36.25	392	506
1.134	17	26.8	9.18	11.84	104	134	1.410	42	82.0	29.05	37.47	410	528
1.142	18	28.4	9.80	12.64	112	144	1.424	43	84.8	30.08	38.80	428	553
1.152	19	30.4	10.50	13.55	121	156	1.438	44	87.6	31.00	39.99	446	575
1.162	20	32.4	11.14	14.37	129	167	1.453	45	90.6	32.10	41.41	466	602
1.171	21	34.2	11.73	15.13	137	177	1.468	46	93.6	33.20	42.83	487	629
1.180	22	36.0	12.33	15.91	146	188	1.483	47	96.6	34.40	44.38	510	658
1.190	23	38.0	13.00	16.77	155	200	1.498	48	99.6	35.70	46.15	535	691
1.200	24	40.0	13.70	17.67	164	212	1.514	49	102.8	36.90	47.60	559	721
1.210	25	42.0	14.40	18.58	174	225	1.530	50	106.0	38.00	49.02	581	750

Die kaustische Lauge wird geprüft auf ihre Stärke, auf den Gesamt-
titer und auf kohlenaures Natron.

1. Die Stärke wird mit dem Densimeter oder Aräometer ermittelt, wobei man nach vorstehender Tabelle die entsprechenden Gehalte an Na_2O , resp. Na OH findet.

2. Der Gesamttiter wird durch Titiren von 10—20 ccm mit Salzsäure (S. 156) oder Schwefelsäure (S. 154 u. 155) und Anwendung von Methylorange als Indicator ermittelt. In Deutschland giebt man, wie schon erwähnt, den Gesamttiter in Procenten Na_2CO_3 , in England in Procenten Na_2O an. In Frankreich und Belgien titirt man mit „Descroizillesschwefelsäure“ (S. 383) und giebt den Gehalt in der Regel in „Divisionen (halben Cubikcentimetern) Descroizillesschwefelsäure für 20 ccm kaustische Lauge“ an.

3. Das kohlen saure Natron findet man in anderen 10—20 ccm, indem man zunächst in einem ca. 900—1000 ccm fassenden Becherglase mit etwas Wasser verdünnt (um mechanisches Festhaften von Aetznatron am Niederschlage von Bariumcarbonat möglichst zu vermeiden), sodann mit 10proc. Chlorbariumlösung ausfällt (pro je 1 g vermuthetes Natriumcarbonat genügen 30 ccm der Chlorbariumlösung), einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzusetzt, mit weiteren 500 ccm Wasser verdünnt und nun mit Salzsäure oder Schwefelsäure zurüctitirt (vgl. auch S. 390).

Zur etwaigen Bestimmung der übrigen Bestandtheile verfährt man, wie bei Analyse der Rohsodalauge (S. 359) angegeben ist.

B. Ausgesoggte Salze¹⁾.

Das aus starken Laugen ausgesoggte Salz besteht hauptsächlich aus einfach gewässertem Natriumcarbonat und wasserfreiem Sulfat, das aus schwächeren Laugen erhaltene Salz enthält beide Bestandtheile gewässert.

Zur Analyse löst man 50 g ausgesoggtes Salz zu 1 Liter Wasser.

1. Gesamttiter wird in 20 ccm wie bei kaustischer Lauge bestimmt.

2. Kochsalz. 20 ccm werden mit reiner Salpetersäure neutralisirt, am besten mit Normalsäure und mit Silberlösung titirt.

3. Schwefelsaures Natron. Man übersättigt 20 ccm schwach mit Salzsäure und fällt heiss mit heisser Chlorbariumlösung.

4. Schwefelsaures Natron aus oxydirbaren Schwefelverbindungen (schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron). Man versetzt 20 ccm mit überschüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaction und deutlicher Chlorgeruch eintritt (vgl. S. 359), fällt mit Chlorbarium und zieht von dem gefundenen schwefelsauren Baryt die sub 3. erhaltene Gewichtsmenge ab.

¹⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 152.

C. Bodensatz („bottoms“).

Man bestimmt in demselben das in Wasser Unlösliche und den Gesamttiter, event. auch das kohlen saure Natron.

1. Unlösliches. 20 g werden in Wasser aufgelöst und in einem $\frac{1}{2}$ -Literkolben abfiltrirt. Der auf dem Filter ausgewaschene Rückstand wird im Platintiegel feucht verbrannt, geglüht und gewogen.

2. Gesamttiter. Von dem auf 500 ccm verdünnten Filtrate werden 50 ccm heiss mit Phenolphthalein titirt. Da der Bodensatz 2 bis 3 Proc. Thonerde enthalten kann, so darf hier nicht Methylorange als Indicator gebraucht werden¹⁾.

3. Kohlen saures Natron wird wie bei kaustischer Soda (siehe unten) bestimmt.

D. Kalkschlamm.

Die Zusammensetzung desselben ist aus folgenden von Lunge²⁾ mitgetheilten Analysen von Davis³⁾ ersichtlich.

	A.	B.	
Löslich	Ca O	2·825	2·652
	Na O H	1·906	1·663
	Na Cl u. Na ₂ SO ₄	0·244	0·206
Unlöslich	Ca CO ₃	40·170	42·031
	Ca O	3·756	3·072
	Si O ₂	0·673	0·774
	Al ₂ O ₃	0·255	0·324
	Fe ₂ O ₃	0·048	0·708
	Mg O	0·086	0·095
	Na ₂ O	1·832	1·600
	H ₂ O	47·986	46·577
		<u>99·781</u>	<u>99·702</u>

Man untersucht den Kalkschlamm (Kalkrückstand) auf kaustisches und kohlen saures Natron, auf Aetzkalk und auf kohlen sauren Kalk nach den von deutschen Sodafabrikanten vereinbarten Methoden⁴⁾.

1. Totalnatron. Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natronverbindungen) mit Zusatz von kohlen saurem Ammon zur Trockene ein, wiederholt dies noch einmal, digerirt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrates. Das Natron

¹⁾ Vergl. Lunge, Z. angew. Ch. **1890**, 300 und das im folgenden Abschnitte „Thonerde-Verbindungen“ hierüber bei „Natriumaluminat“ Gesagte.

²⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 529.

³⁾ Vergl. allerdings die Fussnote auf S. 406.

⁴⁾ Lunge's Taschenbuch **1883**, 150.

kann ursprünglich theils als NaOH , theils als Na_2CO_3 vorhanden gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,031 g per Cubikcentimeter Normal-säure) ausgedrückt.

2. Aetzkalk. Man titirt mit Normalsalzsäure (oder Schwefelsäure) und Phenacetolin, bis das Rothwerden der gelb gewordenen Flüssigkeit einige Secunden auf sich warten lässt. Von dem Resultate muss man noch den in No. 1 gefundenen Betrag abziehen, soweit derselbe NaOH bedeutet. Man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages von No. 1 ansetzt.

3. Kohlensaurer Kalk. Man ermittelt den Gesamtkalk durch Titiren mit Säure und Methylorange oder Lackmustinctur und zieht hiervon den sub 2. gefundenen Aetzkalk ab.

E. Das Aetznatron.

Die Prüfung des Aetznatrons beschränkt sich in der Regel auf die Ermittlung der Gesamtalkalinität und des Aetznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons, einschliesslich Natriumsilicat und Natriumaluminat). Ausserdem kann man Chlornatrium, schwefelsaures Natron und Wasser bestimmen. Die sonstigen in geringer Menge sich findenden Verunreinigungen (siehe unten die Analysen von weissem und gelblichem Aetznatron) werden nur ganz ausnahmsweise und dann nach den bei Rohnsoda und Soda angegebenen Methoden bestimmt.

Im deutschen Handel wird nur das Aetznatron (nicht das kohlen-saure Natron) gerechnet, aber ausgedrückt in Procenten von Carbonat. In England wird die Gesamtalkalinität in Graden Na_2O angegeben, wobei jedoch meist ein Maximalgehalt von 2—3 Proc. Carbonat bedingt ist. In Frankreich drückt man den Gehalt des Aetznatrons (an freiem Gesamtalkali) in Divisionen Descroizilleschwefelsäure und zwar meist pro 20 g Aetznatron aus¹⁾.

1. Die Probenahme.

Bei der Probenahme des Aetznatrons muss man stets zuerst die auf seiner Oberfläche durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser (auch in dicht schliessenden Gefässen) gebildete blinde Kruste abschaben. Sodann ist noch zu beachten, dass der Inhalt einer Trommel durchaus nicht eine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Theilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel zunächst befindlichen Theile repräsentiren am besten die durchschnittliche Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der mehr im Innern befindlichen Masse, wo das Erstarren langsamer erfolgte. Hier hatten die Verunreini-

¹⁾ Vergl. S. 408.

gungen, wie namentlich Salz und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, wodurch die Zusammensetzung eine ungleichmässige wurde. Man muss deshalb bei einer richtigen Probenahme entweder aus allen diesen Theilen eine grössere Probe ziehen, oder — was viel bequemer und ebenso gut ist — man nimmt die Probe nur von rasch erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel benachbarten Theilen.

Ferner hat man bei dieser Probenahme noch zu beachten, dass man ein (zur Verhütung von Wasseranziehung selbstverständlich sehr rasches) vorheriges oberflächliches Pulvern der Probe vorzunehmen hat. Wollte man die einzelnen kleinen Stückchen statt des homogeneren groben Pulvers der Reihe nach für die Bestimmungen abwägen, so würde man Differenzen bis zu 1 Proc. des Gesamtergebnisses bei Wiederholung derselben Analysen mit neuen Mengen Substanz constatiren können.

2. Aetznatron mit wenig kohlen-saurem Natron.

20 g Aetznatron werden zu 500 ccm gelöst.

a) Gesamt-Alkalinität wird in 50 ccm (= 2 g) mit Methylorange als Indicator bestimmt.

b) Aetznatron (nutzbares Natron). 50 ccm werden in einem 900—1000 ccm fassenden Becherglase zuerst mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, dann mit 10 proc. Chlorbariumlösung (siehe dazu Bemerkung bei Bestimmung des kohlen-sauren Natrons von kaustischer Lauge) gefällt, nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser verdünnt und mit Salzsäure oder Schwefelsäure zurücktitrirt, wobei man gegen das Ende langsam Tropfen für Tropfen unter Umrühren bis zum Farbloswerden, resp. schwachen Opalesciren der Flüssigkeit zufließen lässt¹⁾.

c) Kohlen-saures Natron findet man aus der Differenz zwischen a) und b).

d) Kochsalz. 50 ccm (= 2 g Aetznatron) werden in bekannter Weise mit reiner Salpetersäure neutralisirt und titrirt.

¹⁾ Andere Methoden — ausser der bekannten Chlorbarium-Methode mit Filtration — haben Göbel (Chem. Z. 1889, 696) und Isbert u. Venator (Z. angew. Ch. 1888, 109) neuerdings empfohlen. Göbel titrirt in der 50 ccm nicht übersteigenden Flüssigkeit kalt mit Phenolphthalein bis farblos, setzt dann einen Tropfen Blau C. L. B. Poirrier (1 : 400 Wasser; bezogen von Dr. Schuchardt, Görlitz) zu und titrirt kalt weiter bis dunkelblau. Die Differenz zwischen farblos und dunkelblau entspricht der Hälfte des kohlen-sauren Natrons. Isbert und Venator titriren mit alkoholischer Rosolsäure in der Kälte bis deutlich gelb, sodann unter Erhitzen bis wieder bleibend gelb. (I = Aetznatron, II = Gesamt-alkalität.)

e) Sulfat wird in 50 ccm nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure bestimmt.

f) Wasser. Aetznatron, so wie es dem analysirenden technischen oder Handelschemiker zur Untersuchung vorgelegt wird, kann bis zu 30 Proc. Wasser enthalten. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn Proben von reclamirenden Clienten in schlecht verschlossenen Büchsen etc. eingeschickt werden.

Man kann nun nicht genau den Wassergehalt durch directes Erhitzen im Porzellantiegel bestimmen, weil man dabei einen unvermeidlichen Verlust durch den feinen Sprühregen der bei dem Glühen mit den Wasserdämpfen mechanisch mit fortgerissenen festen Substanz hat. Umgekehrt wird man beim Erhitzen von kaustischer Soda im Trockenschranke auf etwa 140° eine Gewichtszunahme in Folge Bildung von Carbonat sehr leicht, ja fast regelmässig, wenn es sich um geringen Wassergehalt handelt, constatiren.

Ich verfare deshalb wie bei der Feuchtigkeitsbestimmung des Salzes (S. 291). Etwa 5 g kaustische Soda werden auf dem genannten Sandbade in einem Erlenmeyer-Kolben von dort angegebenen Dimensionen 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Trichter muss hierbei — im Gegensatz zu dem bei den Wasserbestimmungen des Salzes beobachteten Verfahren — stets aufgesetzt bleiben, um Kohlensäure-Absorption zu verhindern. Man lässt den Kolben schliesslich sammt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück.

3. Kaustisches Sodasalz

wird genau wie No. 2 untersucht.

4. Kaustische Soda mit wenig Aetznatron.

Hier handelt es sich hauptsächlich um eine genaue Bestimmung des Aetznatrons, und theilen wir im Nachfolgenden der Abwechslung halber die Chlorbarium-Methode mit Filtration mit.

10 g Substanz wird mit 300 ccm 10 proc. Chlorbariumlösung in einem 1/2-Literkolben versetzt, mit warmem Wasser zur Marke verdünnt, verschlossen und umgeschüttelt. Nach dem klaren Absetzen werden 250 ccm (= 5 g Substanz) bei sorgfältigstem Abschluss der Luft durch ein grosses Faltenfilter rasch abfiltrirt und unter Zusatz von Methylorange mit Normalsalzsäure (S. 156) oder mit Schwefelsäure (S. 154 u. 155) titirt.

Auf genau dieselbe Weise ermittelt man in der Soda einen geringen unabsichtlichen oder absichtlichen Gehalt an wenig Aetznatron (von etwa 0,2—1 Proc.). Man darf aber dann, weil es sich um Bestimmung so ge-

ringer Mengen Aetznatron handelt, nur reinstes (event. vorher unter Zusatz von Alaun nochmals destillirtes) Wasser anwenden und muss im Uebrigen die Bestimmung mit äusserster Sorgfalt vornehmen. Die zur Färbung von 250 ccm nöthige Menge Säure wird notirt und in Abzug gebracht. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln gelingt es leicht, Gehalte von $\frac{1}{5}$ Proc. Na OH noch hinlänglich sicher zu bestimmen. (Siehe auch hierüber S. 398 unten.)

Die übrigen Bestandtheile werden wie unter No. 2 resp. bei calcinirter Soda angegeben bestimmt.

Anhang: Die kaustischen Sodasalzlaugen.

Dieselben werden hin und wieder hergestellt, um den mit der Chemie nicht vertrauten kleinen Industriellen die Sache möglichst bequem zu machen. Aus naheliegenden Gründen lohnt sich ein einigermaßen bedeutender Versand dieses flüssigen Productes namentlich auf grössere Entfernungen nicht.

Da diese Salzlaugen meist in ziemlich concentrirter Form hergestellt werden, so hat man in der Regel vor Beginn der Analyse die beim Transport ausgeschiedene Soda durch schwaches Erwärmen in einem verschlossenen Kolben wieder in Lösung zu bringen. Man kühlt alsdann auf 15° im Kolben ab und bestimmt:

a) Gesamt-Alkalinität in 50 ccm.

b) Aetznatron. 50 ccm werden mit 10 proc. Chlorbariumlösung im $\frac{1}{2}$ -Literkolben im Ueberschuss versetzt, mit heissem Wasser auf 500 ccm verdünnt und bei geschlossenem Kolben umgeschüttelt. Nach dem klaren Absetzen des Niederschlages wird bei sorgfältigem Luftabschluss durch ein grosses Faltenfilter filtrirt und $\frac{1}{4}$ Liter des Filtrates titrirt. Oder man titrirt einfacher und besser nach S. 411 ohne Filtration.

c) Kochsalz wird in 50 ccm nach Neutralisiren mit reiner Salpetersäure titrimetrisch bestimmt.

d) Sesquioxyde und Sulfat. 50 ccm werden mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, mit kohlen saurem Ammoniak neutralisirt und erwärmt. Der Niederschlag der Sesquioxyde wird abfiltrirt und im schwach angesäuerten Filtrate die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt.

Wir lassen nun hier noch Analysen¹⁾ von weissem und gelbem Aetznatron folgen.

¹⁾ Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 550 u. 554.

I. Weisses Aetznatron.

	60 grädige nach Davis	70 grädige nach Davis	nach Renner	nach Reichardt	60 grädige vom Tyne- district
Aetznatron	75·246	89·600	64·14	53·33	75·00
Kohlens. Natron	2·536	2·481	4·11	—	1·50
Chlornatrium	17·400	3·919	—	—	9·80
Schwefels. Natron	4·398	3·419	27·53	33·28	10·38
Schweflign. Natron	—	—	—	—	0·80
Schwefelnatrium	0·027	0·025	—	—	0·30
Kieselsaures Natron	0·297	0·304	—	—	0·44
Natriumaluminat	Spur	Spur	—	—	0·31
Ueberschüssiges Wasser	—	—	3·12	10·50	} 1·47
Unlösliches	—	—	1·03	1·23	
	99·904	99·748	99·93	98·34	100·00

II. Gelbliches Aetznatron.

Nach Morrison enthält dasselbe gewöhnlich etwa

Aetznatron	70,0 %
Kohlensaures Natron	5,0 -
Chlornatrium	7,0 -
Schwefelsaures Natron	2,0 -
Wasser	15,8 -
Unlösliches	0,2 -

100,0 %.

Hinsichtlich Prüfung von Natrium hydricum puriss. e Natrio, Natrium hydric. alcoh. dep. und Natrium hydric. depur. müssen wir auf die bekannte „Prüfung der chem. Reagentien“ von Krauch, sowie auch auf das in diesem Bande der Untersuchungsmethoden“ S. 209 bei Kalium hydric. Gesagte verweisen.

V. Thonerde-Verbindungen.

Zu berücksichtigen sind hier: Natriumaluminat, Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat, Kali- und Ammoniak-Alaun.

Das Natriumaluminat wurde früher hauptsächlich durch Glühen von Fluoraluminiumnatrium mit Calciumcarbonat dargestellt.



Durch Lösen in Wasser wurde vom unlöslichen Fluorcalcium getrennt und in die Lösung, falls man auf Aluminiumsulfat etc. verarbeiten wollte, die bei diesem Glühprocesse entweichende Kohlensäure eingeleitet, wodurch Thonerdehydrat sich ausscheidet, das alsdann in der genau theoretischen Menge Kammer Säure gelöst wird. Die klare Lösung von Aluminiumsulfat, welche möglichst säurefrei sein und auch andererseits keinen Ueberschuss von Thonerde enthalten soll (welche sich sonst in Form basischen Salzes beim Eindampfen ausscheidet), wird concentrirt und erstarren gelassen. In der Regel wird aber jetzt das Aluminiumsulfat durch Aufschliessen von (möglichst eisen- und kalkfreiem) geschlämmtem Kaolin mit 50 grädiger Schwefelsäure gewonnen.

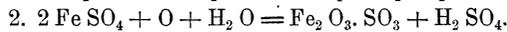
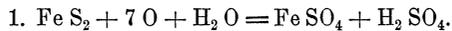
Das Thonerde-Natron stellt man gegenwärtig meist aus Bauxit dar, welches Mineral etwa 50—60 Proc. Thonerde, 10—25 Proc. Eisenoxyd und neben geringen Mengen von Gangart 10—30 Proc. Wasser enthält. Man glüht das feingemahlene Mineral mit Soda. Ist der Bauxit uranhaltig, so entsteht beim Auslaugen der Schmelze eine gelb gefärbte Lösung, die nach dem Einleiten der Kohlensäure behufs Ausscheidung des Thonerdehydrates und nach dem Abfiltriren und Krystallisiren der Flüssigkeit gelbliche und deshalb unverkäufliche Krystalsoda geben würde. Man setzt deshalb der Schmelzmischung bei Gegenwart von Uran etwa 1 Proc. Holzkohlenpulver hinzu, wodurch farbloses Uranoxydul gebildet wird. Man gewinnt das Thonerde-Natron aus der wässerigen Lösung der Bauxit-Schmelze durch Eindampfen. Gewöhnliche Verunreinigungen des festen Natriumaluminates sind Salz und Sulfat, grünliche Färbung weist auf einen sehr geringen Gehalt an Vanadium hin. Auch Chrom enthält nach Marchal und Wiernik¹⁾ zuweilen der Bauxit, namentlich der irländische.

Das Aluminiumacetat findet sich zwar auch in Pulverform im

¹⁾ Z. angew. Ch. 1891, 512. Die genannten Chemiker gaben einen sicheren Nachweis des Chroms im Aluminiumsulfat an, welcher weiter unten erwähnt ist.

Handel, wird aber gewöhnlich in den Druckereien, für welche es eine sehr wichtige Beize bildet, erst hergestellt und zwar das feinere Präparat durch Fällen von Aluminiumsulfatlösung mit Ammoniak und Auflösen des gefällten Thonerdehydrates in Essigsäure, während das gewöhnlichere Präparat durch Doppelzersetzung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun mit Bleiacetat gewonnen wird.

Der Kali-Alaun und der Ammoniak-Alaun haben, ersterer durch das Aluminiumsulfat, letzterer durch die billigen Stassfurter Kalisalze, sehr an technischer Bedeutung verloren. Man gewinnt den gewöhnlichen, in Octaëdern krystallisirenden Alaun aus Aluminiumsulfatlösung, die mit einem Kaliumsalz (Kaliumsulfat oder Chlorkalium) versetzt wurde. Dabei kann das Aluminiumsulfat direct aus Thon (siehe oben) oder indirect aus dem durch oben erwähntes Glühen des Kryoliths mit Calciumcarbonat, resp. des Bauxits mit Soda erhaltenen Thonerde-Natron oder endlich auf etwas umständlichem Wege aus dem Alaunschiefer und der Alaunerde (d. h. aus schwefelkies- und schwefelhaltigen Thonerdesilicaten) gewonnen werden. Man lässt auf den Alaunwerken die Alaunerze in Haufen geschichtet, durch welche Luftkanäle gezogen sind, monate- und selbst jahrelang verwittern, wobei man zeitweise umschaufelt, um zu starke Erhitzung zu vermeiden. Bei dem langsam vor sich gehenden Verwitterungsprocesse bildet sich aus doppelter Quelle freie Schwefelsäure:



Diese freie Schwefelsäure zersetzt das Aluminiumsilicat unter Bildung von Aluminiumsulfat. Zuweilen, wenn das Erz zu hart ist, um durch Verwitterung allein zersetzt zu werden, lässt man dieser Operation ein Rösten vorangehen, oder man leitet die bei verschiedenen Röstprocessen abfallenden Röstgase, mit feuchter Luft gemengt, in bis 200 m lange Kanäle in alten Alaunschieferhalden. In beiden Fällen wirkt die schweflige Säure zersetzend auf den Schiefer unter Bildung von Aluminiumsulfat und Aluminiumsulfid, welches beim Verwittern in ersteres übergeht.

In terrassenförmigen Kästen werden die gerösteten und verwitterten Alaunerze ausgelaugt (etwa bis zu 1,16 spec. Gewicht), worauf man die Lauge bei geringem Eisengehalte direct verdampft, bis sie ein spec. Gewicht von etwa 1,40 erreicht hat, und alsdann in den Schlammkästen vom „Vitriolschmand“ (dem ausgeschiedenen basischen Ferrisulfat) durch Klären befreit. Bei grösserem Eisengehalte führt man dasselbe durch Zusatz von metallischem Eisen in Oxydul über und lässt dieses als Eisenvitriol aus der eingedampften Aluminiumsulfatlauge und vor dem Zusatz des Kalisalzes auskrystallisiren. Die Alaunwerke sind also meistens auch Vitriolwerke, da das Eisen in der Regel in grösserer Menge in den Laugen vorhanden ist.

Die „Gut-“ oder „Garlauge“ wird nun in den Präcipitirkästen („Schüttelkästen“) mit dem Kali-, resp. Ammonsalze gefällt (das „Mehlmachen“). Der ausgefällte Alaun wird in Centrifugen durch Decken ausgewaschen und hierauf das Mehl durch Umkrystallisiren in den Krystallisirfässern in grössere Krystalle gebracht. Nach etwa 8 Tagen stürzt man die mit Krystallen („Wachskrystalle“, „raffinirter Alaun“) ganz angefüllten Fässer um, wodurch die in der Mitte des Fasses noch befindliche Lauge abfließt.

Der „cubische“ („römische“) Alaun wurde früher durch Auslaugen des zuvor gebrannten und dann an der Luft verwitterten Alaunsteines (eines basischen Kali-Thonerde-Sulfates) bei mässiger Wärme und durch vorsichtiges Abdunsten erhalten. Bei diesem Auslaugeprocesses kommt der Alaun in Berührung mit überschüssiger Thonerde des Gesteines, welche letztere die cubische Krystallform veranlasst. Man kann deshalb auch octaëdrischen Alaun in cubischen verwandeln, wenn man ersteren bei Blutwärme mit Thonerdehydrat digerirt (ebenso, wenn man so viel Potasche zur wässerigen Alaunlösung setzt, dass der entstandene Niederschlag sich wieder löst). Der römische Alaun ist durch Eisenoxydgehalt meist röthlich gefärbt, welche Färbung man auch künstlich durch Ziegelmehl nachahmt. Wird die Lösung des römischen Alaunes auf 100° erhitzt, so scheidet sich ein basisches Kalium-Aluminiumsulfat (*alum aluminé*) aus. Neutralisirt man die Lösung des gewöhnlichen octaëdrischen Kali-alaunes mit Ammoniak, Soda, Potasche oder Thonerdehydrat, so erhält man den schwierig, in harten Krusten krystallisirenden „neutralen Alaun“. Durch starkes Erhitzen des gewöhnlichen Alaunes erhält man den gebrannten Alaun, welcher sich, da er in Folge theilweiser Abgabe von Schwefelsäure eine basische Aluminiumverbindung ist, schwerer als ersterer in Wasser löst und eine weisse, schwammige, an der Zunge klebende, noch sauer reagirende Masse vorstellt. „Gemischter Alaun“, enthaltend wechselnde Mengen von Kali- und Ammoniakalaun, findet sich häufig im Handel.

Der gewöhnliche Kali-Alaun löst sich in etwa 10 Th. Wasser, ist unlöslich in Weingeist. Der Ammoniakalaun ist etwas löslicher in Wasser als der Kali-Alaun, dagegen besitzt der Natronalaun eine weit grössere Löslichkeit, wesshalb er technisch nicht hergestellt wird.

1. Natriumaluminat.

Dasselbe kann ausser seinen wesentlichen Bestandtheilen hauptsächlich noch enthalten: in Wasser Unlösliches, Kieselsäure und Spuren von Eisen.

a) Die Bestimmung von Natron (Na_2O) und Thonerde. Dieselbe erfolgt im Betriebe stets titrimetrisch nach der Methode von Lunge¹⁾.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 227 und 1890, 293.

Zum besseren Verständniss derselben sei Folgendes vorausgeschickt. Wenn eine heisse Lösung von Natriumaluminat oder von thonerdehaltiger kaustischer Soda (wie sie beispielsweise im Bodensatz — „bottoms“ — der Schmelzkessel vorkommt, vgl. S. 409) unter Zusatz von Lackmus, oder besser von Phenolphthalein mit Säure titirt wird, so tritt die Endreaction ein, sobald alles Alkali mit Säure gesättigt ist und die Thonerde anfängt, auszufallen. Wird aber Methylorange (oder weniger gut Cochenille) als Indicator benutzt, so tritt die Endreaction erst ein, nachdem die ursprünglich niederfallende Thonerde wieder in Lösung gegangen ist und die der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ entsprechende Verbindung gebildet hat¹⁾. (Vgl. S. 118 u. 122.) Wie an der eben citirten Stelle dieses Bandes betont ist, findet die Umsetzung des in der Flüssigkeit suspendirten oder colloidal gelösten Thonerdehydrates in der Kälte nur äusserst langsam und unsicher, dagegen nach Lunge (l. c.) bei Blutwärme genügend rasch und sicher Statt.

Man löst 20 g Natriumaluminat zu 1000 ccm auf und titirt 10 ccm (= 0,200 g Substanz) ganz heiss (wobei der Einfluss etwa vorhandener sehr geringer Mengen Kohlensäure völlig verschwindend klein wird) nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung. Nachdem man die verbrauchten Cubikcentimeter Säure abgelesen, setzt man zu derselben Flüssigkeit einen Tropfen Methylorange (ja nicht zu viel!) und titirt mit derselben Salzsäure weiter, wobei meist die Temperatur von selbst durch den Zufluss der kalten Säure auf 30 bis 37° sinken wird; nöthigenfalls kühlt man auch etwas ab oder lässt umgekehrt das Glas an einem warmen Orte stehen. Man titirt weiter bis zur bleibenden Röthung des Methylorange, woraus man durch Differenz die Thonerde findet.

Beispiel. 10 ccm unserer Thonerde-Natronlösung (also entsprechend 0,200 g Substanz) haben bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins 8,5 ccm und bis zur bleibenden Röthung des Methylorange insgesamt 23,85 ccm $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure gebraucht. Es entfallen also $23,85 - 8,50 = 15,35$ ccm auf die Thonerde. Durch einfache Rechnung findet man, dass 1 ccm der $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure gleich ist 0,0062 g Na_2O und 0,0034 g Al_2O_3 . Da die genannten Cubikcentimeter Säure für 0,200 g Substanz verbraucht wurden, so hat man die eben erwähnten Factoren mit 500 zu multipliciren, um die directen Berechnungsfactoren für Proc. Na_2O und Al_2O_3 zu erhalten. Es sind dies also die Zahlen 3,1 für Proc. Na_2O und 1,7 für Proc. Al_2O_3 . In unserem Beispiele waren demnach vorhanden: $8,5 \times 3,1 = 26,35$ Proc. Na_2O und $15,35 \times 1,7 = 26,09$ Proc. Al_2O_3 .

¹⁾ Bekanntlich behaupten Cross und Bevan (J. Soc. Ind. 1889, 253 etc.) mit seltener Hartnäckigkeit, dass in diesem Falle die Endreaction vielmehr bei vollzogener Bildung der Verbindung $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$ eintrete, was Lunge (Z. angew. Ch. 1890, 299) mit absoluter Sicherheit als irrige Ansicht widerlegt hat.

b) Den unlöslichen Rückstand bestimmt man mit etwa 10 oder 20 g genau wie das Unlösliche der Soda (S. 388). Um ein Reißen der Filter durch die kaustische Flüssigkeit zu vermeiden, benutzt man zweckmässig das gehärtete Filtrirpapier von Schleicher und Schüll in Düren.

c) Die Kieselsäure, deren Menge in der Regel unter 0,5 Proc. betragen wird und deshalb vernachlässigt werden kann, wird in bekannter Weise bestimmt. Bayer¹⁾ macht darauf aufmerksam, dass die Kieselsäure kein Neutralisationsvermögen für Säure besitzt, das durch Methylorange anzeigbar wäre. Denn titirt man eine verdünnte Wasserglaslösung mit Normalsäure einmal mittelst Methylorange, das andere Mal mittelst Phenolphthaleïn als Indicator, so bekommt man fast genau dieselben Zahlen. (Mit Phenolphthaleïn ein klein wenig weniger, wenn das Wasserglas thonerdehaltig ist.) Eine Natriumaluminatlösung kann überhaupt nur wenige Zehntelprocente Kieselsäure gelöst enthalten, wie umgekehrt auch eine Wasserglaslösung nicht im Stande ist, mehr als Spuren von Thonerde aufzunehmen.

d) Auf Spuren von Eisen prüft man in bekannter Weise.

2. Aluminiumsulfat²⁾.

A. Qualitative Prüfungen. Man prüft auf Kupfer, Blei, Zink, Kalk und Alkalien, wie bei Aluminiumacetat (S. 421) angegeben ist. Auf Eisen wird mit Galläpfeltinctur geprüft, wobei reinere Präparate höchstens eine blauviolette Färbung (keine schwarzblaue Fällung) geben sollen (siehe auch S. 422 die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Eisen). Chrom findet sich in mancher käuflichen schwefelsauren Thonerde, besonders solcher aus irländischem Bauxit (vgl. S. 415). Zu seinem Nachweis genügt es nach Marchal und Wiernik³⁾, die zu untersuchende Lösung mit einer geringen Menge frisch gefällten Mangansuperoxydes (welches für diesen Zweck am besten durch Wechselsersetzung von Mangansulfat mit Kaliumpermanganat in molecularem Verhältniss dargestellt werden kann) zu erwärmen, damit, wenn Chrom auch nur in geringsten Mengen vorhanden ist, die filtrirte Lösung deutlich gelb erscheint und durch Wasserstoffsuperoxyd vorübergehend blau wird.

Für die Verwendung des Aluminiumsulfates in der Färberei und Papierfabrikation ist ein Gehalt an freier Schwefelsäure schädlich. Zum

¹⁾ Chem. Z. 1890, 736.

²⁾ Die im Folgenden bei „Aluminiumsulfat“, Aluminiumacetat“, „Kali- und Ammoniak-Alaun“ angegebenen Prüfungen lehnen sich — sofern nicht andere Quellen citirt sind — an den Artikel von Rasenack in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ (1887, S. 9 u. ff.).

³⁾ Z. angew. Ch. 1891, 512.

qualitativen Nachweis derselben¹⁾ genügt es, das getrocknete und fein zerriebene Präparat mit dem 10fachen Gewicht absoluten Alkohols zu behandeln. Die hierdurch ausgezogene freie Säure giebt sich durch starke Röthung von blauem Lackmuspapier zu erkennen. Für die quantitative Bestimmung der freien Säure ist das directe Extrahiren des Thonerdesulfates mit Alkohol (ohne vorheriges Auflösen in Wasser) nicht zulässig, weil man stets einen Verlust an freier Säure erleidet²⁾.

B. Quantitative Bestimmungen. Hiervon ist die wichtigste die Bestimmung der freien Säure, welche man nach Beilstein und Grosset³⁾ wie folgt ausführt. Man löst 1 g Aluminiumsulfat — bei säurearmen Präparaten oder in Fällen, in denen eine grössere Genauigkeit verlangt wird, nimmt man mehr, etwa 2 g — in 5 ccm Wasser, giesst 5 ccm einer kalt gesättigten, neutralen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzu, lässt $\frac{1}{4}$ Stunde lang unter häufigem Umrühren stehen und fällt dann mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. Man filtrirt, wäscht mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und titrirt den in Wasser gelösten Rückstand mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge unter Zusatz von Lackmus. Die Methode beruht darauf, dass man alle neutrale schwefelsaure Thonerde als Ammoniakalaun niederschlägt. Die gesammte freie Schwefelsäure bleibt in Lösung. Durch den Alkohol wird der Rest an Alaun ausgefällt und auch das schwefelsaure Ammoniak. Im Alkohol gelöst bleibt nur etwas schwefelsaures Ammoniak.

Diese Methode ist die genaueste, welche für den in Rede stehenden Zweck bekannt ist, und theilen die Verfasser folgende Beleganalysen mit:

Freie Schwefelsäure H_2SO_4 Proc.	
Gefunden	Berechnet
1,36	1,27
1,42	1,47
1,72	1,72
1,86	1,96
3,68	3,92
5,50	5,89.

¹⁾ Vergl. auch Egger (Z. anal. Ch. 1888, 725) „über die Anwendbarkeit der Pettenkofer'schen Gallensäure-Reaction zum Nachweis freier Schwefelsäure in Aluminiumsulfat und Alaun“ und die Methode von Jorissen, modificirt von Hager (Pharm. Centr. 1886, 440) mittelst Essigsäure und Gurjunbalsam (blaue Färbung).

²⁾ Vergl. Brentel, Jahresber. der chem. Technologie für 1887, 581, und Beilstein u. Grosset in ihrer weiter unten citirten Abhandlung.

³⁾ Mélanges physiques et chimiques tirés du bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg 13, 41; Z. anal. Ch. 1890, 77. In dieser Abhandlung findet sich eine eingehende Kritik aller sonstiger zu demselben Zwecke vorgeschlagenen Methoden.

Die reineren Präparate sollen nicht mehr als 0,5 Proc. Alkalirückstand (Bestimmung siehe unter „Aluminiumacetat“) geben.

Ueber die Bestimmung der Thonerde nach M. Kretzschmar siehe unter 4. „Alaun“.

Chemisch rein hat Aluminiumsulfat die Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ und ist löslich in 2 Th. Wasser, während das rohe Präparat des Handels sich in 2—3 Th. Wasser löst.

3. Aluminiumacetat.

Ueber seine Herstellung vgl. S. 415 unten.

A. Qualitative Prüfungen.

- a) Eisen } siehe bei „Alaun“.
 b) Kupfer }
- c) Blei. Man fällt die Lösung mit Schwefelsäure, filtrirt ab, löst den ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Natronlauge und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff.
- d) Kalk. Mit Ammoniak gefällt und im Filtrate mit Ammoniumoxalat.
- e) Sulfate. Eine geringe Trübung (überschüssigen Alaun anzeigend) ist nicht zu beanstanden.
- f) Chlormetalle. Eine schwache Trübung mit Silberlösung gestattet. Ein grösserer Niederschlag deutet auf Chlorzink, Chlorammonium oder Chlornatrium.
- g) Zink. Man scheidet mit verdünnter Schwefelsäure zunächst etwa vorhandenes Blei ab, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Niederschlages, filtrirt von etwa abgeschiedenem Eisenoxydhydrat ab und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff.
- h) Kali- und Natronsalze (siehe im direct Nachfolgenden).

B. Quantitative Prüfungen beschränken sich auf den Gehalt an Kali- und Natronsalzen. Man fällt mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, verdampft das Filtrat, verjagt im Rückstande die flüchtigen Ammoniaksalze und wägt den erhaltenen fixen Rückstand.

4. Kali- und Ammoniak-Alaun.

A. Qualitative Prüfungen.

a) Ammoniak (bei Prüfung von Kalialaun, resp. von „gemischtem Alaun“, siehe S. 417). Man versetzt mit gelöschtem Kalk und erwärmt schwach. (Bräunung von Curcumapapier, Ammoniakgeruch.)

b) Natronsalze (insbesondere Natriumsulfat). Leichtere Löslichkeit in Wasser (Kalialaun löst sich in 10 Th., Natronalaun schon in 2 Th. Wasser). Um geringe Mengen Natron nachzuweisen, macht man die Alaun-

lösung mit Kalilauge schwach alkalisch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Kaliumantimoniat (weisse Fällung).

c) Freie Säure (vgl. auch S. 420). Man versetzt mit einigen Tropfen Blauholzinctur (S. 138 dieses Bandes). Neutrale Thonerdesalze geben eine tiefviolette Färbung, bei Gegenwart von freier Säure nimmt man einen schwach bräunlich-gelben Farbenton wahr.

d) Eisen (als Oxyd oder Oxydul vorhanden). Prüfung mit gelbem, resp. rothem Blutlaugensalz. (Siehe auch unter „B. Quantitative Bestimmungen“, die colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen.)

e) Kupfer. Man versetzt die Alaunlösung mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt: blaue Färbung. Diese blaue Färbung, mit Salzsäure schwach sauer gemacht, giebt mit Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag. Oder man stellt eine blanke Stricknadel in eine concentrirte Lösung des Alauns (rother Ueberzug derselben).

f) Blei. Man versetzt die Alaunlösung mit überschüssigem Ammoniak-filtrirt vom etwa ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ab, versetzt die Flüssigkeit, falls sie blau ist, mit reinem Cyankalium, bis sie farblos wird und leitet Schwefelwasserstoff ein.

B. Quantitative Prüfungen.

a) Freie Säure (vgl. auch S. 420). Zur Lösung von 10 g Alaun in Wasser giebt man 0,5 ccm Blauholzinctur (S. 138), erwärmt auf 50° und lässt tropfenweise N.-Natron zufließen, bis die bräunlich-gelbe Farbe der Flüssigkeit deutlich und constant violett geworden ist. Ist eine nennenswerthe Menge von Eisen vorhanden, so muss dasselbe, da es für sich mit Blauholzinctur eine dunkle Lösung giebt, durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung (bis die Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt) abgeschieden und der abgesetzte Niederschlag durch Filtration entfernt werden.

b) Eisen. Handelt es sich um die Bestimmung einigermaassen grösserer Mengen, so werden 10 g Alaun in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure gelöst, worauf man die event. mit Wasser verdünnte Lösung reducirt und mit Chamäleonlösung (S. 388) titrirt.

Im Alaun und Aluminiumsulfat kommen häufig nur sehr geringe Spuren von Eisen (0,001 Proc.) vor. Zur Bestimmung dieser äusserst geringen Mengen hat Tatlock¹⁾ eine colorimetrische Bestimmung mittelst Rhodan ammoniums angegeben, indem er zur wesentlichen Verschärfung der an und für sich schon so empfindlichen Reaction die Rothfärbung durch Ausschütteln in eine ätherische Lösung überführt.

Man bereitet sich zunächst eine Lösung von bekanntem Eisenoxyd-

¹⁾ Journal of the society of chemical industry **6**, 276 u. 352; Z. anal. Ch. **1889**, 700.

gehalt durch Auflösen von 8,606 g Eisenalaun in 1000 ccm Wasser. Eine Lösung von dieser Concentration, im Liter 1 g Eisen enthaltend, bleibt Wochen lang klar, eine verdünntere dagegen nicht. Zu den Vergleichszwecken muss man sich daher in jedem Fall 1 ccm der obigen Lösung auf 100 ccm verdünnen.

In eine Proberöhre von etwa 30 ccm Inhalt, welche die Marken $7\frac{1}{2}$, 10 und 20 ccm trägt, bringt man weiter 1 g der zu untersuchenden, feingepulverten Substanz, fügt 1 ccm eisenfreie Normal-Schwefelsäure zu, füllt bis zur untersten Marke mit Wasser auf und löst die Substanz unter gelindem Erwärmen. Nach dem Abkühlen giebt man 0,200 g eisenfreies Schwefelcyanammonium und wieder Wasser zu, so dass das Gesamtvolumen nunmehr 10 ccm beträgt.

In eine zweite, ähnliche Proberöhre bringt man 1 ccm der verdünnten Eisenoxydlösung und setzt genau dieselbe Menge Schwefelsäure, Schwefelcyanammonium und Wasser zu wie zuvor.

Man füllt nun beide Proberöhren bis zur Marke 20 ccm mit Aether auf, verstopft, schüttelt tüchtig um, vergleicht die Intensität der Färbung und macht eventuell weitere Versuche mit grösseren oder kleineren Mengen der Eisenoxydlösung.

Soll die Genauigkeit sehr gesteigert werden, so trennt man zum Zweck des Vergleichs den Aether von der Flüssigkeit und schüttelt mit einem zweiten, in beiden Fällen gleichen Volumen Aether aus.

Bei Ausführung der Operationen ist directes Sonnenlicht zu meiden; ferner sind Oxydationsmittel, vor Allem Wasserstoffsuperoxyd, zu umgehen. In letzterer Hinsicht hat der Verfasser gefunden, dass bei der geschilderten Art der Ausführung, unter Anwendung von 0,001 g Eisen in Form von Eisenoxydul, sich die Oxydation ohne weiteres Hilfsmittel vollzieht.

c) Bestimmung der Thonerde im Betriebe.

a) Gewichtsanalyse. Nach M. Kretzschmar¹⁾ verfährt man wie folgt. Man löst 10 g des zu prüfenden Alaunes in Wasser, füllt zu 500 ccm auf, versetzt 50 ccm dieser Lösung (= 1 g Substanz) mit phosphorsaurem Natron im Ueberschusse und etwas essigsäurem Natron und löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure. Man erhitzt zum Sieden, setzt eine concentrirte Lösung von Natriumthiosulfat in grossem Ueberschusse hinzu und kocht, bis der Niederschlag nach dem Herunternehmen vom Drahtnetz sich sofort klar absetzt; ein längeres Kochen ist zu vermeiden. Man filtrirt, wäscht heiss aus, trocknet, glüht, zuletzt bei gutem Luftzutritt. Das Gewicht des Aluminiumphosphats mit 0,4204 multiplicirt, ergiebt die Thonerde. Der Zusatz des Natriumthiosulfats hat nicht den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reduciren, sondern den, einen Niederschlag zu

¹⁾ Chem. Z. 1890, 1223.

erhalten, der sich gut filtriren und auswaschen lässt. Der Wägungsfehler wird durch den niedrigen Factor sehr heruntergedrückt, die Bestimmung ist sehr genau.

β) Maassanalytische Bestimmung. Wenn die Bestimmung der Thonerde in technischen Thonerdesalzen auch durchaus keine Schwierigkeiten bietet, so ist sie doch immerhin ziemlich zeitraubend, und es ist sehr erwünscht, das zeitraubende Abfiltriren und Wägen der resultirenden Thonerdeniederschläge durch maassanalytische Bestimmung zu ersetzen. — Wird eine Thonerdelösung in eine essigsäure verwandelt und die Thonerde durch überschüssigen Zusatz von Natriumphosphat gefällt, so kann man die überschüssige Phosphorsäure, die nicht an Thonerde gebunden ist, unbekümmert um den Niederschlag durch Titiren mit Uran bestimmen, resp. aus der Differenz der angewandten und der noch in Lösung befindlichen Phosphorsäure die Thonerde berechnen. Diese Methode wird aus den verschiedensten Gründen wohl kaum noch in der Technik angewandt. Zunächst tritt die Ferrocyanuranreaction gewöhnlich hierbei etwas früher ein, als sämtliche Phosphorsäure gefällt ist, die Resultate werden daher unsicher. Die Bestimmung erfordert eine grössere Anzahl Urantitrirungen, wodurch die Arbeitersparniss fast illusorisch wird; der Thonerdeniederschlag ist in Ammonsalzen nicht unmerklich löslich.

Man erhält jedoch nach M. Kretzschmar (l. c.) sehr zufriedenstellende Resultate durch Einhaltung folgender Bedingungen: Vermeidung jeder Ammonverbindung in der zu titirenden Flüssigkeit, Zusatz des Natriumphosphates sofort im Ueberschuss und in der Kälte, genaue Titerstellung nach einem analysirten Thonerdesalz. Die sehr bequeme Stellung des Titors der Uranlösung nach einem Calciumphosphat (eisenfreiem Superphosphat) ist bei dieser Methode ganz zu verwerfen.

Die Darstellung der Uranlösung geschieht in gewöhnlicher Weise durch Auflösen von Uranacetat (nicht Nitrat), 175 g pro 5 l. Man stellt den Titer nach Natriumammonphosphat, von dessen absoluter Reinheit man sich vorher durch quantitative Analyse überzeugt hat (14,718 g Phosphorsalz zu 1 l), und verdünnt die Uranlösung so, dass 1 ccm ungefähr 0,004 g P_2O_5 entspricht.

10 g eines eisenfreien reinen Kalialauns werden in Wasser gelöst, die Lösung durch Natriumacetat und etwas Essigsäure in eine essigsäure verwandelt und zu 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Lösung werden mit 10 ccm der üblichen Natriumacetatlösung und mit Natronphosphatlösung (Na_2HPO_4), deren Gehalt durch die titrirte Uranlösung vorher festgestellt wurde, im Ueberschusse versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit Uran titirt. (Man titirt die überschüssige Phosphorsäure so oft, dass man zuletzt nur noch wenige Zehntel-ccm zur Erreichung des Endpunktes zuzusetzen hat.) Die Anzahl der verbrauchten ccm wird vorläufig notirt. Da selbst die

kleinsten und gut ausgebildeten Krystalle des Alaunes includirtes Wasser enthalten, so ist eine gewichtsanalytische Thonerdebestimmung im Alaun nöthig. Dieselbe wird in oben angegebener Weise ausgeführt.

Berechnet man nun einerseits den Thonerdegehalt nach der Gewichtsanalyse und den nach dem Vorhergehenden durch Maassanalyse gefundenen, so dürfen die Resultate nicht über 0,15 Proc. differiren. Man erreicht dies immer, wenn man bei der Titerstellung des Urans mit Natriumammonphosphat dieselben Volumenverhältnisse (60—70 ccm Flüssigkeit) einhält, wie bei der Titirung des Alaunes. Als maassgebende Zahl für den Titer des Urans nimmt man nun die durch die gewichtsanalytische Thonerdebestimmung gefundene Thonerdemenge an, und corrigirt dem entsprechend den Urantiter.

Um bei der Anwendung der Methode die Urantitirung zu vereinfachen, d. h. die lästigen wiederholten Titirungen zu vermeiden, titirt man einfach das zu untersuchende technische Thonerdesalz unter Zusatz von sehr wenig Methylorange bis zum Verschwinden des Rosa, sobald ein solches überhaupt eintritt, mit Kalilauge, setzt dann Phenolphtaleïn hinzu und titirt bis zum Eintritt der violetten Färbung. Rechnet man den Kalititer ein für allemal auf Thonerde um, so erfährt man den ungefähren Gehalt an Thonerde, indem man die für die Titirung mit Methylorange (Säurebestimmung) verbrauchte Anzahl von ccm von der gesammten gebrauchten Kalimenge abzieht. Man weiss daher bis auf ca. 2 ccm genau, wie viel man ccm Uran bei der Phosphorsäuretitirung zuzusetzen hat, und braucht somit bei einiger Uebung nur eine Titirung auszuführen. Da eine Säurebestimmung bei den meisten Thonerdesalzen so wie so auszuführen ist, so bedeutet diese vorbereitende Thonerdebestimmung kaum eine grössere Arbeit; man titirt einfach weiter.

Für die Praxis ergeben sich durch die Umstände geboten nur wenige und geringe Abweichungen. Die Lösung des Ammonalaunes wird durch Erhitzen mit wenigen Stückchen Natronhydrat vom Ammon bis auf einen geringen unschädlichen Rest befreit etc. — Nehmen wir als Beispiel eine sehr unreine, also eisenhaltige schwefelsaure Thonerde. 5 g derselben werden zu 0,5 l gelöst, in 50 ccm die Säure mit Kalilauge und Methylorange und durch weiteres Titiren unter Anwendung von Phenolphtaleïn die ungefähre Thonerdemenge ermittelt. Andere 50 ccm werden mit einigen Tropfen Bromsalzsäure gekocht. Man verwandelt nach dem Erkalten die Lösung in eine essigsäure, setzt Natriumphosphatlösung zu und bestimmt, da man nach oben den ungefähren Thonerdegehalt kennt, die Thonerde durch eine einzige Titirung. Der Eisengehalt wird durch Behandlung weiterer 50 ccm mit Zink und verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat ermittelt (S. 422) und, wenn eine Bestimmung des Eisenoxyduls geboten erscheint, dasselbe in 50 ccm der ursprünglichen Lösung mit Kalium-

permanganat titrirt. Die äquivalente Menge Thonerde des gefundenen Eisenoxyds von der durch die Urantitrirung gefundenen Thonerde abgezogen, ergibt den Gehalt an Thonerde. Lösungen von Thonerdesulfit verwandelt man vortheilhaft durch etwas Brom unter den bekannten Vorichtsmaassregeln in Sulfatlösungen.

Es sei hier anhangsweise noch eine von Heidenhain¹⁾ vorgeschlagene Bestimmung der Gesamttacidität in Thonerdesalzen erwähnt. Genannter Chemiker fand, dass die Thonerde bei Gegenwart von viel Tartrat, in relativ kalten Lösungen und bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator nahezu indifferent ist. Seine Methode ist folgende: Das Thonerdesalz wird in Wasser gelöst, dann auf 1 Th. Al_2O_3 die 100 bis 200fache Menge Kaliumnatriumtartrat und nach Zusatz von etwas Phenolphthaleïnlösung so viel einer titrirten Lauge hinzugefügt, dass noch ein Theil der Säure ungesättigt bleibt. Dann wird gekocht, um etwa vorhandene Kohlensäure zu entfernen, gekühlt und die Titration zu Ende geführt. Der Umschlag ist nicht ganz scharf, jedoch genügend deutlich, um keine grössere Unsicherheit als über 1—2 Zehntelprocent des verbrauchten Volumens der Lauge zuzulassen.

¹⁾ Pharm. Rundschau 1890, 189 (nach Chem. Z. Rep.).

VI. Chlorkalk.

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines über neuere Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor¹⁾.

Selbstverständlich kann es sich nicht im Entferntesten darum handeln, die zahllosen, über diesen technisch so unendlich wichtigen Gegenstand veröffentlichten Patente und Abhandlungen hier zu besprechen oder auch nur zu citiren. Es sei dieserhalb auf die zehn letzten Jahrgänge von Wagner-Fischer's Jahresbericht oder von Biedermann's „Technisch-chemischem Jahrbuch“, sowie speciell auf die kleine Monographie von Kosmann „die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium“ (Berlin 1891. L. Simion) und auf die ebenfalls eine allgemeine Uebersicht gewährende Abhandlung von Eschelmann in Chem. Ind. 12, 2 verwiesen. Hier seien nur einige wenige technisch wichtige Verfahren kurz beschrieben.

1. Zur Gewinnung von trockenem Chlorwasserstoff (und Chlor) aus flüssiger Salzsäure lässt die Chemische Fabrik „Rhenania“ zu Stolberg bei Aachen nach einem ihr patentirten Verfahren²⁾ 550 kg Schwefelsäure von 60° Bé. mit 100 kg flüssiger Salzsäure von 20° Bé. durch 10 Cylinder (aus Blei mit Ausfüllung mit Ziegelsteinen) von 1,4 m Höhe und 0,75 m Durchmesser fließen. In den ersten Apparaten ist die Gasentwicklung eine lebhaftere, während in die darauf folgenden Luft eingeblasen wird. Die Salzsäure wird soweit abgetrieben, dass die abfließende, auf 55° Bé. verdünnte Schwefelsäure nur 0,04 Proc. H Cl. enthält. Die so von Chlorwasserstoff befreite Schwefelsäure kann in bleiernen Apparaten eingedampft und von Neuem benutzt werden. Dieses Verfahren wurde nach Hasenclever neuerdings in England, Frankreich und Belgien eingeführt.

¹⁾ Aus leicht begrifflicher Rücksicht auf seine Stellung musste sich Verf. im vorliegenden Abschnitte strenge auf Literatur-Citate beschränken.

²⁾ D. R. P. 48280; Chem. Z. 1889, 1266 und Chem. Z. Rep. 1891, 179.

Ernest Solvay¹⁾ verwendet concentrirte Chlorcalciumlösungen als Absorptionsmittel für Salzsäuregas neben Wasserdampf, von welchen Verbindungen ersteres bei späterem Erhitzen abgegeben wird. Derselbe Erfinder²⁾ liess sich einen mit verschiedenen mechanischen Vorrichtungen zur Vertheilung und Circulation der Flüssigkeiten versehenen Apparat patentiren, welcher die Entwicklung des Chlorwasserstoffes combinirt mit der Wiederconcentration des Entwässerungsmittels (Chlorcalciumlauge oder Schwefelsäure).

2. Der Deacon-Hurter-Process und

3. Der Weldon-Process (Regeneration der Manganlaugen) finden sich S. 453 und S. 449 beschrieben.

4. Die Patente von Ernest Solvay³⁾ zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium sowie zur Verwerthung der dabei entstehenden Nebenproducte sind von weittragendstem Einfluss auf die Frage der Wiedergewinnung des Chlors aus den Chlorcalciumlaugen der Ammoniak soda-Fabriken und den Chlormagnesiumlaugen der Stassfurter Kali-Industrie gewesen, indem diese Bestrebungen Solvay's, wie Kosmann⁴⁾ betont, den Ausgangspunkt des praktischen Vorgehens für die Wiedergewinnung des Chlors bilden. Wir beschränken uns hier darauf, Solvay's erstes Patent (No. 1185) mitzutheilen, welches nach Kosmann (l. c.) „bereits den ganzen Plan des Verfahrens enthält, der durch die späteren Erfindungen nur ergänzt und durch Angabe der Oefen, in welchen die Behandlung des zu zersetzenden Productes vorgenommen werden soll, vervollständigt wird“.

„Zur Gewinnung von Chlor wird das Chlorcalcium mit Kieselerde (Sand), Thonerde oder Thon zu einem feuchten Teige angemacht oder in der Hitze erweicht, so dass die in Briquets zusammengeballte Masse in gemauerten oder gusseisernen Thürmen, welche von aussen erhitzt werden, unter Durchströmen von kalter oder erhitzter Luft zersetzt werden kann.

„Zur Gewinnung von Salzsäure wird der Sand durch Thonerde oder Thonerdesilicat (Thon), die durchströmende heisse Luft durch Wasserdampf ersetzt, im Uebrigen ist die Behandlung der Chlorcalciummasse dieselbe. Die Thonerde, bezw. das Silicat verhält sich unter dem Einflusse der Hitze und des Wasserdampfes wie eine Säure dem Chlorcalcium gegenüber, in Folge dessen sich Salzsäure unter Bildung eines Kalkaluminates entwickelt.

„Die Rückstände der Kalksilicate oder -aluminat werden in dreierlei Weise behandelt bezw. verwerthet:

1) D. R. P. 14432.

2) D. R. P. 54730.

3) D. R. P. 1185, 13528, 14432, 29846, 31219, 32331, 34404, 34690 u. 44865.

4) „Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium.“ Berlin, L. Simion, 1891, S. 9.

1. Es wird aus denselben durch Anfeuchten und durch Einwirkung von Chlor Chlorkalk dargestellt;

2. sie werden durch Behandlung mit Salzsäure wieder in Chlorcalcium übergeführt, welches getrocknet und zur Gewinnung von Salzsäure nach dem oben angegebenen Verfahren behandelt wird; zu dieser Arbeit kann entweder bleibend dieselbe Mischung von Chlorcalcium mit Thon verwendet werden, oder es kann zur Darstellung reiner Kieselerde und Thonerde aus dem getrockneten, mit Salzsäure behandelten Rückstande das Chlorcalcium durch Auslaugen von der zurückbleibenden Kieselerde, bezw. Thonerde getrennt werden, worauf das Chlorcalcium mit frischer Kieselerde oder Thon-erdesilicat versetzt wird;

3. werden die Kalksilicate oder -aluminat anstatt des Kalkhydrats verwendet, um das Chlorammonium behufs Wiedergewinnung von Ammoniak zu zerlegen.“ (Kosmann, l. c. S. 10.)

Im bereits citirten Patente No. 44865 hat Solvay sein Verfahren aus Patent No. 1185 auf die Behandlung von Carnallit oder Kainit übertragen. „Carnallit oder Kainit für sich oder im Gemenge werden mit rohem oder gebranntem Thon (oder Thonerdesilicaten) oder mit Magnesia durch feines Zusammenmahlen innig vermischt und unter einem kräftigen Vacuum zwischen 100—200^o entwässert. Die trockene Masse wird mit einer geringsten Menge Wasser angefeuchtet, zu Stücken geformt und in der Wärme der Wirkung eines trockenen Luft- bezw. Sauerstoffstromes oder von Wasserdampf ausgesetzt, um Chlor bezw. Salzsäure zu erhalten. Zur Erhitzung dienen die in den Patenten No. 13 528, 34 404 und 34 690 angegebenen Apparate.“ (Kosmann, l. c. S. 13.)

5. Der Weldon-Pechiney-Process¹⁾ ist in Salindres und neuerdings auch bei Albright und Wilson in Oldbury eingeführt. Hasenclever bezeichnet in seinem S. 379 erwähnten „Rückblick auf die Sodafabrikation im Jahre 1890“ die Durchführung des chemischen Processes der Zersetzung von Chlormagnesium in den in Salindres vorzüglich functionirenden mechanischen Apparaten als eine Leistung allerersten Ranges, hebt aber die der weiteren Verbreitung dieses interessanten Verfahrens momentan noch gegenüberstehenden hohen Anlagekosten neben den noch hohen Kohlenpreisen hervor. In Stassfurt ständen die 200 000 t Chlormagnesiumlaugen der dortigen Kali-Industrie, welche jetzt ungenützt fortfließen, zur Verfügung. Und es besteht kein Zweifel, dass mit der Centralisirung der

¹⁾ Ausführliche Beschreibung des Verfahrens von Prof. Dewar in J. Soc. Chem. Ind. 6, 775 u. 7, 10; Engin. a. Min. Journ. 1887, Bd. 44, S. 467; Chem. Z. 1887, 1569. Ferner eingehender Bericht von Dr. Grüneberg auf Grund eigener Anschauung in Salindres in Chem. Ind. 1888, 99; Chem. Z. Rep. 1888, 80. Wir folgen hier einer Schilderung des Processes auf Grundlage des Dewar'schen Vortrages in Biedermann's technisch-chemischem Jahrbuch 1890, 89.

auf dem Weldon-Pechiney-Process basirten Chlorkalk- und Kaliumchlorat-Industrie um Stassfurt die Concurrenz des englischen Chlorkalkes lahm gelegt wäre.

Das Weldon-Pechiney-Verfahren, wie es zur Zeit in Salindres ausgeführt wird, zerfällt in folgende fünf Operationen¹⁾:

1. Auflösen von Magnesia in Salzsäure;
2. Herstellung von Magnesiumoxychlorid;
3. Zerkleinerung und Sortirung des Oxychlorids;
4. Trocknen des Oxychlorids;
5. Zersetzung des trocknen Oxychlorids.

Das Lösen der Magnesia findet in mit Rührwerk versehenen Steintrögen unter bedeutender Temperaturerhöhung statt. Man wendet einen geringen Ueberschuss von Magnesia an, um Eisen und Thonerde auszufällen. Bei Verwendung von Stassfurter Endlauge würde diese Operation wegfallen. Man dampft die klare Lauge ein, bis sie der Zusammensetzung $\text{Mg Cl}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ entspricht, d. h. etwa 50 Proc. Mg Cl_2 enthält. Diese wird dann zur Bildung des Oxychlorids mit 1,3 Mol. Mg O versetzt. Dies geschieht in einer auf Rollen drehbaren Eisenpfanne. Die Magnesia wird durch ein Becherwerk in die in der Pfanne befindliche Chlormagnesiumlauge eingetragen. Die Reaction vollzieht sich rasch unter Wärmeentwicklung. Man erhält das Oxychlorid in steinharten, faustgrossen Stücken von der Zusammensetzung:

Mg Cl ₂	35.00 Proc.	= 26.16 Proc. Cl.
Mg O	19.84	-
H ₂ O	41.16	-
Unreinigkeiten	4.00	-
	100.00	Proc.

Das Oxychlorid wird nun in einer Walzenmühle zu entsprechenden Stücken zerkleinert und gesiebt. Was durch ein Drahtsieb von 5 mm Maschenweite geht, etwa 20 Proc., wird wieder in Salzsäure gelöst oder der Chlormagnesiumlauge zugesetzt.

¹⁾ Es mag vielleicht nicht ganz überflüssig sein, zu rechtfertigen, wesshalb hier und an verschiedenen anderen Stellen der „Untersuchungs-Methoden“ technischen Details grösserer Raum gestattet wurde. Es war dies besonders bei solchen Processen nöthig, die voraussichtlich bald eine mehr oder weniger grosse technische Zukunft haben, die aber beim Niederschreiben dieser Zeilen noch zu wenig in ihrer analytischen Betriebscontrole entwickelt resp. bekannt gegeben sind, um letzterer an und für sich einen Platz einräumen zu können. Die hinlänglich genaue Kenntniss der technischen Details derartiger neuer Verfahren auf Grund unserer eingehenden Beschreibungen wird dann dem Chemiker die selbständige Ausarbeitung einer Betriebscontrole bei Neueinführung des Processes in seiner Fabrik erleichtern.

Das Trocknen des Oxychlorids geschieht bei 260—300°. Bei dieser Temperatur entweicht viel Wasser, aber nur wenig Salzsäure. Man benutzt einen gemauerten Heizkanal von 1 qm Querschnitt, durch welchen Regeneratorgase ziehen, während in entgegengesetzter Richtung kleine eiserne Wagen, welche in 7 Schichten das Material in einer Dicke von 5—6 cm enthalten, hindurchgehen. Durch Anwendung je einer Vorkammer und doppelter Thüren an den beiden Enden des Kanals ist Vorsorge getroffen, dass beim Einschieben eines neuen Waggons der Eintritt der äusseren Luft verhindert wird.

Beim Trocknen verliert das Oxychlorid 60—65 Proc. des vorhandenen Wassers und 5—8 Proc. Chlor in Form vorhandener Salzsäure. 100 Th. feuchtes Oxychlorid mit 26,16 Proc. Cl liefern 73,56 trockenes Oxychlorid von der Zusammensetzung:

Mg Cl ₂	44·55 Proc. =	33·30 Proc. Cl.
Mg O	28·36	-
H ₂ O	21·62	-
Verunreinigungen	5·47	-
	100·00	Proc.

Da das Oxychlorid ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann die Zersetzung desselben nicht in Masse in geschlossenen Retorten vorgenommen werden. Die Erhitzung erfolgt durch die strahlende Wärme des Pechiney'schen Zersetzungs-ofens¹⁾, dessen Wände vorher zum Glühen erhitzt worden sind. Pechiney arbeitet eben bei etwa 1000°, hofft aber, durch Steigerung der Glut noch bessere Resultate zu erzielen.

Aus dem Zersetzungs-Ofen treten die Gase zur Abscheidung der Salzsäure durch Pechiney'schen Glaskühler²⁾, dann durch mehrere Sandsteingefässe und einen Koksthurm. Die Salzsäure wird dabei vollständig beseitigt; man erhält sie in einer durchschnittlichen Concentration von 12° B. Da zuerst fast nur reines Wasser und später erst Chlorwasserstoff entwickelt wird, so könnte man leicht eine stärkere Säure erhalten. Die Gase gelangen dann in einen Aspirator, der aus zwei in Chlorcalciumlösung sich abwechselnd auf und nieder bewegendem Glocken besteht, und werden von diesem Apparat in Kalkmilch gepresst. Das Chlor wird in Salindres nur zur Darstellung von Kaliumchlorat benutzt, aber die Fabrikation von Chlorkalk würde gar keine Schwierigkeiten darbieten. Der Chlorgehalt der Gase beträgt durchschnittlich 4 Proc., im Maximum 7—8 Proc.

¹⁾ D.R.P. 30841; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch 1886 (7. Jahrg.), S. 206.

²⁾ D.R.P. 34397; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch 1887 (8. Jahrg.), S. 457.

Aus 100 Th. in Arbeit genommenen Chlors (als Oxychlorid) entstehen

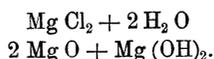
Freies Cl	40,14 Proc.	
Cl, welches in den } in den Rückständen	13,30	} 48,59 -
Process zurückehrt } als H Cl condensirt	35,29	
Cl-Verlust } beim Trocknen	6,27	} 11,27 -
} bei den anderen Operationen	5,00	

Die Anlage in Salindres besteht aus 2 Zersetzungsöfen mit je 9 Kammern und einem beweglichen Regeneratorbrenner. Die Anlage sollte täglich in 3 Operationen 1000 kg Cl liefern; es werden zur Zeit aber nur in 2 Operationen 720 bis 760 kg Cl erzeugt. Die Kosten für diese Menge betragen etwa 150,66 Frs.; 1000 kg Chlor würden demnach 209,2 Frs. kosten. Mit einem neuen Apparat für 6000 kg täglich wird man indessen 1000 kg Cl für 118 Frs. herstellen können. In England werden wegen der billigen Kohlen die Kosten sich auf 94 Frs. reduciren. Ebenso hoch belaufen sich in England die Kosten für das nach dem Weldon-Verfahren (S. 449) dargestellte Chlor. Allein hier werden nur 33, bei dem neuen Verfahren 78—80 Proc. der angewendeten Salzsäure in Chlor übergeführt. Beim alten Weldon-Verfahren gebraucht man für 1 t Chlor (94 Frs.) $3\frac{1}{3}$ t Salzsäuregas (233 Frs.), beim Weldon-Pechiney-Verfahren für 1 t Chlor (94 Frs.) $1\frac{1}{3}$ t Salzsäuregas (90 Frs.), so dass bei diesem eine Ersparniss von etwa 142 Frs. resultirt.

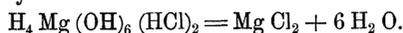
Die ganze Anlage wird nach dem schon erwähnten Berichte von Grüneberg durch Ansaugung betrieben. Da der Sauger hinter der Anlage zur Fabrikation des Kaliumchlorats liegt, so riecht man an keiner Stelle Chlor. Die aus dem Zersetzer kommenden Gase zeigen nach 1 Stunde 8—9 Proc. Cl, nach 5 Stunden nur 1 Proc. Cl. (Beim Deacon-Hurter-Process — siehe S. 453 — haben die Gase durchschnittlich 8—10 Proc. Cl.) Durch Erhitzen der Retorten auf starke Weissglut hofft Pechiney bessere Resultate zu erzielen. Die nach der Gasentwicklung aus den Heizkammern entfernte glühende Magnesia wird künstlich gekühlt und dann ausgesiebt, wobei etwa 7 Proc. Stücke mit 14 Proc. Chlor resultiren, während das übrige Mehl 3 Proc. Chlor enthält. Die chlorreichen Stücke gehen wieder in die Zersetzungskammern, die feineren Massen werden als Material für basische Ziegel, für Cement u. dgl. benutzt. In Bezug auf die Kostenberechnung giebt Grüneberg ähnliche Zahlen wie oben Dewar und sagt, dass, wenn beim Ammoniaksoadaprocess die Chlorammoniumlaugen mit Magnesia gefällt und das Chlormagnesium nach dem neuen Verfahren verarbeitet würde, 1000 kg Chlor nur auf 62 Frs. zu stehen kommen würden. Es ist indessen nach Grüneberg fraglich, ob die bei dem Verfahren erhaltene Magnesia genügend schnell und energisch auf das Chlorammonium einzuwirken vermag.

Das im Verlaufe der fortschreitenden Entwässerung des Chlor-

magnesiums ($\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$) sich bildende Oxychlorid ist als ein Teroxyhydrochlorid aufzufassen:



In dieser (den Kupfermineralien Atakamit und Brochantit entsprechenden) Zusammensetzung ist 1 Mol. $\text{H}_2 \text{O}$ des ursprünglichen Hydrats $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$ verdampft, 2 Mol. $\text{H}_2 \text{O}$ sind durch 2 Mol. Mg O ersetzt und enthält das Oxychlorid 20,07 Proc. Wasser. Von dem ursprünglichen Hydrat $\text{Mg Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$ werden mithin 4 Mol. erfordert, um Teroxyhydrochlorid zu erzeugen. Aber auch schon das wasserhaltige Chlormagnesium ($\text{Mg Cl}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$) ist nach Kosmann¹⁾ ein Oxychlorid von der Formel:



Bei solcher Stellung der gewässerten Moleküle ist es erklärlich, dass mit der in Folge Wärmezufuhr vor sich gehenden Entwässerung Chlorwasserstoffsäure als solche aus ihrer Verbindung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur entweichen kann.

Solvay²⁾ geht bei der Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium nicht vom Magnesiumoxychlorid, sondern vom wasserfreien Magnesiumchlorid aus, was den Vortheil bietet, dass der Zusatz von Magnesia, der nur zur Festigung der Masse dient, entbehrlich wird und dass das Chlorid nicht wie das Oxychlorid während der Zersetzung in pulverförmigen Zustand übergeht. Solvay erhitzt das Hydrat $\text{Mg Cl}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ im Luftstrom bis gegen 120° , wobei bis 80 Proc. wasserfreies Salz entstehen kann, ohne dass Schmelzung eintritt oder Salzsäure entweicht. In diesem Zustande kann das Salz weit stärker erhitzt werden, ohne dass es schmilzt, so dass fast sämtliches Wasser fortgeht. Um nun die erste Phase der Entwässerung sicher ausführen zu können, wird die heisse, aus $\text{Mg Cl}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ bestehende Chlormagnesiumlösung mit etwa 50 Proc. wasserfreiem Chlor-magnesium, aus einer früheren Operation herrührend, vermischt. Man erhält so eine feste Masse, die zu Stücken zerbrochen wird und in einem continuirlichen Apparat auf 300 bis 400° erhitzt werden kann, ohne Schmelzung zu erfahren. Bei dieser Temperatur wird getrocknete Luft durch die Masse geleitet, um dieser sämtliches Wasser zu entziehen. Der heisse Luftstrom circulirt, nach dem Passiren eines Trockenmittels tritt er wieder in den Ofen.

Das wasserfreie Chlormagnesium wird dann bis zum Schmelzen erhitzt und nun mit überhitzter Luft behandelt, was in verschiedener Weise, z. B.

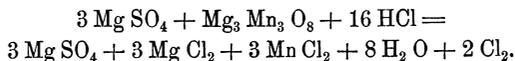
¹⁾ Chem. Z. 1886, No. 37, sowie in Kosmann's Broschüre „Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium“. Berlin, L. Simion 1891, S. 36.

²⁾ D.R.P. 51084; Engl. P. 4417/1889. Biedermann's techn.-chem. Jahrb. 1891, 83.

in einer Art Bessemerbirne, ausgeführt werden kann. Die Spaltung in Magnesia und Chlor tritt augenblicklich ein. Der aus dem Reactionsgefäss austretende Gasstrom enthält 15 bis 20 Proc. Chlorgas, welcher Gehalt während der ganzen Operation constant bleibt¹⁾.

6. Das sinnreiche Verfahren von de Wilde und Reyckler²⁾, welches sich voraussichtlich allgemeineren Eingang in die chemische Grossindustrie verschaffen wird, wird in der Papierfabrik von de Naeyer e Co. in Willbrock bei Antwerpen bereits praktisch erprobt. Nahezu äquivalente Mengen von Manganchlorür, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat werden in ihrem Krystallisationswasser zusammengeschmolzen, getrocknet und im Muffelofen an der Luft auf Rothglut erhitzt. Die rückständige schwarze Masse besteht aus einem fast chlorfreien Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit ($Mn_3 Mg_3 O_8$). Dieses Gemenge von ausgezeichnet fester poröser Beschaffenheit kommt, in nussgrosse Stücke zer schlagen, in einen mit Eisenblech umgebenen thönernen Cylinder. Dieser kann mittelst directer oder auch mittelst Regenerativfeuerung auf die erwünschte Temperatur gebracht werden und steht oben mit zwei eisernen Röhrensystemen in Verbindung, von denen das eine, welches das Salzsäuregas zuführt, in einem besonderen Ofen erwärmt wird, das andere, welches zum Erhitzen der Luft dient, im Innern des Ofens aufgestellt ist, durch welchen der Reactionscylinder selbst auf die erwünschte Temperatur gebracht wird. Eine dritte Oeffnung am entgegengesetzten Ende des Cylinders trägt eine Röhre, durch welche die chlorführenden Gase aus dem Apparate entweichen. Alle diejenigen Apparate, welche in der Hochofenindustrie zum Erhitzen der Luft dienen, können hier ebenfalls zum Vorwärmen der dem Reactionscylinder zureichenden Gase benutzt werden.

Das Verfahren besteht nun darin, dass man das Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit, welches sich im Cylinder befindet, bei hoher Temperatur der abwechselnden oder gleichzeitigen Einwirkung von Salzsäure und Luft (bezw. concentrirterem Sauerstoff) unterwirft. Das concentrirte Salzsäuregas wirkt am besten zwischen 425 und 450°, wobei folgende Zersetzung eintritt:



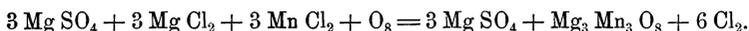
Man erhält also dem Gewichte nach 25 Proc. des im Chlorwasserstoff enthaltenen Chlors als solches. Das entweichende Gas besteht aus Salzsäure, Wasserdampf und Chlor (50 Vol.-Proc. im Maximum, im Durchschnitt

¹⁾ Im D.R.P. 50342 giebt Solvay auch einen Apparat zur Verwendung pulverförmigen Magnesiumoxychlorids an.

²⁾ D.R.P. 53749; Broschüre der Verfasser „Nouveau procédé de préparation du chlore“. Bruxelles 1890; Z. angew. Ch. 1890, 646.

25 bis 30 Vol.-Proc.). Findet die Reaction bei dunkler Rothglut statt, so wird auch eine gewisse Menge Sauerstoff entwickelt. Von der verbrauchten Salzsäure werden 80 bis 90 Proc. zur Chlor- und Chlorürbildung benutzt, die übrigen 10 bis 20 Proc. als Salzsäure wiedergewonnen. Man kann die Einwirkung der Salzsäure bis zum Aeussersten treiben, ohne dass selbst bei heller Rothglut irgend welche Gefahr des Schmelzens für die Reactionsmasse zu befürchten wäre. Zweckmässig aber unterbricht man den Salzsäurestrom, sobald die Chlorbildung nachlässt, die austretenden Gase also nur noch 25 bis 30 Vol.-Proc. Chlor enthalten.

Erhitzt man nun den bei der Behandlung mit Salzsäure erhaltenen Rückstand bei 525° (zwischen anfangender und dunkler Rothglut) im Luftstrom, so findet eine weitere Chlorentwicklung nach der Gleichung statt:



Man erhält also die Masse wieder, welche mit Salzsäure bei $425\text{--}450^{\circ}$ einen schwachen, bei 525° mit Luft einen starken Chlorstrom liefert.

Diese Einwirkung der Luft bei 525° , als zweites Stadium des Processes, liefert ein chlorreiches Gasmengemisch mit durchschnittlich 18 bis 20 Vol.-Proc. Chlor. Bei anfangender Lufteinwirkung und etwas hellerer Rothglut lässt sich der Chlorgehalt bis auf 25 Vol. steigern. Lässt auch hier nach längerer Einwirkung die Chlorproduction ab, so ist es Zeit, von Neuem den regenerirten Manganit mit gasförmiger Salzsäure zu behandeln. Die erhaltenen Gase werden, wie beim Deacon-Process, gewaschen, getrocknet und zu verschiedenen industriellen Zwecken, hauptsächlich zur Bereitung von Chlorkalk benutzt.

Ununterbrochen lässt sich das Verfahren ausführen, wenn man heisse Luft, bezw. concentrirteren Sauerstoff und Salzsäuregas zusammen auf das poröse Gemenge von Magnesiumsulfat mit schon mehr oder weniger gechlortem Magnesiummanganit streichen lässt. Es geschieht dies am besten bei dunkler oder anfangender Rothglut. Der Chlorgehalt der Gase bleibt dabei hoch genug, wenigstens wenn ein richtiges Verhältniss zwischen den eintretenden Gasen festgehalten wird. Die Ausnutzung (der Umwandlungsprocess) der Salzsäure ist aber weniger befriedigend.

Jurisch¹⁾ hat das Verfahren in der S. 434 genannten Papierfabrik in Augenschein genommen. Die dortige provisorische Anlage besteht aus: 1. einem Apparat zur Entwicklung von Chlorwasserstoff aus roher Salzsäure und heisser Schwefelsäure von 60° B., die beständig wieder concentrirt wird; 2. einem Ueberhitzer für das HCl-Gas; 3. einem Ueberhitzer für Luft; 4. einem Zersetzer, bestehend aus einem aus Thonringen zusammengesetzten, aufrechten Cylinder von 0,4 m innerem Durchmesser;

¹⁾ Chem. Ind. **13**, 365 u. **14**, 151; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1892**, 81.

5. einer Reihe von Bombonnes und Waschthurm zur Condensation des nicht zersetzten HCl; 6. aus vier Absorptionsgefässen für das Cl-Gas zur Herstellung von Bleichflüssigkeit; 7. einer Pumpe, um Luft in den Apparat zu drücken (die aber fortfallen kann); 8. einer Saugpumpe am Ende des Apparates.

Bei grösserer und vollendeteter Anlage wird die Chlorirung der Masse 5 bis 6 Stunden, die Oxydation ebenfalls 5 bis 6 Stunden dauern. Damit der HCl-Entwickler beständig arbeiten kann, muss man zwei Zersetzer einrichten, bei welchen die Chlorirungsphase in dem einen, die Oxydationsphase im andern gleichzeitig stattfindet. Während der Chlorirung wird (wie schon S. 434 unten erwähnt) $\frac{1}{4}$ des Chlors der reagirenden Chlorwasserstoffmenge als solches erhalten, dabei aber um so mehr Sauerstoff, je mehr die Temperatur 452° übersteigt; ausserdem enthält das Gas Chlorwasserstoff, der sich der Reaction entzogen hat, und Luft. Das Gas zeigt in Willebrock 25 bis 30 Vol.-Proc. Cl. Während der Oxydation erhält man ein Gasgemisch von 18 bis 20 Vol.-Proc. Cl und 1—2 Vol.-Proc. HCl. Dies bleibt es während 5 bis 6 Stunden; dann sinkt der Chlorgehalt auf 6 bis 9 Proc. (den Gehalt des Deacon-Gases). Bei der Arbeit mit zwei Zersetzern wird man durch Mischung der Gase ein gleichmässig concentrirtes Gas erzielen können. Der Chlorwasserstoff wird als Salzsäure von 20° B. frei von Schwefelsäure wieder gewonnen.

Die Kostenberechnung für den de Wilde-Reychler-Process stellt sich günstig, besonders auch gegenüber dem Deacon-Hurter-Verfahren.

7. Die „Chlorammonium-Verfahren“. Mit diesem Collectivnamen seien alle jene Processe der gleichzeitigen Gewinnung von Chlor resp. Salzsäure und Ammoniak zusammengefasst, welche hierbei von dem Chlorammonium ausgehen. Diese Verfahren schliessen sich an die Ammoniak-soda-Fabrikation an, indem sie eine Verarbeitung des aus den Chlorammoniumlaugen (der vom ausgeschiedenen Bicarbonat abfiltrirten Filterflüssigkeit) gewonnenen Chlorammoniums auf Chlor resp. Salzsäure und Ammonium bezwecken. Indem letzteres in frische Salzsoole (nach Mond's Patenten) eingeleitet wird, umgeht man die sonst übliche Regeneration der Chlorammoniumlaugen mit Kalk.

a) Nach den Patenten von Mond¹⁾ sollen die bei hinreichend hoher Temperatur (mindestens 350°) in Salzsäure und Ammoniak dissociirten Dämpfe von Chlorammonium in möglichst innige Berührung mit einer Substanz kommen, welche das Ammoniak unverändert lässt, die Salzsäure aber bindet und bei darauf folgender Behandlung mit Wasserdampf aber Salzsäure entwickelt, unter Rückbildung in den ursprünglichen Zustand.

¹⁾ Engl. P. 65, 66, 1048 u. 1049 v. Jahre 1886; D.R.P. 40685 u. 40686; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch 1889, 97.

Solche active Substanzen sind die Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer und Magnesium (über die Anwendung von Magnesia zu diesem Prozesse siehe weiter unten das Patent der Deutschen Solvay-Werke in Bernburg). Auch Gemische dieser Oxyde unter einander oder mit inerten Körpern finden Anwendung.

Hauptsächlich verwendet Mond Nickeloxydul, mit welchem er durch directes Feuer oder mittelst Generatorgase geheizte, unter einem Winkel von 25 bis 30° geneigte gusseiserne, im Innern mit Email (nach seinem neuen Patent No. 54 211 aber mit Antimon oder Antimonlegirung bei vorherrschendem Antimon Gehalt) ausgekleidete Retorten bis zur Hälfte anfüllt. Das Nickeloxydul ist zur Vergrößerung der Berührungsoberfläche und zur Erleichterung der Passage für die Dämpfe und Gase mit Thon in Form von Kugeln oder Brocken gebracht. Nach der Füllung werden die Retorten bis gegen 350° erhitzt. Dann füllt man den leergebliebenen Theil der Retorten mit Salmiak und hält auf 350—400°, bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Das Chlor wird vom Metall der activen Substanz gebunden, während das freigewordene Ammoniak entweicht und in Salzsoole oder Wasser geleitet wird. Schliesslich verdrängt man durch ein inertes Gas das in der Retorte noch verbliebene Ammoniak, steigert die Retortentemperatur auf 500 bis 600° und leitet langsam Luft hindurch. Hierbei verwandelt sich die Chlorverbindung (des Nickels etc.) unter Abgabe des Chlors in das ursprüngliche Oxyd zurück. Das Gemisch von Luft und Chlor leitet man entweder behufs Fabrikation von Chlorkalk in eine Deacon'sche Chlorkalkkammer über Kalkhydrat oder zur Darstellung chlorsaurer Salze durch Kalkmilch. Hat die Chlorentwicklung aufgehört, so lässt man die Retorten bis gegen 400° abkühlen, füllt von Neuem mit Salmiak auf und wiederholt den obigen Arbeitsgang.

b) Auch die Deutschen Solvay-Werke in Bernburg benutzen nach D. P. 54540 zur Darstellung von Chlor resp. Salzsäure und Ammoniak aus Chlorammonium, wie Mond, Gefässe (gusseiserne Kessel) mit einem inneren Belag von Antimon, welches der überaus ätzenden Einwirkung der Chlorammoniumdämpfe vorzüglich widersteht.

Nach den Patenten 40685 und 47514 der genannten Solvay-Werke wird die Verdampfung des Chlorammoniums in einer von aussen erhitzten Retorte vorgenommen, deren unterer Theil nur die volle Ofenwärme empfängt. Die Retorte wird mit Zinkchlorid theilweise gefüllt, worauf man das Chlorammonium in kleinen Mengen continuirlich in das Zinkchlorid fallen lässt. Der obere Theil der Retorte muss so heiss sein (etwa 350°), dass sich keine Chlorammoniumdämpfe dort verdichten können. Letztere werden nun durch Gusseisen- oder Thonröhren, die ebenfalls mit Antimon verkleidet sind und auf über 350° erhitzt werden, in stehende Cylinder geleitet, welche kleine Kugeln aus folgender Magnesia-Mischung enthalten.

Man mengt 75 Th. Magnesia mit 100 Th. Kaolin und setzt 100 Th. dieser Mischung 6 Th. Kalk und etwas Chlorcalcium hinzu. Die Masse wird mit Chlorkaliumlauge von 17—20° Tw. zu einem Brei angemacht, aus welchem kleine Kugeln geformt werden. Diese werden getrocknet und bei Dunkelrothglut gebrannt. Je nach der Reactionsphase leitet man heisses oder kaltes inertes Gas (Kalkofengase) durch die Apparate. Um das entwickelte Chlorgas anzureichern, kann dasselbe successiv durch mehrere Apparate geleitet werden. Vor der Einführung der Chlorammoniumdämpfe erhitzt man die Magnesiakugeln durch einen heissen inertem Gasstrom auf 350° und leitet das entwickelte Ammoniak ab. Ist diese Reaction vollendet, so lässt man einen 500—550° heissen inertem Gasstrom (Kalkofengas) durchpassiren, welcher zunächst das noch vorhandene Ammoniak fortführt, dann aber Salzsäure enthält, worauf die Umstellung nach anderen Absorptionsapparaten erfolgt. Sobald die Magnesiakugeln die obige Temperatur erlangt haben, leitet man Luft in die Cylinder, welche mit Schwefelsäure getrocknet und in Cowper-Apparaten auf etwa 1000° erhitzt worden ist. Die Zersetzung des Chlormagnesiums geht rasch vor sich, und man erhält ein 7—10 proc. Chlorgas. Wenn das Gas schwächer wird, so leitet man es durch einen Cowper-Apparat und in einen zweiten Cylinder. Nach Abtreiben des Chlors lässt man kalte Luft durch den Apparat streichen, bis die Magnesiakugeln auf etwa 400° abgekühlt sind und beginnt den Kreislauf der Operation von Neuem.

8. Die elektrolytische Gewinnung von Chlor aus Chlorkalium unter gleichzeitiger Gewinnung von Aetzkali, welche in Griesheim bei Frankfurt a. M. im technischen Betriebe eingeführt ist, kann nach einer Mittheilung von Stroof¹⁾ auf dem internationalen Elektrotechniker-Congress zu Frankfurt a. M. nur durch die Chlordarstellung vortheilhaft werden. Nach Hasenclever²⁾ kommen in Süddeutschland immer grössere Mengen Chlorkalk auf den Markt, welche von der elektrolytischen Zersetzung des Chlorkaliums herrühren.

Anhang. Festes Chlorhydrat und flüssiges Chlor. Die neuen Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus Chlormagnesium gewinnen mit jedem Jahre eine grössere technische Bedeutung³⁾ und legen desshalb den Gedanken nahe, dass die Fundorte des Chlormagnesiums (d. h. Meeresgegenden wie Salindres, vor Allem aber Kalisalz-Fundorte wie Stassfurt, Leopoldshall, Bernburg) in naher Zukunft der Sitz einer mächtig sich entwickelnden und aufblühenden Chlorkalk- und Kaliumchlorat-Industrie sein

¹⁾ Chem. Z. 1892, 189.

²⁾ Chem. Z. Rep. 1891, 179.

³⁾ Nach Hasenclever (l. c.) wurde in Berlin und Sachsen im Jahre 1890 bereits eine aus Chlormagnesium fabricirte Salzsäure verkauft und ein anderer Theil dieser Säure wurde in Stassfurt auf Chlorkalk verarbeitet.

können. Um aber nun den Vortheil dieser neuen technischen, auf die Gewinnung von Chlor aus Chlormagnesium sich beziehenden Erfindungen nicht lediglich an den Ort der Erzeugung des Chlors zu binden, ist die Industrie darauf bedacht, Chlor in concentrirter, transportfähiger, d. h. flüssiger Form zu erzeugen.

Hannay¹⁾ benutzt hierzu das feste Chlorhydrat, dessen Darstellung aus verdünnten Chlorgasgemischen (die hierdurch zugleich von Luft, Salzsäure und Kohlensäure befreit und in ein concentrirtes Chlorgas verwandelt werden können) ein Patent von Heinzerling und Schmid in Zürich lehrt²⁾. Das chlorhaltige Gasgemisch wird durch eine Anzahl flacher Tröge geleitet, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Letzteres wird durch eine stark abgekühlte, in einem Röhrensystem circulirende Lösung von Chlorcalcium (oder Glaubersalz, Chlormagnesium, Kochsalz, Chlorkalium, Magnesiumsulfat oder durch sehr verdünnte Salz- oder Schwefelsäure) zu seinem Gefrierpunkte abgekühlt. Sobald der ganze Inhalt des Troges zu einem breiartigen Magma von Chlorhydrat erstarrt, wird dieser Trog ausgeschaltet. Zur Erzielung concentrirten Chlorgases wird das Chlorhydrat in denselben Trögen durch Erwärmen auf 40—50°, indem der betreffende Trog ausgeschaltet wird, zersetzt.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik³⁾ comprimirt Chlor in getrocknetem Zustande mittelst einer Compressionsvorrichtung und unter Benutzung von concentrirter Schwefelsäure als Druckübertrager, verflüssigt das comprimirte Gas in einer Kühlvorrichtung und sammelt es in einem Autoclaven.

Flüssiges Chlor greift die meisten Metalle nicht an und bietet deshalb die Wahl eines geeigneten Materiales für die Aufbewahrungsbehälter keine grosse Schwierigkeit. Man verwendet zum Aufbewahren und Transport des flüssigen Chlors nur Gefässe aus Eisen oder Stahl, theils versieht man dieselben mit einer inneren Auskleidung von Blei, Kupfer oder Messing, um diese starkwandigen und kostspieligen Gefässe vor der vorzeitigen Ausnutzung durch den Gebrauch, sowie vor der Einwirkung von feuchter Luft oder feuchten Chlors zu schützen.

Folgende Metalle bezw. Legirungen werden nicht von trockenem Chlor weder für sich noch in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure angegriffen: Gusseisen, Schmiedeeisen, Stahl, Phosphorbronze, Messing, Kupfer, Zink, Blei.

Nach diesem zwar etwas eingehenden, aber zum Verständniss des

¹⁾ D. R. P. 49 742; Engl. P. 4037/1889; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1891**, 80.

²⁾ D. R. P. 45 620; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1890**, 106.

³⁾ D. R. P. 50 329; Z. angew. Ch. **1890**, 185; Biedermann's Jahrb. **1891**, 81.

heutigen Standpunktes und der zukünftigen Aussichten der Industrie der Chlor-Producte und ihrer vielverzweigten analytischen Betriebscontrole durchaus nothwendigen Ueberblick wenden wir uns nun zu den einzelnen Abschnitten der Chlor-Industrie, wobei wir indessen nur diejenigen Verfahren berücksichtigen, deren analytische Betriebscontrole bereits genügend ausgebildet, resp. in einer Weise fachwissenschaftliches Gemeingut geworden ist, dass das vorliegende Material eine Aufnahme in unser Handbuch gestattet. Selbstverständlich wiederholt sich auch bei diesen neu entstehenden einzelnen Chlor-Verfahren die Erscheinung, dass eine regelrecht ausgebildete analytische Betriebscontrole im engen Kreise einer oder weniger Fabriken Jahre lang besteht, ehe sie durch literarische Publicationen Gemeingut der Fachgenossen wird.

Wir besprechen demgemäss der Reihe nach im Folgenden Braunstein, Weldon-Process, Deacon-Hurter-Process, Chlorkalk und chloresaures Kali.

A. Braunstein.

Stahlgraue, metallisch glänzende Stücke von schwarzem oder grauschwarzem Strich. Der gute Braunstein liefert ein stahlgraues Pulver und enthält nach Krauch¹⁾ ca. 90 Proc. MnO_2 . Nach M. Liebig²⁾ gilt beim Handel als Norm für den deutschen (geringerwerthigen) Braunstein ein Superoxydgehalt von 60 Proc. im trockenem Zustande; für jedes Procent darüber und darunter bezahlt man eine gewisse Summe; unter 57 Proc. MnO_2 wird nicht angenommen. Für den spanischen und ähnliche Braunsteine gilt als Norm 70 proc.; als unterste Grenze 65 Proc. MnO_2 . Der Preis des 70 proc. Braunsteins ist wegen des Minderverbrauches an Salzsäure weit höher, als wenn man ihn nach 60 proc. berechnete.

Die Prüfung erstreckt sich auf die Bestimmung des Mangansuperoxydes, der Kohlensäure, der Feuchtigkeit und der zur Zersetzung nöthigen Salzsäure.

I. Mangansuperoxyd. Die Bestimmung desselben, d. h. des mit Salzsäure entwickelten Chlors, kann nach einer der allbekanntesten Methoden von Bunsen³⁾ oder von Fresenius und Will geschehen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Bunsen'sche Methode zwar höchst genau ist, jedoch entschieden manuelle Gewandtheit verlangt, um stets zuverlässige und unter einander übereinstimmende Resultate zu geben⁴⁾. Sie wird deshalb in der

¹⁾ „Prüfung der chem. Reagentien“, 2. Aufl., S. 174.

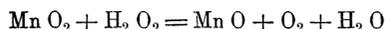
²⁾ Post, „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl. I, S. 817.

³⁾ Vergl. Modification des Bunsen'schen Verfahrens von Koninck und Lecrenier (Z. angew. Ch. **1889**, 93).

⁴⁾ Nach M. Liebig (Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. II, 818) muss man bei der Bunsen'schen Methode länger kochen, als bis die Flüssigkeit im Kolben

Technik nur wenig angewandt. Häufiger schon die Methode von Fresenius und Will, welche indessen — abgesehen von der unbequemen Manipulation mit einem schweren Apparate — den Nachtheil hat, dass die härteren Braunsteinsorten sich trotz feinsten Pulverisirens nur sehr schwierig auflösen. Man muss in diesem Falle bis zum beginnenden Kochen erhitzen, wodurch das Entweichen von etwas Wasserdampf aus dem Apparate unvermeidlich wird.

Sehr bequem ist aber die Analyse des Braunsteins geworden, seitdem man hierfür die in saurer Flüssigkeit sich vollziehende einfache Reaction



zu verwerthen gelernt hat. Unter Zugrundelegung dieser Reaction kann man den Braunstein auf seinen Superoxydgehalt prüfen 1. auf gewichtsanalytischem, 2. auf maassanalytischem, 3. auf gasvolumetrischem Wege. Letzteres Verfahren wurde zuerst von Lunge¹⁾ empfohlen und ausgebildet. Wir werden dasselbe unter Chlorkalk näher kennen lernen und beschäftigen uns hier nur mit den für die zwei letztgenannten Bestimmungsarten vorgeschlagenen, ebenfalls sehr praktischen Methoden von Baumann²⁾, wobei wir dessen Ausführungen folgen.

Wenn man gepulverten Braunstein mit einer neutralen oder alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zusammenbringt, so wird unter lebhafter Sauerstoffentwicklung sämtliches Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; der Braunstein aber bleibt unverändert. Es findet eine sogenannte katalytische Reaction statt, welche das Wasserstoffsuperoxyd auch bei Gegenwart anderer Oxyde oder mit metallischem Platin und fein vertheilten Metallen zeigt. Man kann diesen Vorgang zur Gehaltsbestimmung der Lösungen des Wasserstoffsuperoxydes verwerthen.

Lässt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd in stark saurer Lösung auf Braunstein einwirken, oder übergiesst man Braunsteinpulver, welches in einer Mineralsäure suspendirt ist, mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd, so giebt sowohl das Mangansuperoxyd als das Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff ab. Es entsteht (nach oben citirter Gleichung) ein Manganoxydsalz und

hellgelb geworden ist, nämlich mindestens 2 Minuten nach Eintritt des bekannten, von der Absorption der Salzsäure herrührenden Geräusches, um das Chlor vollständig auszutreiben. Wurde innerhalb dieser zwei Minuten nicht sehr stark gekocht, so war selbst dann noch nicht alles Chlor ausgetrieben. Die Erscheinung, dass auch die heissen Salzsäuredämpfe eine Abscheidung von Jod durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff auf die gebildete Jodwasserstoffsäure herbeiführen, hat derselbe Verf. (l. c. S. 817) niemals beobachtet.

¹⁾ Ber. **18**, 1872; **19**, 868. Die Details der ausgearbeiteten Methode finden sich in Z. angew. Ch. **1890**, 6 besprochen.

²⁾ Z. angew. Ch. **1890**, 72.

das überschüssige Wasserstoffsperoxyd bleibt unverändert. Es liefern also 86,72 Th. Mangansperoxyd bei Behandlung mit überschüssigem, saurem Wasserstoffsperoxyd 31,92 Th. Sauerstoff.

Wir besprechen nun die auf dieser chemischen Reaction basirten zwei Untersuchungsmethoden des Braunsteins nach der citirten Abhandlung von Baumann¹⁾.

1. Wasserstoffsperoxyd-Methoden.

a) Maassanalytische Methode. Diese Methode halten wir für die praktischste aller hierher gehörenden Verfahren. Wenn der Titer der Chamäleonlösung und des Wasserstoffsperoxydes bekannt sind, lassen sich in 2 Stunden leicht 8—10 Bestimmungen nach einander ausführen.

Man lässt den Braunstein (resp. den regenerirten Weldon-Schlamm) auf überschüssiges, mit Chamäleon gestelltes Wasserstoffsperoxyd einwirken und titirt den Ueberschuss des letzteren mit Chamäleon zurück.

Zur Herstellung der beiden titirten Lösungen löst man 60 bis 100 g Kaliumpermanganat in 10 Liter Wasser auf. Man stellt den Titer derselben nach einer der bekannten Methoden und berechnet denselben zugleich auf Mangandioxyd. Da 15,96 Th. Sauerstoff 86,72 Th. Mangandioxyd beim Titiren mit Chamäleon entsprechen, so sind auf 1 Th. Sauerstoff 5,434 Th. Mangandioxyd zu rechnen. Man braucht desshalb die für Sauerstoff gefundene Titerzahl nur mit 5,434 zu multipliciren, um den entsprechenden Titer für Mangandioxyd, der auf der Flasche bemerkt wird, zu erhalten.

Das Wasserstoffsperoxyd des Handels ist zu concentrirt, um ohne Weiteres Verwendung finden zu können. Man titirt mittelst der fertigen Kaliumpermanganatlösung 5 ccm des käuflichen Präparates und setzt darauf soviel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zu, dass die Wasserstoffsperoxydlösung ungefähr das gleiche Volum der Chamäleonlösung zu zersetzen vermag. Hatte man z. B. zum Titiren der 5 ccm Wasserstoffsperoxyd 45 ccm Chamäleon verbraucht, so hat man je 5 ccm jener Lösung mit 40 ccm der Schwefelsäure zu verdünnen oder auf je 100 ccm Wasserstoffsperoxyd 800 ccm Schwefelsäure zuzusetzen.

Für die Analyse wägt man 0,4 bis 1,0 g des feinst gepulverten Braunsteins ab, bringt die Probe in ein hohes Becherglas (oder in einen Kolben) und lässt sogleich genau 50 ccm der Wasserstoffsperoxydlösung zufließen. Man lässt unter mehrmaligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen und titirt hierauf das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsperoxyd mit Chamäleon zurück. Hat man 5 bis 10 Proben zugleich zu unter-

¹⁾ Die gewichtsanalytische Bestimmung (analog der Methode Fresenius-Will zur Kohlensäurebestimmung) erfolgt mit 2—3 g feinst geriebenem Braunstein (bei geringwerthigem — unter 60 proc. — Braunstein nimmt man doppelt so viel), 30 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 40 ccm Wasserstoffsperoxyd.

suchen, so ist die erste Probe schon zum Titriren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsperoxyd versetzt worden ist, und sämmtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen des Superoxydes stattgefunden haben, titirt werden.

Beispiel. Der Titer der Permanganatlösung entsprach bei 100 ccm = 0,1471 g Sauerstoff = 0,7993 g Mn O₂.

50 ccm Wasserstoffsperoxyd verbrauchten 52,55 ccm Chamäleonlösung. Nach dem Auflösen von 0,415 g Braunstein in dieser Menge Wasserstoffsperoxydlösung wurden zum Zurücktitriren noch verbraucht 21,20 ccm Chamäleon. Mithin wurden 52,55 — 21,20 = 31,35 ccm Chamäleon für das vorhandene Mangandioxyd verbraucht und betrug also die Menge des letzteren $\frac{31,35 \times 0,7993}{100}$ g = 0,25058 g oder 60,38 Proc.

Bei Braunsteinen, welche durch die Zersetzung eine stark trübe, braune Flüssigkeit bilden, ist das genaue Titriren etwas erschwert. Um dennoch ganz genaue Resultate zu erhalten, bringt man die abgewogene Probe gleich in ein 100 ccm fassendes Kölbchen und lässt in demselben nach Zusatz des Wasserstoffsperoxydes die Zersetzung vor sich gehen. Nach ½stündigem Stehen füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein doppeltes Filter, titirt 50 ccm des Filtrates und verfährt nach der Verdoppelung der verbrauchten ccm mit der Berechnung wie oben.

Um aber überhaupt jede Rechnung zu vermeiden, kann man genau so viel Braunstein zur Analyse abwägen, als der Titer von 100 ccm Chamäleonlösung, auf Braunstein berechnet, beträgt. So hätte man nach obigem Beispiel 0,7993 g Braunstein abzuwägen; beim Zurücktitriren der 100 ccm Wasserstoffsperoxydlösung verbraucht man 45,0 ccm Chamäleon, dann enthält der Braunstein 105,10 — 45,0 = 60,1 Proc. Mn O₂.

Bei der Abwägung einer so grossen Menge Braunstein ist es in der Regel zur Erlangung genauer Resultate nöthig, auf ein bestimmtes Volumen aufzufüllen und nach dem Titriren erst die Titration vorzunehmen. Schwer zersetzbaren Braunstein lässt man 1 bis 2 Stunden mit der Wasserstoffsperoxydlösung in der Kälte in Berührung und nimmt dann die Titration vor, ohne auf etwa ungelöste, schwarze Theilchen zu achten. Die letzteren rühren häufig von niederen Oxydationsstufen des Mangans her. Man darf nach Baumann (l. c.) keineswegs schwer zersetzbaren Braunstein mit der Wasserstoffsperoxydlösung erhitzen, da sonst durchaus unbrauchbare Resultate erzielt werden, obwohl die Wasserstoffsperoxydlösung für sich ½ Stunde lang bei 80° erhitzt keine Veränderung im Titer zeigt.

Baumann theilt vergleichende Analysen von Braunstein mit, nach seinem eben besprochenen Verfahren und nach Bunsen's Methode, die in

Händen eines mit ihr vertrauten, geschickten Analytikers und bei Beobachtung der auf S. 440 in Nota 4 erwähnten Vorsichtsmaassregeln immer noch als die an Genauigkeit unübertroffene Normalmethode anzusehen ist. Hier die Resultate:

	Nach Baumann.	Nach Bunsen.
Braunsteinprobe I	a) 59,46 Proc.	a) 59,55 Proc.
	b) 59,66 -	b) 59,61 -
Braunsteinprobe II	51,03 -	51,15 -
Braunsteinprobe III	77,96 -	77,78 -

Braunsteine, welche irgend welche erhebliche Mengen von Eisenoxydul (z. B. Eisenoxyduloxyd) enthalten, können nach dieser Methode von Baumann, wie er selbst hervorhebt, nicht untersucht werden. Man würde zu hohe Resultate erhalten, während — wie leicht einzusehen — umgekehrt bei dem Bunsen'schen Verfahren und bei der Eisen-Methode (S. 448) ein zu kleines Resultat in diesem Falle sich ergeben muss. So fand Baumann bei Analyse eines eisenhaltigen Braunsteins

- a) nach seiner Wasserstoffsperoxyd-Methode 87,97 und 87,87 Proc.
- b) nach Bunsen's Methode aber nur 85,02 - 84,97 -
- c) nach Fresenius-Will 85,53 - 85,48 -

Man wird also bei eisenoxydulhaltigen Braunsteinen dieselben gewichtsanalytisch und zwar entweder aus dem Kohlensäureverlust nach Fresenius-Will oder aus dem Sauerstoffverlust nach der S. 442 Nota 1 erwähnten Baumann'schen Gewichts-Methode zu bestimmen haben.

b) Gasvolumetrische Methode nach Baumann¹⁾. Aus der Zersetzungsgleichung berechnet sich, dass 0,38825 g MnO_2 100 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck mit Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd entwickeln. Ein Braunstein, welcher 100 Proc. Mangandioxyd enthielte, würde unter diesen Umständen 100 ccm Gas ausgeben, und würde man bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,38825 g einer beliebigen Braunsteinsorte zur Analyse verwenden, so würden die im Gasmessrohr abgelesenen Cubikcentimeter direct die Procente ausdrücken. Bei höherer Temperatur und niedrigerem Barometerstand dagegen würden 0,38825 g reines Mangandioxyd ein entsprechend grösseres Gasvolumen entwickeln und es müsste demgemäss zur Untersuchung eines 100proc. Mangansperoxydes eine kleinere Menge in Arbeit genommen werden, falls man über ein Gasmessrohr verfügt, welches bis auf 100 ccm eingetheilt ist. Hat aber der Gasmessapparat, sowie das Nitrometer oder die verschiedenen Azotometer nur eine Eintheilung auf 50 ccm, so kann von hochprocentigen

¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 75. Lunge's gasvolumetrische Methode mittelst Nitrometers ist im Folgenden unter Chlorkalk beschrieben.

Braunsteinen nicht mehr als etwa 0,17 bis 0,18 g in Verwendung genommen werden. und es entspricht unter diesen Umständen je 0,1 ccm des entwickelten Gases etwa 0,2 Proc. Mangandioxyd.

Benutzt man also einen Gasmessapparat, der nur auf 50 ccm eingetheilt ist, so muss die grösste Sorgfalt auf Gleichhaltung der Temperatur vor und nach dem Versuch verwendet werden, die Gasmessröhre muss in der Theilung genau gearbeitet sein und sowohl Entwicklungsgefäss als Gasmessröhre unter Wasser stehen. Dagegen ist es nicht nöthig, dass man Quecksilber als Sperrflüssigkeit in der Messröhre anwendet, da die Gasvolumina, über Wasser abgelesen, vorzüglich übereinstimmende Zahlen liefern.

Man wird nach Baumann (welcher bekanntlich bei Ausführung seiner gasvolumetrischen Bestimmungen sich ausschliesslich des Azotometers bedient) am besten eines der bekannten Azotometer nach P. Wagner (S. 68), Knop oder Soxhlet anwenden. Noch besser benützt man den Dietrich'schen Apparat, welcher sich durch besondere Bequemlichkeit in der Handhabung auszeichnet und eine Ablesung bis zu 100 ccm gestattet. Das Kühlrohr von Blei kann fortgelassen werden, dagegen umgiebt man das Gasmessrohr mit einer weiteren, mit Wasser gefüllten Röhre und bringt vor Beginn des Versuchs die Temperatur des Wassers im Kühlgefäss mit der Temperatur des Wassers, welches das Messrohr umgiebt, in Uebereinstimmung. Als Sperrflüssigkeit kann man nach Belieben Wasser oder Quecksilber verwenden.

Als Entwicklungsgefäss benutzt Baumann bei allen diesen Apparaten ein einfaches, nicht zu dickwandiges Präparatenglas, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschliessbar ist. In der einen Durchbohrung hängt mittelst angeschmolzenen Glasstabes ein kleines Glasgefäss, welches etwa 10 ccm fasst und zur Aufnahme des Wasserstoffsperoxydes dient, in der anderen eine Glasröhre mit Hahn, welche durch Kautschukschlauch mit der Gasmessröhre in Verbindung steht.

Die genau abgewogene Probe des feinst gepulverten Braunsteins bringt man in das Präparatenglas, setzt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und verschliesst fest mit dem Kautschukstopfen, nachdem man das in dem Stopfen befindliche Kölbchen mit Wasserstoffsperoxyd beschickt hat. Um die Temperatur, welche durch Einsetzung des Stopfens innerhalb des Entwicklungsgefässes nicht unbeträchtlich erhöht worden ist, wieder auszugleichen, stellt man das Gefäss in das Kühlwasser, wobei man den Glashahn der Gaszuführungsröhre entfernt. Nach Verlauf von 10 Minuten setzt man den Glashahn wieder ein, wartet wieder 5 Minuten, um an der Gasmessröhre zu beobachten, ob die Temperatur constant geblieben ist (was in der Regel der Fall ist), lässt hierauf durch Neigung des Präparatenglases das Wasserstoffsperoxyd in die Schwefelsäure fliessen und schüttelt

so lange um, als noch eine Gasentwicklung wahrnehmbar ist. Nachdem man hierauf abermals das Entwicklungsgefäß in das Kühlwasser gestellt und wiederum mindestens 10 Minuten gewartet hat, liest man das entwickelte Gasvolumen ab. Hierbei muss selbstverständlich das Wasser in den beiden Schenkeln der Messröhren wieder gleich hoch stehen. Hinsichtlich der sonstigen verschiedenen Behandlung der Apparate während der Gasentwicklung ist ja bekannt, dass man bei dem Dietrich'schen Apparat die Einstellung durch Senkung und Hebung des nicht eingetheilten communicirenden Rohres bewirkt, während bei Wagner's und Soxhlet's Apparaten eine Hebevorrichtung das Wasser aus den Büretten entfernt und eine Luftdruckerhöhung (am bequemsten mittelst Kautschukballes) in dem Gefäß, welches das ausfließende Wasser aufnimmt, die Büretten wieder füllt¹⁾.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass fast alle Gasmessröhren des Handels eine ungenaue Theilung besitzen, und dass es für genaue Analysen stets nöthig ist, das zu verwendende Instrument zu prüfen und eine Correctionstabelle anzufertigen (vergl. S. 188).

Die Berechnung des gefundenen Gasvolumens auf Braunstein erstreckt sich zunächst auf die Reduction des Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand. (Lunge's Gasvolumeter — S. 92 — erspart selbstverständlich diese Arbeit.) Weiterhin ist das reducirte Gasvolumen mit der Zahl zu multipliciren, welche die 1 ccm Sauerstoff (gemessen bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck) entsprechende Menge Mangandioxyd angiebt. Beide Rechnungen, von denen die erste ziemlich umständlich ist, werden durch eine einzige Multiplication ausgeführt mit Hülfe nebenstehender von Baumann berechneter Tabelle.

Diese Tabelle giebt für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse das Gewicht an Mangandioxyd an, welches 1 ccm Sauerstoff entspricht. Durch eine einfache Multiplication wird es desshalb mit Hülfe der Tabelle möglich, sofort aus dem abgelesenen Gasvolum die Menge des entsprechenden Mangandioxyds zu erfahren. z. B. am Gasmessrohr abgelesen 20 ccm Sauerstoff bei 16° und 740 mm Barometerstand:

$$20 \times 3,506 = 70,12 \text{ mg MnO}_2.$$

Die Tabelle ist aber noch in anderer Weise zu gebrauchen, um hierdurch jede Rechnung zu vermeiden. Indem man nämlich den Decimalstrich der Zahlen in der Tabelle um zwei Stellen nach rechts rückt, erfährt man die Menge Mangandioxyd, welche bei dem betreffenden Luftdruck und der bezüglichen Temperatur genau 100 ccm Sauerstoff entwickeln würden.

¹⁾ Für technische Analysen ist selbstverständlich auch die Genauigkeit zufriedenstellend, welche man mit den verschiedenen Kohlensäurebestimmungsapparaten von Scheibler (Bd. II, S. 289), Baur (dieser Band S. 74), Sidersky (Calcimeter) erreicht.

Gewichte der 1 cm Sauerstoff entsprechenden Menge Mangandioxyd (Mn O₂)
in mg, falls der Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen 10 und 25° und bei
einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm abgemessen wurde

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b-w) 3,8825}{760 (1+0,00366 t)} \right].$$

Vom beobachteten Barometerstand ist abzuziehen bei einer Temperatur von 10
bis 12° 1 mm, 13 bis 19° 2 mm, 20 bis 25° 3 mm zur Reduction der Quecksilber-
säule auf 0°.

Baro- meter- stand mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	Baro- meter- stand mm
	mg																
700	3·405	3·390	3·374	3·359	3·344	3·329	3·313	3·297	3·282	3·265	3·250	3·233	3·217	3·200	3·183	3·166	700
702	3·415	3·400	3·384	3·369	3·354	3·338	3·323	3·307	3·291	3·275	3·259	3·243	3·226	3·210	3·193	3·175	702
704	3·424	3·409	3·394	3·379	3·364	3·348	3·332	3·317	3·301	3·285	3·269	3·252	3·236	3·219	3·202	3·185	704
706	3·434	3·419	3·404	3·389	3·373	3·358	3·342	3·326	3·310	3·294	3·278	3·262	3·245	3·228	3·211	3·194	706
708	3·444	3·429	3·414	3·399	3·383	3·367	3·352	3·336	3·320	3·304	3·288	3·271	3·255	3·238	3·221	3·204	708
710	3·454	3·439	3·423	3·408	3·393	3·377	3·361	3·345	3·329	3·313	3·297	3·281	3·264	3·247	3·230	3·213	710
712	3·464	3·449	3·433	3·418	3·402	3·387	3·371	3·355	3·339	3·323	3·307	3·290	3·274	3·257	3·240	3·222	712
714	3·474	3·459	3·443	3·428	3·412	3·396	3·381	3·365	3·349	3·333	3·316	3·300	3·283	3·266	3·249	3·232	714
716	3·484	3·468	3·453	3·437	3·422	3·406	3·390	3·374	3·358	3·342	3·326	3·309	3·293	3·276	3·258	3·241	716
718	3·494	3·478	3·463	3·447	3·431	3·416	3·400	3·384	3·368	3·352	3·335	3·319	3·303	3·285	3·268	3·250	718
720	3·503	3·488	3·473	3·457	3·441	3·426	3·410	3·394	3·378	3·361	3·345	3·328	3·311	3·294	3·277	3·260	720
722	3·513	3·498	3·482	3·467	3·451	3·435	3·419	3·403	3·387	3·371	3·354	3·338	3·321	3·304	3·287	3·269	722
724	3·523	3·507	3·492	3·476	3·461	3·445	3·429	3·413	3·397	3·380	3·364	3·347	3·330	3·313	3·296	3·279	724
726	3·533	3·517	3·502	3·486	3·470	3·454	3·439	3·422	3·406	3·390	3·373	3·357	3·340	3·323	3·305	3·288	726
728	3·543	3·527	3·512	3·496	3·480	3·464	3·448	3·432	3·416	3·399	3·383	3·366	3·349	3·332	3·315	3·297	728
730	3·553	3·537	3·521	3·506	3·490	3·474	3·458	3·442	3·425	3·409	3·392	3·376	3·359	3·342	3·324	3·307	730
732	3·563	3·547	3·531	3·516	3·499	3·483	3·468	3·451	3·435	3·418	3·402	3·385	3·368	3·351	3·334	3·316	732
734	3·572	3·557	3·541	3·525	3·509	3·493	3·477	3·461	3·444	3·428	3·411	3·395	3·378	3·360	3·343	3·325	734
736	3·582	3·566	3·551	3·535	3·519	3·503	3·487	3·470	3·454	3·437	3·421	3·404	3·387	3·370	3·352	3·335	736
738	3·592	3·576	3·560	3·545	3·529	3·513	3·497	3·480	3·464	3·447	3·430	3·413	3·396	3·379	3·362	3·344	738
740	3·602	3·586	3·570	3·554	3·538	3·522	3·506	3·490	3·473	3·456	3·440	3·423	3·406	3·389	3·371	3·353	740
742	3·612	3·596	3·580	3·564	3·548	3·532	3·516	3·499	3·483	3·466	3·449	3·432	3·415	3·398	3·381	3·363	742
744	3·622	3·606	3·590	3·574	3·558	3·542	3·525	3·509	3·492	3·476	3·459	3·442	3·425	3·408	3·390	3·372	744
746	3·631	3·616	3·600	3·583	3·567	3·551	3·535	3·519	3·502	3·485	3·469	3·451	3·434	3·417	3·399	3·382	746
748	3·641	3·625	3·609	3·593	3·577	3·561	3·545	3·528	3·511	3·495	3·478	3·461	3·444	3·426	3·409	3·391	748
750	3·651	3·635	3·619	3·603	3·587	3·571	3·554	3·538	3·521	3·504	3·488	3·470	3·453	3·436	3·418	3·400	750
752	3·661	3·645	3·629	3·613	3·596	3·581	3·564	3·548	3·531	3·514	3·497	3·480	3·463	3·445	3·428	3·410	752
754	3·671	3·655	3·639	3·623	3·606	3·590	3·574	3·557	3·540	3·523	3·507	3·489	3·472	3·455	3·437	3·419	754
756	3·681	3·665	3·648	3·632	3·616	3·600	3·583	3·567	3·550	3·533	3·516	3·499	3·482	3·464	3·446	3·429	756
758	3·691	3·675	3·658	3·642	3·626	3·610	3·593	3·576	3·560	3·542	3·526	3·508	3·491	3·474	3·456	3·438	758
760	3·700	3·685	3·668	3·652	3·635	3·619	3·603	3·586	3·569	3·552	3·535	3·518	3·500	3·483	3·465	3·447	760
762	3·710	3·694	3·678	3·662	3·645	3·629	3·612	3·595	3·579	3·562	3·545	3·527	3·510	3·492	3·475	3·457	762
764	3·720	3·704	3·688	3·671	3·655	3·639	3·622	3·605	3·588	3·571	3·554	3·537	3·519	3·502	3·484	3·466	764
766	3·730	3·714	3·697	3·681	3·665	3·648	3·632	3·615	3·598	3·581	3·564	3·546	3·529	3·511	3·493	3·475	766
768	3·740	3·724	3·707	3·691	3·674	3·658	3·641	3·624	3·607	3·590	3·573	3·556	3·538	3·521	3·503	3·484	768
770	3·750	3·733	3·717	3·701	3·684	3·667	3·651	3·634	3·617	3·600	3·583	3·565	3·548	3·530	3·512	3·494	770

Liest man deshalb kurz vor Beginn der Analyse zunächst die Temperatur im Kühlwasser und den Barometerstand ab, sucht die entsprechende Zahl in der beiliegenden Tabelle nach und wägt von der Braunsteinprobe das Hundertfache dieser Zahl in Milligramm für die Analyse ab, so giebt das entwickelte Sauerstoffvolumen direct den Gehalt des Braunsteins an Mangan-
dioxyd in Gewichtsprocenten an. Es fällt mithin jede Rechnung fort und

die gasvolumetrische Methode erscheint hierdurch als das einfachste und bequemste unter allen Verfahren der Braunsteinbestimmung, das man vorziehen wird, wenn es sich um einzelne Analysen handelt. Beispielsweise wären abzuwägen für eine Analyse bei Barometerstand 740 mm und 16° 0,3506 g. Entwickeln sich bei der Zersetzung 71,6 ccm Sauerstoff, so enthält der Braunstein 71,6 Proc. Mangandioxyd.

Bei vielen gleichzeitig zu erledigenden Betriebsanalysen wird man wohl am praktischsten der maassanalytischen Methode von Baumann (S. 442) den Vorzug geben.

2. Die Eisenmethode.

Dieselbe wurde von Lunge¹⁾ beschrieben und von ihm wiederholt²⁾ warm empfohlen. Sie ist vom Verein deutscher Sodafabrikanten³⁾ als maassgebende Methode acceptirt und wird wie folgt ausgeführt.

Man wägt 1,0875 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in den mit Bunsen'schem Kautschukventil versehenen Auflösungskolben (Fig. 57), setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen à 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm conc. reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung (vgl. S. 250) an demselben Tage genau ermittelt worden ist⁴⁾, verschliesst den Kolben mit seinem Ventilkorke und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkalten muss das Ventil gut schliessen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titrirt mit Chamäleon, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $\frac{1}{2}$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jeder Cubikcentimeter 0,02175 g oder 2 Proc. MnO_2 .

II. Kohlensäure. Dieselbe wird nach S. 237 bestimmt⁵⁾. Ihr Gehalt soll 1 Proc. nicht übersteigen. Spuren von Kohlensäure erkennt man nach



¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 734.

²⁾ Chem. Ind. 1881, 373.

³⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 126.

⁴⁾ Man verdünnt hierbei die zu prüfende Eisenlösung mit dem 4—8fachen Volumen destillirten Wassers.

⁵⁾ Vergl. indessen die Bemerkungen Lunge's (Z. angew. Ch. 1891, 229) und seine ebendort mitgetheilte neue Methode der Kohlensäurebestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Lunge¹⁾, wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämtliche ihm anhaftende Luftbläschen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; die Kohlensäure zeigt sich in Form kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechslung mit Luftblasen nicht zulassen.

III. Feuchtigkeit²⁾. Von dem feinst zerriebenen Braunstein vertheilt man eine grössere Menge auf einem grossen Uhrglase in dünner Schicht, wägt ab und trocknet bis zur Gewichtsconstanz direct auf einem lebhaft kochenden Wasserbade oder im Trockenschrank bei 100°. In etwa 4 Stunden wird das Trocknen beendet werden können. Der Sicherheit halber kann man nach Lunge 6 Stunden trocknen, braucht aber dann nicht mehr durch weiteres Trocknen sich der Gewichtsconstanz zu versichern.

IV. Die zur Zersetzung nöthige Salzsäure³⁾. Man löst in einem Kolben mit Rückflusskühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabrik-Salzsäure, deren Gehalt durch Titiren (S. 313) ermittelt wurde, unter Anwendung von Wärme. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlauge versetzt, bis rothbraune Flocken von Eisenoxydhydrat entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

B. Weldon-Process.

Der Weldon-Process, welcher in England seit einer Reihe von Jahren bereits sehr allgemein, weniger noch in Deutschland eingeführt ist, beruht bekanntlich darauf, dass durch Kalkmilch gefälltes, in der entstehenden Chlorcalciumlauge suspendirtes Manganoxydulhydrat bei Gegenwart von überschüssigem Kalkhydrat (auf 2 Mol. Mn (OH)₂ 1 Mol. Ca (OH)₂), bei gleichzeitigem Erwärmen auf etwa 55° und Einblasen eines kräftigen Luftstromes sich in Mangansuperoxyd verwandelt. Bevor man in den Oxydationsthürmen die Regeneration vornimmt, muss die saure Manganelauge zur Entfernung der Sesquioxyde durch kohlen-sauren Kalk (in Form von gepulverter Kreide, Kreidemilch, Kalkstein) neutralisirt und die resultirende neutrale Flüssigkeit abgeklärt sein.

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 735.

²⁾ M. Liebig (Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 817) weist darauf hin, dass nach Fresenius und nach Mohr die hygroskopische Feuchtigkeit bei 100° nur langsam und unvollständig, dagegen bei 120° vollständig entweiche. In England trocknet man allgemein bei 100° — ein Nachtheil für die Verkäufer, da Feuchtigkeitsverlust und Gehalt an MnO₂ nicht in einfachem Verhältnisse stehen.

³⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 126.

Der Weldon-Process entsprang zugleich einer hygienischen Calamität und einem finanziellen Uebelstande. In ersterer Beziehung wurden die aus den Chlorentwicklern abfliessenden Manganlaugen in Folge ihres Gehaltes an Chlor und Salzsäure eine arge Belästigung einer weiten Umgebung und in letzterer Hinsicht hatte man mit einer constanten erheblichen Verlustquelle an Mangan und einer damit Hand in Hand gehenden stetigen Vertheuerung des Braunsteines zu rechnen.

Um hier noch etwas mehr auf die Details der Weldon-Regeneration¹⁾ einzugehen, so werden bei dem in den meisten Fabriken eingeführten Apparat von Weldon die aus den Chlorentwicklern in ein Sammelbassin laufenden Laugen hier mit kohlen-saurem Kalk fast neutralisirt und durch eine Pumpe in eiserne Absetzkästen gehoben, woraus die klare Manganchlorür-lauge (mit den Waschwässern) in die eisernen Oxydations-thürme von 10 m Höhe und 2 m Durchmesser gelangt. Hierin wird sie durch Dampf auf 55° erhitzt, dann aus einem über den Thürmen befindlichen Reservoir Kalkmilch in bestimmter Menge zugeführt und durch ein Doppelgebläse mit Windkessel durch ein auf den Boden des Thurmes reichendes, in viele Oeffnungen ausmündendes Rohr Luft eingeblasen.

Der Fortgang der Oxydation wird durch öftere Probenahmen und Titiren des sich mehr und mehr schwärzenden Schlammes mit Eisen-oxydullösung und Kaliumpermanganat (nach S. 448) (oder einfacher mittelst der maassanalytischen Wasserstoffsuperoxyd-Methode von Baumann, S. 442) beobachtet. Gegen Ende kommt die „Beendigungslauge“ hinzu, d. h. so viel Manganchlorürlösung, bis kein Mangan mehr ausgefällt wird. Es gilt, ein möglichst kalkarmes Mangansuperoxyd zu bekommen; ein Schlamm von der Zusammensetzung $MnO_2 \cdot CaO$ giebt mit 6 HCl 2 Chlor; ein solcher von $2 MnO_2 \cdot CaO$ dagegen mit 10 HCl 4 Chlor. Im günstigsten Falle erzielt man die Verbindung $2 MnO_2 \cdot CaO$, sog. „sauren manganig-sauren Kalk“ (ohne Kalk $Mn_2O_3 = MnO_2 \cdot MnO$), so dass auf 1 Mol. $MnCl_2$ der Lauge $1\frac{1}{2}$ Mol. $Ca(OH)_2$ zugesetzt werden müssen.

Eine Oxydation dauert 4—5 Stunden, ein tüchtiger Arbeiter überwacht die ganze Regeneration, einschliesslich der Schlammprüfung. Zuweilen fällt die „Charge“ statt schwarz roth aus, infolge Bildung von Mn_3O_4 , oder bei zu raschem Kalkzusatz und zu hoher Temperatur entsteht eine „steife“ Charge, Fehler, welche schwer zu verbessern sind.

Der ganze Niederschlag, „Weldonschlamm“, gelangt aus dem Thurm in ein Schlammklär-bassin, von wo die Chlorcalciumlauge mit 70 Proc. des Gesamtchlors abgehoben und fortgelassen wird, während der Schlamm gewaschen in die Chlorentwickler fliesst.

¹⁾ Wir folgen hier dem zu Unterrichtszwecken vortrefflich geeigneten „Lehrbuch der technischen Chemie“ von Ost. Berlin, R. Oppenheim, 1890, S. 102.

Man prüft den Weldon-Schlamm auf Mangansuperoxyd, Gesamt-Mangan und „Basis“, deren Bestimmungen nach Lunge¹⁾ wie folgt vorgenommen werden.

1. Bestimmung des Mangansuperoxydes²⁾. Man stellt an demselben Tage genau den Titer der sauren Eisenlösung (S. 448) mit Halb-Normal-Chamäleon. Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon heissen x.

Man pipettirt hierauf 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, entnimmt 10 ccm des Manganschlammes, welcher unmittelbar vorher in der Flasche gut umgeschüttelt worden ist (Umrühren genügt nicht), spritzt die Pipette aussen ab, lässt jetzt ihren Inhalt in das Becherglas zu der Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen gebliebenen Schlamm mit der Spritzflasche nach. Nachdem sich beim Umschwenken Alles gelöst hat, wird mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit Chamäleon austitriert; die verbrauchten Cubikcentimeter des letzteren heissen y. Die Menge des MnO_2 in Grammen pro Liter des Schlammes beträgt alsdann: $2,175 \cdot (x - y)$.

Beispiel. Man habe für 25 ccm der Eisenlösung 35 ccm Chamäleon, nach Einführung von 10 ccm Manganschlamm aber nur noch 18,5 ccm Chamäleon gebraucht, so sind im Liter des Schlammes $2,175 \cdot (35 - 18,5) = 35,88$ g MnO_2 enthalten.

2. Gesamt-Mangangehalt des Schlammes. Man entnimmt 10 ccm des letzteren mit derselben Vorsicht wie in No. 1, kocht mit starker Salzsäure bis zur Verjagung des Chlors, stumpft den Ueberschuss der Säure mit gepulvertem Marmor oder gefällttem Calciumcarbonat ab, setzt concentrirte filtrirte Chlorkalklösung hinzu, kocht einige Minuten, bis die Farbe des Ganzen stark roth wird und dabei noch überschüssiger Chlorkalk zu riechen ist, und zerstört die rothe Farbe wieder durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol. Sämmtliches Mangan ist jetzt im Zustande von Mangansuperoxyd, welches man abfiltrirt und auswäscht. Man versäume nicht zu prüfen, ob das Filtrat sich mit Chlorkalklösung noch bräunt, also noch Mangan enthält. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Jodkalium-Stärkepapier keine Reaction mehr giebt. Hierauf wirft man das Filter sammt dem Niederschlage in 25 ccm der sauren Eisenlösung (S. 448), setzt, wenn sich nicht alles Superoxyd löst, noch weitere 25 ccm der Eisenlösung zu, verdünnt mit ca. 100 ccm Wasser und titriert mit Halb-Normal-Chamäleon zurück. Die Berechnung ist genau wie in No. 1.

3. Bestimmung der „Basis“. Unter „Basis“ versteht man alle

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 826; in neuester Fassung in Lunge's Taschenbuch 1883, 127.

²⁾ Vergl. auch die auf S. 442 u. ff. besprochenen anderen Bestimmungsmethoden des Mangansuperoxydes.

Monoxyde des Schlammes, welche Salzsäure beanspruchen, aber kein Chlor abgeben. Sie kann Kalk, Eisen, Magnesia oder Mangan sein.

Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis 50 ccm) Normal-Oxalsäurelösung (63 g kryst. Oxalsäure in 1 l) auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 60—80°, setzt 10 ccm Manganschlamm aus einer Pipette mit derselben Vorsicht wie in No. 1 zu und schüttelt, bis der Niederschlag rein weiss, nicht mehr gelblich erscheint, was bei obiger Temperatur sehr bald eintritt. Man verdünnt nun auf 202 ccm (die 2 ccm entsprechen dem Volum des Niederschlages und werden in einem 200 ccm-Kolben durch einen Feilstrich bezeichnet), giesst durch ein trockenes Faltenfilter und titriert 100 ccm des Filtrats mit Normalnatronlauge zurück¹⁾. Die verbrauchten Cubikcentimeter Normalnatronlauge heissen z. Die Oxalsäure dient 1. zur Zersetzung mit MnO_2 in MnO und CO_2 , 2. zur Sättigung des neu entstehenden MnO , 3. zur Sättigung der ursprünglich vorhandenen Monoxyde etc. incl. MnO , d. i. der „Basis“; 4. der unverbrauchte Rest ist = 2 z. Der Posten 1 ist gleich dem Posten 2, und beide zusammen gleich der Grösse $x-y$ von der MnO_2 -Bestimmung in No. 1, weil die Oxalsäure normal, das Chamäleon aber nur halbnormal ist. Der Posten 3 entspricht der ursprünglich angewendeten Menge Oxalsäure, also 25 (resp. 50) ccm, abzüglich $x-y$ und 2 z, also ist diese Grösse $w = 25$ (resp. 50) $-(x + 2z) + y$. Unter „Basis“ versteht man nun das Verhältniss des Postens 3, ausgedrückt durch w, zu dem Posten 1, ausgedrückt durch $\frac{x-y}{2}$ (weil das Natron normal, das Chamäleon halbnormal ist); sie ist

$$\text{also} = \frac{2w}{x-y}.$$

Beispiel. Man habe 10 ccm des regenerirten Schlammes mit 25 ccm Normaloxalsäure erwärmt, auf 202 ccm gebracht und für 100 ccm des Filtrates 1,6 ccm Normalnatron angewendet. Dies verdoppelt = 3,2 und von 25 abgezogen giebt 21,8 ccm verbrauchter Oxalsäure. Hiervon werden die Anzahl Cubikcentimeter Halb-Normal-Chamäleon abgezogen, welche beim Titriren auf MnO_2 nöthig waren, in unserem Falle 35—18,5 = 16,5 ccm. Es bleiben somit für die Basis 5,3 ccm. In dieselben theilt man mit $\frac{16,5}{2}$, woraus 0,642 als Zahl für die Basis sich ergibt.

Man hat wohl zu beachten, dass es sich bei der Chlorkalkfabrikation unter Benutzung des Weldon-Processes nicht um eine Entwicklung von Chlor aus Braunstein, sondern aus stets von Neuem aus den sauren Manganaugen regenerirtem Mangansuperoxyd in Form von Weldon-Schlamm

¹⁾ Man muss hier als Indicator Lackmustinctur oder Rosolsäure gebrauchen. Methylorange ist für Oxalsäure nicht verwendbar (vergl. S. 122).

handelt. Nur der bei diesem Regenerations-Processe unvermeidliche geringe Manganverlust muss in Form von Braunstein ersetzt werden.

Es sei noch erwähnt, dass man bei der Darstellung des Chlors aus dem regenerirten Mangansuperoxyd im Betriebe die Grenze der Säurezugabe und die Beendigung der Chlorentwicklung durch Beobachtung der Farbe der Flüssigkeit in den Chlortrögen verfolgt; dieselbe muss nach M. Liebig¹⁾ im ersteren Falle dunkel gefärbt, sie soll im zweiten klar, aber kaffeebraun sein und nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Proc. freie Säure enthalten. Auf letztere wird mit titrirter Natronlauge — man setzt zu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht — geprüft.

Das erhaltene Chlorgas wird, da es (im Gegensatze zu dem bei dem Deacon-Hurter-Process gewonnenen Gase) nahezu rein ist, selten geprüft.

C. Deacon-Hurter-Process²⁾.

Beim Mangan-Weldon-Process gehen etwa 70 Proc. der angewendeten Salzsäure mit der Chlorcalciumlauge verloren. Das Verfahren von Deacon-Hurter, welches jetzt etwa zwei Jahrzehnte in der Technik eingeführt ist, verspricht, alles Chlor der Salzsäure nutzbar und den Braunstein entbehrlich zu machen, durch Oxydation der Salzsäure mittelst Luftsauerstoff. Diese Oxydation findet Statt bei Gegenwart von Kupferchlorid oder -sulfat (aus Sulfat entsteht dann theilweise Chlorid) bei 375—400°. Die Kupfersalze betheiligen sich nicht activ an der Reaction; man kann mit einer kleinen Menge derselben theoretisch unendlich grosse Mengen Salzsäure mit Luft oxydiren, sie wirken als „Contactsubstanz“, d. h. man weiss ihre Wirkung bis jetzt nicht zu erklären. Die Reaction beginnt bei 204°, über 427° verflüchtigt sich Kupferchlorid. Andere Stoffe wirken schlechter als Kupfersalze.

Deacon-Hurter's Verfahren ist in mehreren englischen Fabriken, in Deutschland bei der Rhenania und bei Kunheim im Betriebe. Zerschlagene Ziegelsteine von Nussgrösse werden mit Kupferchloridlösung getränkt und getrocknet, dann in einen eisernen, innen ausgemauerten Zersetzungsthurm auf Zwischenlagern lose geschichtet; das aus den Sulfatöfen entweichende Salzsäuregas wird, ohne vorher durch Wasser absorbirt zu werden, mit Luft gemischt, in diesen Zersetzungsthurm geleitet, nachdem es, da seine Temperatur nicht hoch genug ist, in eisernen U-förmigen Ueberhitzern, ähnlich den Winderhitzern der Hochöfen, auf 400° erhitzt ist.

¹⁾ Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 816.

²⁾ Die den technischen Ueberblick dieses interessanten Processes enthaltende Einleitung ist dem von uns mehrfach citirten trefflichen Lehrbuche der technischen Chemie von Ost (S. 103) entnommen. Vergl. auch Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 841—865.

Das Verfahren bietet viele Schwierigkeiten, welche im Grossen noch nicht ganz überwunden sind. Die Temperatur von 400° ist schwer festzuhalten, Flugstaub (Eisensulfat und Chlorid) macht die Thonstücke bald unwirksam, die Oxydation ist eine unvollständige, so dass der Chlorstrom zur Entfernung der unverändert gebliebenen Salzsäure Koksthürme mit Wasser und zum nachherigen Trocknen solche mit Schwefelsäure passiren muss. Dann ist das Chlorgas durch Stickstoff etc. so verdünnt (das Gas enthält nur 8—10 Proc. Chlor), dass damit Chlorkalk in den gewöhnlichen Kammern nicht erzeugt werden kann; es muss eine sehr grosse Kalkoberfläche in Etagenkammern mit kostspieligen Schieferböden durchstreichen, um absorbirt zu werden. Besser eignet sich dies Chlor aber zur Herstellung von Kaliumchlorat.

Indessen sind die Vorzüge des Deacon-Hurter-Verfahrens, namentlich die unmittelbare Verwendbarkeit der Sulfatöfengase und die Vermeidung der schädlichen verlustreichen Abfalllaugen so erheblich, dass sie zu weiteren Versuchen reizen.

Es seien hier auch noch einige auf den Deacon-Hurter-Process Bezug habende neuere Patente erwähnt.

Beim genannten Prozesse ist es vortheilhaft, dass das Chlorwasserstoffgas so trocken wie möglich in den Zersetzer tritt. Nach Deacon und Hurter¹⁾ in Widnes wird desshalb das aus dem Sulfatofen kommende Gemisch von Chlorwasserstoff und Wasserdampf erst abgekühlt und steigt dann in einem Thurm herabrieselnder concentrirter Schwefelsäure entgegen.

Die beim Deacon-Hurter-Process aus dem Zersetzungsapparate austretenden Gase enthalten immer noch etwas Chlorwasserstoff. Wenn man dies, wie gebräuchlich, durch Waschen mit Wasser entfernt, so erhält man eine wegen ihrer Verdünnung nahezu werthlose Salzsäure. Deacon und Hurter²⁾ wollen nun den Chlorwasserstoff dadurch entfernen, dass sie die Gase mit Weldonschlamm in Berührung bringen, wobei natürlich die entsprechende Menge Chlor entwickelt wird. Der Weldonschlamm rinnt in einem mit Feuerstein ausgesetzten Thurm herunter, während die Gase in demselben nach oben steigen. Die unten ankommende Flüssigkeit wird nach dem Weldon-Verfahren aufgearbeitet.

Hargreaves und Robinson³⁾ in Widnes beschleunigen die Zersetzung beim Deacon-Hurter-Verfahren, indem sie Chlorwasserstoffgas warm mit einer geringen Menge Kupferchloriddampf vermischen und durch den Zersetzungsapparat einer Deacon-Einrichtung führen. (Ueber die

1) Engl. P. 2104/1888; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. 1890, 106.

2) Engl. P. 2311/1888; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. 1890, 106.

3) Engl. P. 5673/1886; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. 1889, 96.

Chlorkalk-Bereitung aus diesem Gase in einer besonders eingerichteten Chlorkalkkammer siehe unter technischen Details im Abschnitte „Chlorkalk“.

Die bei technischen Processen entwickelte Salzsäure ist häufig zu unrein für viele Verwendungen. Dies gilt z. B. von der „Ofensäure“ des Sulfatprocesses im Gegensatz zu der reineren „Pfannensäure“ (vgl. S. 303); ferner von der gesammten Salzsäure bei solchen Processen, welche von vornherein in directer Berührung mit Feuergasen ausgeführt werden, wie unter anderem in Mactear's mechanischem Sulfatofen, ferner bei dem Hargreaves-Verfahren, bei manchen der neueren Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure aus Chlorcalcium oder Chlormagnesium. Die bei den erwähnten und ähnlichen Processen abgeschiedenen salzsäurehaltigen Gase sind im Besonderen zu unrein für die Verwendung bei dem Deacon-Hurter-Process oder ähnlichen Verfahren zur Chlorbereitung wegen ihres hohen Gehaltes an fremden Gasen, besonders aber auch wegen desjenigen an Schwefelsäure, Eisensalzen, Kohlenstaub und anderen mechanischen Verunreinigungen. Die „katalytische Substanz“ des Deacon'schen und ähnlicher Verfahren wird durch so verunreinigte Gase in kurzer Zeit unwirksam gemacht, und man kann desshalb bei dem gewöhnlichen Sulfatprocess nur die aus der Pfanne entweichenden Gase in den Deacon-Apparat leiten, während man die Ofengase zu flüssiger unreiner Salzsäure condensiren und anderweitig verwenden muss.

Lunge¹⁾ und Naef empfehlen nun, diese Säure zunächst zu flüssiger Salzsäure von starker Concentration zu condensiren. Aus dieser wird dann durch einen heissen Luftstrom ein Theil Chlorwasserstoff ausgetrieben, wobei ein für den Deacon-Hurter-Process geeigneter Luftüberschuss benutzt wird. Dies Austreiben lässt sich ohne grossen Luftüberschuss und Verdampfung von sehr viel Wasser in Trögen u. dgl. nicht ausführen, geht aber befriedigend von statten, wenn die unreine Säure in einem Thurm (besonders dem Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurm, D. P. 35126 und 40625) dem heissen Luftstrom entgegenrieselt. Statt Luft verwendet man zweckmässig das ohnehin schon heisse und chlorwasserstoffhaltige Gas der Sulfatcalciniröfen.

Das deutsche Patent ist nach Hasenclever²⁾ erloschen.

Doch wenden wir uns nun zur analytischen Betriebscontrole des Deacon-Hurter-Processes!

Das aus dem Zersetzungsapparat (Chlorentwicklungsapparat) tretende Gasmisch besteht aus Chlor, unzersetzter Salzsäure, Wasserdampf, Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff und Kohlensäure. Man bestimmt hiervon

¹⁾ D. R. P. 52262; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. 1892, 82; Z. angew. Ch. 1890, 340.

²⁾ „Die Sodafabrikation im Jahre 1890“ mitgetheilt in Chem. Z. Rep. 1891, 179.

wirksames Chlor, Gesamtchlor (Cl und HCl) und aus beiden Daten den Grad der Zersetzung¹⁾, ferner den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumprocenten, sowie endlich den Kohlensäuregehalt des Gases.

Man verfährt bei dieser Untersuchung nach Winkler²⁾ wie folgt.

Man aspirirt 5 l des zu untersuchenden Gases durch 500 ccm Natronlauge von 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen und verwendet je 100 ccm der Flüssigkeit für die folgenden Bestimmungen:

1. Wirksames Chlor wird nach Penot's Methode (S. 476), jedoch mit einer Arsenlösung, welche 3,486 g As₂O₃ im Liter enthält (1 ccm \doteq 0,0025 g Cl), bestimmt.

2. Gesamtchlor (Cl u. HCl) wird bestimmt durch Titriren von 100 ccm der obigen Flüssigkeit nach beinahe völliger Neutralisation (noch ganz schwache blaue Reaction auf empfindlichem Lackmuspapier!) mit Silberlösung, von welcher 1 ccm ebenfalls 0,0025 g Cl entspricht (also ein Liter 11,972 g Ag NO₃ enthält³⁾).

Beispiel. Die jeweils zu den beiden Bestimmungen angewendeten 100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Man habe nun gebraucht 1. 50 ccm Arsenlösung = $50 \times 0,0025 = 0,125$ g wirksames Chlor; 2. 100 ccm Silberlösung = $100 \times 0,0025 = 0,250$ g Gesamtchlor, so ergibt sich der Grad der Zersetzung aus der Gleichung:

$$0,250 : 0,125 = 100 : x$$

$$x = 50 \text{ Proc.}$$

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maass der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältniss zwischen Chlor und Chlorwasserstoff.

Will man nun aber ferner wissen, mit wieviel Volumenprocenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon'schen Zersetzer verlässt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Cubikcentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,00318 g;

¹⁾ Bekanntlich wird beim Deacon-Hurter-Process nur etwa die Hälfte der Salzsäure zu Chlor oxydirt.

²⁾ Winkler's Industriegase II, S. 318 (nach einer ihm gemachten Privatmittheilung von Hasenclever).

³⁾ Winkler (l. c.) bemerkt: „Wenn, wie es scheint, diese Titriren (des gesammten Chlors) direct erfolgt, so stehen durch Bildung von Chlorsäure Fehler zu befürchten; es ist nöthig, dass die in der Flüssigkeit enthaltene unterchlorige Säure vorher reducirt werde, und desshalb dürfte es sich empfehlen, die Bestimmung des wirksamen Chlors zuerst vorzunehmen, dieselbe Flüssigkeitsprobe hierauf anzusäuern und sie, unbekümmert um ihren Arsensäuregehalt, mit Silberlösung zu titriren.“

somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 39,3 ccm Cl pro Liter nicht absorbirten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbirbaren, direct gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesamtchlors vorhanden

$$= \frac{0,250}{2} = 0,125 \text{ g Cl} = 0,1285 \text{ g HCl.}$$

1 ccm HCl wiegt 0,00163 g, folglich entsprechen

$$0,1285 \text{ g} = 78,8 \text{ ccm HCl}$$

pro Liter nichtabsorbirten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verliess, zusammen aus:

1000,0 ccm Sauerstoff und Stickstoff,
78,8 - Chlorwasserstoff,
39,3 - Chlor

oder in Volumenprocenten ausgedrückt:

89,44 Vol.-Proc. Sauerstoff und Stickstoff,
7,04 - - Chlorwasserstoff,
3,52 - - Chlor.

3. Den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumenprocenten ermittelt man aus der Bestimmung des Gesamtchlors wie folgt.

Die gefundenen 0,250 g Gesamtchlor entsprechen 0,257 g oder 157,6 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus

1000,0 ccm Luft,
157,6 - Chlorwasserstoff,

was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Vol.-Proc. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen grossen Einfluss auf das Resultat. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Cubikcentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichtes des Wasserstoffes setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von 1 ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispielles diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergibt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer:

$$\frac{0,125 \text{ g wirks. Cl}}{0,0032} = 39,06 \text{ ccm} = 3,49 \text{ Vol.-Proc. Cl (statt 3,52)}$$

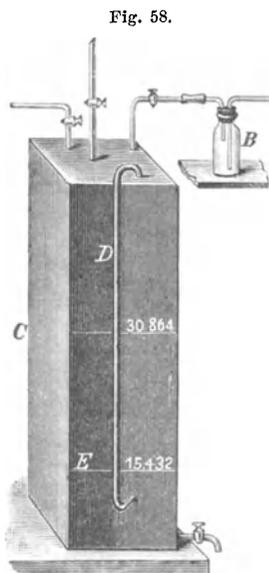
$$\frac{0,125 \text{ g unwirks. Cl.}}{0,0016} = 78,12 \text{ ccm} = 6,99 \text{ Vol.-Proc. Cl (statt 7,04)}$$

Beim Eintritt in den Zersetzer:

$$\frac{0,250 \text{ g Gesamt-Cl}}{0,0016} = 156,25 \text{ ccm} = 13,51 \text{ Vol.-Proc. HCl (statt 13,61)}.$$

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Correctionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler in der Hauptsache immer derselbe bleibt und man auch ohne dieselbe genügend vergleichbare Resultate erhält.

In neuerer Zeit hat Younger¹⁾ eine neue Methode zur Bestimmung von Chlor und Salzsäure in Deacon-Gasen angegeben. Er betont zunächst, dass die Voraussetzung, dass alles freie Chlor durch die Natronlösung in Hypochlorit umgewandelt und kein Chlorid gebildet werde, unrichtig und dass es bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Salzsäure in den Gasen unmöglich ist, irgendwie zuverlässige Resultate zu erhalten. Nach einem anderen Verfahren lässt man durch Wasser absorbieren und eliminirt das freie Chlor mittelst Quecksilber. Wegen der stets im käuflichen Quecksilber vorhandenen Verunreinigungen erhielt Verf. immer unrichtige Resultate. Die Methode des Verf.'s, welche sehr genaue Resultate giebt, beruht auf Absorption der Gase durch eine Lösung von arseniger Säure, wobei Verf. sich eines Aspirators bedient, der directe Ablesung des Gewichtes Chlor in der Raumeinheit des Gases gestattet. Durch Titration derselben Flüssigkeit mit Silbernitrat erfährt man dann den etwaigen Gehalt des Gases an Chlorwasserstoff.



Zur Absorption dient ein Cylinder von 20 Zoll (1 engl. Zoll = 2,54 cm) Höhe und 7—8 Zoll Durchmesser. Die Röhre, durch welche die Gase eintreten, ist an ihrem unteren, nach aufwärts gebogenen Ende mit einem dünnen Baumwolltuch umwickelt, damit das Gas in feine Bläschen vertheilt wird. Zugleich ist Sorge zu tragen, dass die Zuleitungsröhre in der Achse des Cylinders steht, damit nicht die Gasblasen an der Seite des Cylinders aufwärts gehen. Der mit 100 ccm einer wässrigen Arsenigsäurelösung, von welcher 1 ccm 0,15432 grain (1 grain = 0,0648 g) Chlor entspricht, beschickte Cylinder schliesst sich an das in der Abbildung sichtbare Fläschchen, welches eine Lösung von etwa 1 g Jodkalium in Wasser enthält. Die Arseniklösung wird durch sehr wenig Indigcarmin blau ge-

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1889, 88; Chem. Z. Rep. 1889, No. 16.

färbt. An dem Aspirator ist ein Raum von 1 Cubikfuss (0,0283 cbm) in beliebig viele, z. B. 112 Theile getheilt. An der einen Seite des Wasserstandsglases sind die Ablesungen für die grains Chlor pro 1 Cubikfuss Gas, während an der anderen Seite auf denselben Linien das entsprechende Volum der durchgesaugten Gasmengen angegeben ist. Bei Beendigung eines Versuches wird zunächst in dem Jodkalium Jod frei und gleich darauf das Indigcarmin gebleicht, worauf man die Aspiration unterbricht und abliest. Bezeichnet z. B. E 1 Cubikfuss und steht das Wasser bei Beendigung des Versuches auf E , so enthält 1 Cubikfuss Gas 15,432 grains Chlor. Steht das Wasserniveau auf $\frac{1}{2}$ Cubikfuss, so enthält das Gas 30,864 grains Chlor pro 1 Cubikfuss u. s. f.

Zur Bestimmung der Salzsäure titirt man nach der Aspiration 10 ccm der gebrauchten Arseniklösung mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat. Enthielt das Gas keine Salzsäure, so sind 28,2 ccm der Lösung erforderlich, und zwar für die aus dem Chlor erzeugte Salzsäure. Die über 28,2 ccm hinaus nöthige Menge Silbernitrat entspricht der in dem Gase vorhandenen Salzsäure.

Das in der Jodkaliumflasche frei gewordene Jod entspricht etwa 0,2—0,3 grains Chlor. Die Vorlage von Jodkalium ist als Indicator nicht nöthig und dient im Wesentlichen nur, um zu sehen, ob die Aspiration nicht zu schnell erfolgt und Chlor unabsorbirt aus der Arseniklösung entweicht.

In einer weiteren Mittheilung giebt Younger¹⁾ folgende Anleitung zur Untersuchung der Deacon-Gase: Man saugt eine bestimmte Gasmenge zunächst durch gewogene Flaschen mit conc. Schwefelsäure (Gewichtszunahme-Wasser), hierauf durch ein Rohr mit Arseniklösung zur Absorption von Chlor und Chlorwasserstoff (wie oben) und zuletzt durch einen Sauerstoffabsorptionsapparat.

4. Die Kohlensäurebestimmung²⁾ ist wesentlich, da die Anwendung eines kohlenensäurehaltigen Chlorgases zur Darstellung von Chlorkalk die Erzeugung eines hochgradigen Productes unmöglich macht³⁾.

Man leitet nach Hasenclever ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Chlorbariumlösung, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passirt hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, das kohlen saure Barium abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, worauf man es entweder direct glüht und wägt, oder es in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in schwefelsaures Barium überführt. Aus dem Gewichte des geglühten

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1890, 159.

²⁾ Winkler, Untersuchung der Industriegase (1876) II, 368.

³⁾ Vergl. Hurter „Beitrag zur Technologie des Chlorkalks“, Dingl. 223, 417; 224, 71; Wagner's Jahresber. 1877, 322.

Niederschlag berechnet man die Kohlensäure in Grammen ($1 \text{ g BaSO}_4 = 0,1888 \text{ g CO}_2$) und stellt die Vergleiche mit je 20 Liter in den Aspirator übergetretenen Gases an.

D. Kalkstein, gebrannter und gelöschter Kalk

finden sich in dem entsprechenden späteren Abschnitte dieses Bandes (unter „Mörtelindustrie“).

Hier seien einige Mittheilungen über die Beurtheilung der Brauchbarkeit eines Kalkes zur Chlorkalkfabrikation gemacht, wobei wir den Angaben von Lunge¹⁾ folgen.

Der zur Fabrikation von Chlorkalk bestimmte Kalk muss von ganz besonderer Reinheit sein, und hängt davon zum grossen Theile die Möglichkeit ab, starken und haltbaren Chlorkalk zu fabriciren. Dazu gehört einmal, dass der angewendete Kalkstein den hinreichenden Grad von Reinheit habe, zweitens, dass derselbe so gut wie möglich gebrannt sei. Um das letztere, unentbehrliche Erforderniss zu erfüllen, ziehen die meisten Fabrikanten es vor, ihren Kalk selbst zu brennen. Diejenigen von Lancashire sind in der glücklichen Lage, von Buxton in Derbyshire einen gebrannten Kalk beziehen zu können, welcher nicht nur ungemein rein ist und ihnen täglich per Eisenbahn frisch auf den Fabrikhof geliefert wird, sondern auch die sehr angenehme Eigenschaft besitzt, dass beim Löschen desselben die nicht durchgebrannten Theile desselben als steinige Stücke (yelks) zurückbleiben, so dass das feinpulverige Kalkhydrat fast gar nicht mit Calciumcarbonat verunreinigt ist. Die meisten Aetzkalke sind aber nicht so gutartig, und nur eigenes Brennen derselben vermag dem Fabrikanten genügende Sicherheit in Bezug auf ihren Gehalt an Kohlensäure zu gewähren.

Der zum Chlorkalk zu verwendende Kalkstein muss schon darum möglichst frei von in Säuren unlöslichen Bestandtheilen, z. B. Thon, Sand etc. sein, weil diese natürlich nicht in Chlorkalk übergehen und also nur bei Freisein davon das Product seine möglichste Stärke erreichen kann. Auch klärt sich thonhaltiger Chlorkalk beim Auflösen sehr schwer ab und wird deshalb von Bleichern, Papierfabrikanten etc. verworfen. Da ferner die Consumenten stets eine vollkommen weisse Waare verlangen, so darf der Kalkstein so gut wie gar kein Eisen und Mangan enthalten; auch sollen diese Metalle seiner Haltbarkeit schaden, was aber nicht bestimmt ausgemacht ist. Auch einen Gehalt an Magnesia sieht man sehr ungern in Kalksteinen, weil dies durch die grosse Zerfliesslichkeit des Chlormagnesiums den Chlorkalk weniger haltbar machen soll; zwar wird dies von manchen Seiten bestritten, aber sicher ist es, dass

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 756.

z. B. am Tyne die dort brechenden magnesiahaltigen Kalksteine aus der Kohlenformation und dem Zechstein für ganz untauglich zur Chlorkalkfabrikation befunden worden sind. Eine Dunkelfärbung des Kalksteines durch organische, bituminöse Substanzen ist dagegen ganz unschädlich, da diese beim Brennen vollständig zerstört werden.

In Balard's „Rapports du Jury international“ (7, 49) findet sich die Angabe, dass es mehr auf die physikalischen als auf die chemischen Eigenschaften des Kalksteins ankomme, ob er sich gut zum Chlorkalk eigne oder nicht; ein reiner, aber krystallinischer Kalkstein sei sehr schlecht dafür, während man in Chauny einen Kalkstein mit mehr als 2 Proc. Kiesel und Thon vorziehe. Diese Angabe widerspricht aller Erfahrung. Lunge hat nie schöneren und stärkeren Chlorkalk (von 39 bis 40 Proc. bleichendem Chlor) gemacht, als mit einer Schiffsladung von ganz deutlich krystallisirtem, fast kalkspathähnlichem Kalkstein von Nord-Irland, welche ihm zufällig in die Hände gekommen war. In Chauny, welches Balard citirt, machte man übrigens, wenigstens zur Zeit, wo Lunge in der englischen Grossindustrie thätig war, in der Regel keinen 35 procentigen, sondern nur 20 bis 30 procentigen Chlorkalk, was schon eher mit so unreinem Kalkstein angeht.

Es scheint nach Lunge allerdings, von Uebertreibungen abgesehen, festzustehen, dass auch die physikalischen Eigenschaften eines Kalksteines, beziehungsweise des daraus gebrannten Kalkes, erheblichen Einfluss auf die Fabrikation von Chlorkalk aus demselben haben. Die „fetten“ Kalke, welche sich rasch löschen und zu einem feinen, leichten Pulver zerfallen, absorbiren das Chlor viel rascher als die „mageren“ Kalke, welche beim Löschen ein sandiges Pulver geben, selbst wenn die Analyse beide als fast rein erweist und keinen Unterschied zwischen ihnen wahrnehmen lässt. Auch hält sich der Chlorkalk aus fettem Kalk viel besser, als der aus magerem Kalk; letzterer enthält mehr chlorsaure Salze und neigt mehr zur Zersetzung unter Ausgebung von Gasen; doch zieht ersterer leichter Feuchtigkeit aus der Luft an und wird schmierig¹⁾.

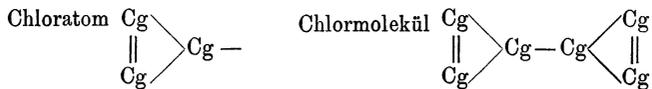
In England wendet man für Chlorkalk ausser dem schon genannten Kalk von Buxton namentlich den nordfranzösischen, der Kreide nahestehenden Kalkstein von dem Seineufer unterhalb Rouen an, welcher von den Kohlenschiffen vom Tyne als Ballast zurückgenommen und daher zu sehr billigem Preise verkauft wird. Dieser Kalkstein, gewöhnlich „French cliff“ genannt, ist ungemein rein; er giebt oft gar keine Reaction auf Eisen und lässt nur Bruchtheile eines Procentes an in Säure unlöslichen Bestandtheilen. Man prüft ihn ausserdem durch Schaben mit dem Messer, wobei er ein unfühlbares, durchaus nicht grandiges Pulver geben soll. Man ge-

¹⁾ Wright, Chem. N. 16, 126.

winnt daraus aber einen viel lockereren Chlorkalk als mit eigentlichen Kalksteinen, wie mit denen von Buxton oder Nord-Irland, so dass man etwa ein Fünftel mehr Fastage dafür braucht. Auch setzen sich die Lösungen des aus „Cliff“ gemachten Chlorkalks nicht so schnell ab, wie die von Kalkstein-Chlorkalk; namentlich ziehen die Bleichereien den letzteren vor, während die Papierfabriken oft den Chlorkalk aus der nordfranzösischen Kreide lieber haben.

E. Chlorkalk.

Allgemeines. a) Theoretisches etc. Auch in einem Handbuche der chemisch-technischen Untersuchungen wollen wir bei kurzer Besprechung einiger wichtiger Eigenschaften des Chlors die so interessante Beobachtung von V. Meyer nicht übergehen, dass das Volumgewicht dieses Gases (nach Bunsen = 2,4482) von 800 bis 1200^o abnimmt und von da bis zu der höchsten Versuchstemperatur (1567^o) constant = 1,60 bis 1,66 bleibt, d. h. genau zwei Drittel des gewöhnlichen Volumgewichtes. Nach V. Meyer besteht also entweder ein Atom Chlor (35,5) aus drei Atomen eines neuen Elementes mit dem Atomgewicht $\frac{35,5}{3} = 11,8$, was man „Chlorogen“ nennen und als dreierwerthig ansehen könnte.

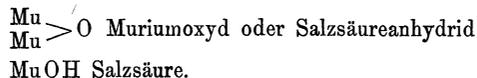


Bei über 1200^o würden also zwei solche Chlormoleküle in drei Moleküle



zerfallen.

Oder aber wäre das Chlor das Superoxyd eines hypothetischen Elementes „Murium“. Und man hätte dann die Salzsäure als Sauerstoffsäure anzusehen:



In höherer Temperatur würden sich dann 2 Volumina Muriumsuperoxyd (d. h. unser heutiges Chlor) spalten in 2 Volumina Muriumoxyd (Mu₂O) und 1 Volumen O₂.

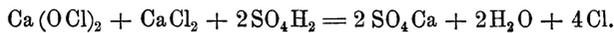
Schon auf S. 439 wurde erwähnt, dass man in neuerer Zeit verdichtetes Chlor fabrikmässig herstellt und versendet. In wasserfreiem Zustande verdichtet sich Chlor selbst bei — 40^o noch nicht, dagegen unschwer unter

einem Druck von 4 at. bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses flüssige Chlor ist eine klare, gelbe Flüssigkeit von 1,33 Volumgewicht, welche bei -90° noch nicht fest wird und bei Blutwärme unter gewöhnlichem Druck siedet.

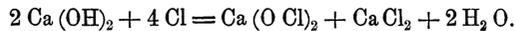
Ganz trockenes Chlor ist ohne Wirkung auf trockenes Lackmuspapier. Die Anwendung des Chlors, resp. des Chlorkalkes beruht auf seiner organische Farb-, Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörenden Eigenschaft, die es zu einem sehr schätzbaren Bleich- und Desinfectionsmittel macht.

Die Chlorbleiche (von Baumwolle und Leinen) an der Luft beruht auf der langsamen Entbindung von unterchloriger Säure aus Chlorkalk durch die Kohlensäure der Luft.

Versetzt man Chlorkalk mit überschüssiger Säure, so entwickelt er das gesammte ihm zugeführte Chlor wieder im freien Zustande:



Diese 4 Cl waren aber auch zur Bildung der gleichen Menge Chlorkalk gebraucht worden nach der Formel:



Versetzt man verdünnte Chlorkalklösungen mit der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure (nicht Salzsäure), so wird nur unterchlorige Säure frei, deren bleichende Wirkung jenen vier Atomen Chlor gleichwerthig ist: Cl_2O bzw. $2\text{ClOH} = 4\text{Cl}$.

Der Geruch des Chlors ist äusserst erstickend; es ruft schon in geringen Mengen eingeathmet Schnupfen und überhaupt Reizungen der Schleimhäute, Husten, Erstickungszufälle, Erbrechen und bei öfterem Einathmen Blutspeien hervor. Als Gegenmittel wird das Einathmen von Schwefelwasserstoff, Weingeistdampf oder Aetherdampf, von Bolley Anilin empfohlen; die Arbeiter in England gebrauchen dagegen nach Lunge¹⁾ Rum als innerliches Mittel.

1 Volumen Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur etwa sein $2\frac{1}{2}$ faches Volumen Chlor (genau 2,37 Volumina bei 15°).

Auch über die chemische Constitution des Chlorkalkes²⁾ dürfen wir nicht stillschweigend hinweggehen.

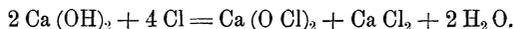
Balard³⁾ kam 1835 nach Entdeckung der unterchlorigen Säure und in Folge seines Studiums der alkalischen Hypochlorite zu der Ueberzeugung, dass der Chlorkalk eine Verbindung oder eine Mischung in äquivalenten Verhältnissen von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium sei, also $\text{CaO}_2\text{Cl}_2 + \text{CaCl}_2$, gemischt mit einem Ueberschusse von Kalkhydrat.

¹⁾ Handbuch der Sodaindustrie II, 703.

²⁾ Vergl. hierüber Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 710—722, welche Quelle wir im Folgenden mehrfach benützt haben.

³⁾ Ann. chim. phys. [2] 57, 225.

Durch Gay-Lussac¹⁾ wurde diese Formel durch neue Gründe bestätigt, und bis auf die letzten Jahre nahm man fast allgemein an, dass nicht nur die Lösungen des Chlorkalkes, sondern auch der feste Chlorkalk ein solches Gemenge seien. Für die Bildung des Chlorkalkes hatte man dann die einfache Formel:



Und diese Formel findet man auch jetzt nach den Arbeiten von Stahlschmidt und von Lunge (siehe unten) noch sehr häufig in den Lehrbüchern der Chemie adoptirt.

Diese Ansicht wurde jedoch durch zwei Umstände erschüttert, welche man auf die Länge nicht übersehen konnte, nämlich erstens, dass sich freies Chlorcalcium in dem Chlorkalk nicht entfernt in so grossen Mengen durch Zerfliesslichkeit, Auflöslichkeit in Alkohol etc. nachweisen liess, als es jene Formel forderte; zweitens, dass die Formel den notorischen Umstand nicht erklärte, dass ein fester Chlorkalk ohne eine grosse Menge freien Kalkhydrates nicht zu erhalten war²⁾. Daraus gingen nun eine ganze Reihe anderer Ansichten und Formeln hervor, auf welche wir hier durch Anführung der Literaturcitate³⁾ verweisen wollen.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 5, 273.

²⁾ Stahlschmidt (siehe weiter unten) hat für diese Erscheinung zuerst eine einleuchtende Erklärung gegeben.

³⁾ Bolley (Chem. Centralbl. 1859, 601); R. Fresenius (Ann. Chem. Pharm. 118, 317; Wagner's Jahresber. 1861, 178); Crace-Calvert (Ann. chim. phys. [4] 27, 121; Wagner's Jahresber. 1872, 266); Kolb (C. r. 75, 380; Wagner's Jahresber. 1873, 278); Odling (Handbuch d. Chemie, deutsche Ausgabe I, 59) (siehe weiter unten die Arbeit von Lunge); Kolb (C. r. 65, 530; Wagner's Jahresber. 1868, 207); Davis (Chem. News 27, 225); Goepner (Dingl. 209, 204; Wagner's Jahresber. 1873, 275); Schorlemmer (Ber. 6, 1509), Goepner (Ber. 7, 270), Schorlemmer (Ber. 7, 682), Frederking (Chem. Centralbl. 1876, 429), Richters und Junker (Dingl. 211, 31; Wagner's Jahresber. 1874, 325); Tschigianjanz, Fricke und Reimer (Dingl. 192, 297; Wagner's Jahresber. 1869, 208), F. K. (Dingl. 211, 461; Wagner's Jahresber. 1874, 334), Richters und Junker (Dingl. 212, 339), Wolters (J. prakt. Chem. 1874, X, 128; Wagner's Jahresber. 1874, 342) [sehr werthvolle und ausführliche Abhandlung]; Opl (Dingl. 215, 233, 325; Wagner's Jahresber. 1875, 429), Limpach (Chem. Centralbl. 1876, 257), Kopfer (Ann. Chem. Pharm. 177, 314), Wolters (Ann. Chem. Pharm. 179, 246); Stahlschmidt (vorläufige Notiz in Ber. 8, 869; ausführlich Dingl. 221, 243 u. 335 und Wagner's Jahresber. 1876, 407) (die Besprechung dieser wichtigen Arbeit siehe S. 465), Hurter (Dingl. 223, 428). Bis zu diesem Citate findet sich eine kurze, aber erschöpfende Besprechung und Kritik aller vorgenannten Abhandlungen in Lunge's Sodaindustrie (II, 710—722). Konigl.-Weisberg (Ber. 12, 346; Wirkung von Cl auf Barythydrat), Lunge und Schaeppi (Dingl. 237, 63; Chem. Ind. 3, 289); Lunge und Schoch (Ber. 1887, 1474).

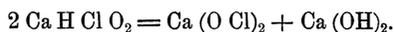
Von allen diesen Arbeiten sind am bemerkenswerthesten diejenigen von Stahlschmidt¹⁾, von Odling²⁾ und von Lunge und Schoch³⁾, welche wir hier nochmals, der rascheren Orientirung halber, citiren.

Nach Stahlschmidt bildet sich der Chlorkalk nach folgender Gleichung:



Derselbe ist also Kalkhydrat, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist: $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{O Cl} \end{array}$.

In Berührung mit Wasser (beim Auflösen) zersetzt sich diese Verbindung in Ca (O Cl)_2 und Ca (OH)_2 .



Durch diese Hypothese wurde zum ersten Male in genügender Weise die unvermeidliche Anwesenheit von Aetzkalk im Chlorkalk erklärt.

Nach Stahlschmidt bildet (was vorher nicht allgemein anerkannt wurde) auch absolut trockenes Kalkhydrat Chlorkalk, und sogar mit Aetzkalk gemischtes Kalkhydrat im Verhältniss des Hydratgehaltes. Bei 100° getrocknetes Kalkhydrat ist weniger activ als über Schwefelsäure getrocknetes; ein sich träge löschender Aetzkalk ist weniger zur Chlorkalkdarstellung geeignet, als ein sich rasch löschender Kalk. — Bei gut geleiteter Operation, langsamer Zuführung des Chlors und Abkühlung des Absorptionsgefässes erhält man alles Chlor als wirksames; bei zu rascher Zuführung von Chlor, wobei die Masse sich erhitzt, bleibt das wirksame Chlor um mehrere Procente hinter dem Gesamt-Chlor zurück. In drei Versuchen erhielt er aus 100 Kalkhydrat

163,99	Chlorkalk mit 39,06 %	wirksamem Chlor u.	39,02 %	Gesamt-Chlor.
164,28	" "	38,85 -	" "	" "
164,9	" "	38,91 -	" "	" "

Die von Stahlschmidt aufgestellte Formel (siehe oben) würde 163,96 Chlorkalk mit 39,01 wirksamem Chlor ergeben, was also mit obigen Resultaten sehr gut stimmt.

Die Thatsache, dass Chlorkalke (namentlich im kleineren Maassstabe) dargestellt werden können, die über 40 Proc. wirksames Chlor enthalten, erklärt Stahlschmidt folgendermassen: Der trockene, reine Chlorkalk zersetzt sich durch Wasser unter Bildung von Calciumhypochlorit und Kalkhydrat (siehe oben die zweite Zersetzungsgleichung) und dieses letztere bildet dann mit weiter zutretendem Chlor wieder Chlorkalk nach der

1) Dingl. **221**, 243 u. 335.

2) Handbuch der Chemie, deutsche Ausgabe I, 59.

3) Ber. **1887**, 1474.

ersten Zersetzungsgleichung. Bei Anwendung von feuchtem Chlor kann daher ein Theil der Verbindung 2CaHClO_2 in CaCl_2O_2 und CaH_2O_2 zerlegt, und das Kalkhydrat gleich darauf wieder in CaHClO_2 übergeführt werden. Die bei der Bildungsreaction (nach der ersten Gleichung) frei werdenden 2 Mol. Wasser, welche namentlich von dem Chlorcalcium zurückgehalten werden, können zu obiger Zersetzung dienen, und man würde schliesslich nach der Formel:



ein Gemenge von gleichen Molekülen Calciumhypochlorit und Chlorcalcium erhalten, welches unter Abrechnung des aus dem feuchten Chlor aufgenommenen Wassers 48,96 Proc. wirksames Chlor enthielte. Bis dahin kann man nach Stahlschmidt theoretisch gehen (in der Praxis kann man dies nur bei Bleichflüssigkeit). In dem fabrikmässig bereiteten Chlorkalk, welcher aus Kalkhydrat mit 8 Proc. (?) überschüssigem Wasser bereitet werde, finde sich wahrscheinlich neben dem CaHClO_2 auch noch fertiges Calciumhypochlorit in wechselnden Mengen.

Die theoretische Grenze für $\text{CaCl}_2\text{O}_2 + \text{CaCl}_2$ liess sich durch Zusatz von Chlorwasser zu in Wasser suspendirtem Kalkhydrat erreichen. Stahlschmidt schliesst sich deshalb der Ansicht an, dass in der Chlorkalklösung Calciumhypochlorit enthalten sei. Die öfters bestrittene Angabe, von Kolb, dass feuchter Chlorkalk auch durch Kohlensäure unter Entwicklung von unterchloriger Säure zersetzt werde, bestätigt Stahlschmidt durch im Grossen bei der Bereitung von Chlorkalk nach Deacon-Hurter gemachte Erfahrungen.

Der Aetzkalk, welcher nach Stahlschmidt's obiger Zersetzungsgleichung theoretisch 15,38 Proc. betragen sollte, zeigte sich 15,29 bis 15,67 Proc.; das Chlor des nach seiner Gleichung entstehenden Chlorcalciums (bestimmt nach Versetzen mit schwefliger Säure, wodurch Calciumsulfat gebildet wird und sämtliches Chlor der CaHClO_2 in Salzsäure übergehen muss, welche durch Erhitzen verjagt wird, so dass nur das Chlor des Chlorcalciums zurückbleibt) fand sich, statt 30,49, factisch gleich 29,88 bis 30,74 Proc. Alles stimmt also zu der Formel



Die 2 Mol. Wasser werden bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verjagt (gefunden 9,41 und 10,01 statt 9,89 Proc.); das dritte in dem ursprünglich angewendeten Kalkhydrat enthaltene Molekül Wasser wird aber selbst bei Rothglut nicht in Freiheit gesetzt, bei welcher Temperatur sowohl Kalkhydrat als Chlorcalcium ihr Wasser leicht und schnell abgeben, muss also einen wesentlichen Bestandtheil des Chlorkalkes ausmachen. Beim Erhitzen mit Soda kann man aber alle 3 Mol. Wasser austreiben, unter Bildung von Calciumcarbonat, Chlornatrium und freiem Sauerstoff.

Bei höherer Temperatur verlor der Chlorkalk noch Chlor und zwar bei 120° 4,6 Proc., beim Erhitzen über der Lampe im Kugelrohr 10,85 und 11,60 Proc., neben Wasser und Sauerstoff. Die hierbei eintretenden Vorgänge und Umsetzungen sind noch nicht zu deuten; doch steht fest, dass bei höherer Temperatur, wobei Chlorkalk zu einem leichtflüssigen klaren Glase schmilzt, eine Verbindung entsteht, die noch Wasserstoff enthält.

Auch nach Stahlschmidt's Theorie bildet also Chlorcalcium einen integrierenden Bestandtheil des Chlorkalkes (30,49 Proc. freies Chlorcalcium mit 19,5 Proc. Chlor). Diese Theorie würde — wie Lunge (l. c.) betont — also unmöglich, wenn es feststände, dass trockener Chlorkalk durch trockene Kohlensäure vollständig oder doch grösstentheils zersetzbar ist, ein Factum, welches von mehreren früheren Beobachtern behauptet, dann allerdings wieder bestritten, aber in neuerer Zeit wieder von Parnell und namentlich von einem sehr competenten und darin ganz unbefangenen Beobachter, Hurter¹⁾, wiederum auf Grund von Versuchen constatirt worden ist. Bei Hurter's Versuchen zeigte der durch Kohlensäure zersetzte Chlorkalk nur noch 1,5 Proc. Chlor als bleichende Verbindung, daneben noch 4,25 — 4,6 — 6,0 Proc. Chlor als Chlorat und durch dessen Bildung nothwendig erzeugtes Chlorcalcium, und nur noch 5 Proc. — 0,7 Proc. — 3,39 Proc. Chlor als davon unabhängiges Chlorcalcium.

Die Bildung des Chlorats erklärt sich leicht durch die bekannte Erscheinung, dass, wenn freies Chlor auf nasses Calciumcarbonat wirkt, viel unterchlorige Säure entsteht, welche sich sehr rasch in Chlorsäure umwandelt; daher findet sich auch in kohlensäurereichem Chlorkalk immer Chlorat, in gutem Chlorkalk keines. Hieraus und aus der von ihm beobachteten Thatsache, dass ein schwacher (27 bis 29 proc.) Chlorkalk beim Erhitzen bis zum Glühen fast oder gar kein Chlor verliert, während beim Glühen von starkem Chlorkalk immer noch 27 bis 28 Proc. Chlor zurückbleiben, schliesst Hurter, dass der Chlorkalk eine eigenthümliche Verbindung sei und in ihm kein fertig gebildetes Chlorcalcium vorkomme.

Lunge²⁾ und Schoch wiesen nach den Publikationen von Stahlschmidt nach, dass die Zusammensetzung des Chlorkalkes nicht die von letzterem, bezw. Dreyfuss angenommene $2 \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix} + \text{Ca Cl}_2$ ist, sondern der Formel $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ entspricht. Eine gleichmässige Spaltung des sogenannten nutzbaren Kalkes im Chlorkalk in eine lösliche und unlösliche Hälfte findet nicht statt.

Allerdings widerspricht dieser Doppelsalz-Formel die Existenz eines

¹⁾ Dingl. **223**, 428.

²⁾ Ber. **1887**, 1474.

Blechlithions, welches bei der Einwerthigkeit des Lithiums nur die dualistische Formel $\text{Li OCl} + \text{Li Cl}$ haben kann.

Lunge fand in sehr sorgfältig zubereitetem Chlorkalk¹⁾:

Bleichendes Chlor	=	40·08 %	mit	31·64	Ca O
Chlor als Chlorcalcium	=	1·27	- -	1·00	-
Chlor als Chlorat	=	0·20	- -	0·11	-
CO ₂	=	1·24	- -	1·58	-
Zusammen 34·33 % Ca O					

Der Gesamtkalk betrug 40,71 Proc., mithin waren 6,41 Proc. Ca O als Hydrat, d. h. nach Abzug des Carbonats $\frac{1}{6}$ des Ganzen vorhanden. Möglicherweise ist der Aetzkalk im Chlorkalk als basisches Calciumhypochlorit oder als Calciumoxychlorid vorhanden.

Ueber das Verhältniss, in welchem Chlorkalk beim Aufbewahren bei verschiedenen Temperaturen sein wirksames Chlor verliert — eine für die Praxis nicht unwichtige Frage — hat Pattinson²⁾ eingehende Versuche angestellt. Zunächst wurde constatirt, dass der Verlust derselbe ist, ob der Chlorkalk in Flaschen oder in 6 Ctr.-Fässern aufbewahrt wird. Es wurde daher der Chlorkalk in Flaschen von ca. 120 g Inhalt aufbewahrt, welche mit ungesiegelten Korken verschlossen waren. Die Flaschen wurden 12 Monate lang in grösseren Behältern einer Temperatur von 60—80° F. (15,5—26,6° C.) ausgesetzt und in jedem Monat Proben des Chlorkalks auf ihren Gehalt an wirksamem Chlor, Chlorid und Chlorat untersucht.

Zur Ermittlung des wirksamen Chlors wurde mit eingestellter, arseniger Säure titrirt. Der Gehalt an Chlor in Form von Chlorid wurde ermittelt, indem man in einer Probe das wirksame Chlor mit Arsenigsäurelösung reducirte, mit Salpetersäure in der Kälte leicht ansäuerte, mit Calciumcarbonat neutralisirte und mit eingestelltem Silbernitrat titrirte. Die Differenz zwischen der Menge des so gefundenen und des wirksamen Chlors gab das als Chlorcalcium vorhandene Chlor. Um das als Chlorat vorhandene Chlor zu ermitteln, versetzte man eine in Wasser vertheilte Chlorkalkprobe mit einer Lösung von schwefliger Säure, erhitzte zum Sieden, gab, nachdem der Ueberschuss an schwefliger Säure vertrieben war, behufs vollständiger Entfernung der letzteren 2—3 Tropfen Salpetersäure hinzu, neutralisirte mit Calciumcarbonat und titrirte mit Silberlösung. Die

¹⁾ Es sei hier noch eine Vorsichtsmassregel für diejenigen mitgetheilt, welche sich zum Zwecke eigener Untersuchungen einen möglichst reinen Chlorkalk darstellen wollen. Man versäume nie — abgesehen von den schon früher (S. 465) erwähnten sonstigen Cautelen — von dem fertigen, kein Chlor mehr absorbirenden Chlorkalk durch Saugen mit der Wasserluftpumpe mechanisch absorbirtes Chlor zu entfernen, bevor man zur Analyse schreitet.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1888, 188, Chem. Z. Rep.

Differenz zwischen dem so ermittelten Gesamtchlor und der Summe aus dem wirksamen und dem in Form von Chlorid vorhandenen Chlor gab die im Chlorat befindliche Chlormenge.

Nachstehend die Resultate der Analysen der bei 70° F. und 80° F. aufbewahrten Chlorkalkproben:

Datum 1887	Proben, gehalten bei ca. 70° F.				Proben, gehalten bei ca. 80° F.			
	Wirk- sames Chlor	Chlor als Chlorid	Chlor als Chlorat	Gesamm- tes Chlor	Wirk- sames Chlor	Chlor als Chlorid	Chlor als Chlorat	Gesamm- tes Chlor
11. Januar	36·10	0·14	0·09	36·33	36·10	0·14	0·09	36·33
11. Februar	35·10	1·14	0·09	36·33	34·60	1·64	0·09	36·33
11. März	34·20	2·04	0·09	36·33	33·20	3·04	0·09	36·33
13. April	33·70	2·63	nichts	36·33	30·70	5·88	Spur	36·58
12. Mai	33·25	3·08	nichts	36·33	30·00	6·75	Spur	36·75
13. Juni	31·60	4·21	nichts	35·81	26·00	9·90	0·60	36·50
15. Juli	30·90	4·91	nichts	35·81	26·10	9·88	0·60	36·58
15. August	31·10	4·45	0·26	35·81	21·70	13·34	0·86	35·90
14. September	29·90	4·80	0·34	35·04	20·30	14·40	1·20	35·90
13. October	29·30	5·91	0·43	35·64	17·80	16·39	1·45	35·64
14. November	29·00	5·61	0·43	35·04	20·60	14·01	1·29	35·90
13. December	28·30	6·91	0·43	35·64	19·10	15·17	1·37	35·64

Aus der Summe seiner Versuche zieht Verf. den Schluss, dass das wirksame Chlor im Chlorkalk im Verhältniss zu der Zeit und der einwirkenden Temperatur abnimmt, dass aber fast die gesammte Menge des ursprünglich vorhandenen Chlors in der einen oder anderen Form mit dem Chlorcalcium verbunden bleibt.

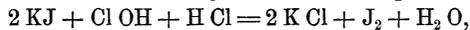
Um die Frage zu beantworten, ob ein Chlorkalk von geringerem Gehalte an wirksamem Chlor überhaupt jemals den geforderten üblichen Gehalt von 35 Proc. hatte, genügt es in den meisten Fällen, den Chlorgehalt einer Probe zu ermitteln und anzunehmen, dass sämtliches Chlor ursprünglich in wirksamer Form vorhanden war. Selten enthält ein frisch bereiteter Chlorkalk viel Chlor in anderer Form.

Ist der zu untersuchende Chlorkalk feucht geworden, so kann die Ermittlung des Verhältnisses zwischen Kalk und Gesamtchlor wünschenswerth sein. In gutem Chlorkalk sind 45 Th. Kalk stets mit mindestens 35 Th. Chlor verbunden. Findet man beispielsweise auf 45 Th. Kalk nur 30 Th. Gesamtchlor, so kann man sicher annehmen, dass der Chlorkalk niemals 35 Proc. wirksames Chlor enthalten hat.

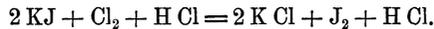
Zur Trennung von Chlor und unterchloriger Säure hat Lunge¹⁾

¹⁾ Dingl. 237, 63; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. 3, 100.

eine Methode angegeben, welche darauf beruht, dass letztere aus Jodkaliumlösung nur halb so viel Jod frei macht, als ersteres, indem zur Bildung von Kaliumjodat durch Einwirkung auf das entstehende Kalihydrat die andere Hälfte verbraucht wird. Indessen geht diese Reaction nicht glatt vor sich, sondern es wird noch Jod durch Nebenreactionen verbraucht. Durch Zusatz einer bestimmten Menge Normalsäure zur Jodkaliumlösung verhindert nun Lunge die Bildung von Kalihydrat. Die Normalsäure wird dann bei Bildung von HOCl entsprechend neutralisirt:



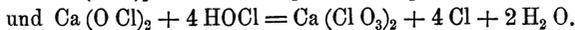
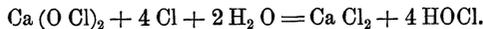
bleibt aber bei Bildung von freiem Chlor unverändert:



Man titirt nun das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung, setzt Lackmus zu und titirt den Ueberschuss der Normalsäure mit Barytlösung zurück. Aus den verbrauchten Mengen Normalsäure und Normalthiosulfat kann man die HOCl berechnen. Beim Vorhandensein von reiner HOCl muss nämlich doppelt so viel $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung als $\frac{1}{10}$ -Normalsäure verbraucht werden. Wenn man weniger von der letzteren als dieses Verhältniss verbraucht, d. h. entsprechend mehr Barytlösung zum Zurücktitiren nöthig ist, so muss eine dem Ueberschuss entsprechende Menge freien Chlors vorhanden sein.

Erwärmt man eine Chlorkalklösung auf 60° , so tritt keine nennenswerthe Chloratbildung ein. Auch bei mehrstündigem Kochen einer solchen Lösung wird nur etwa ein Viertel des vorhandenen Chlors in Chlorat verwandelt. Erhitzt man dagegen eine mit Chlor gesättigte Chlorkalklösung, so werden schon bei sehr niederer Temperatur etwa 70 Proc. des Chlorkalks in Chlorat übergeführt. Kocht man die Lösung mehrere Stunden, so ist die Bildung von Chlorat eine vollständige.

Es finden dabei nach Lunge und L. Landolt wahrscheinlich die chemischen Prozesse statt:



Im Grossen ist die künstliche Temperaturerhöhung nicht nothwendig, es genügt die Reactionswärme. Ein grosser Ueberschuss von freiem Chlor ist dabei nicht erforderlich, allein bei Abwesenheit von solchem wird viel Chlorid unter Sauerstoffentwicklung gebildet.

Bleichversuche mit Bleichflüssigkeiten unter Zusatz von Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure oder Natriumbicarbonat zeigten besonders, dass schon eine geringe Menge Essigsäure den Bleichprocess bedeutend fördert, indem das gebildete Calciumacetat durch die bei der Spaltung von HOCl in activen Sauerstoff und H Cl frei werdende Salzsäure stets von Neuem zersetzt und die Essigsäure wieder in Freiheit gesetzt wird. (Vgl. Lunge's D. P. 31 741.)

Alle Bleichlösungen müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Die zersetzende Wirkung des Lichtes ist nach Lunge von weit grösserem Einfluss als der Zutritt von Luft. Am raschesten nimmt die Bleichkraft der Bleichmagnesia ab; Chlorkalk- und Bleichthonerde-Lösung¹⁾ (Doppelzersetzung von Aluminiumsulfat auf Chlorkalklösung) verhalten sich gleich; etwas weniger leicht wird die Zinkoxydlösung zersetzt.

Durch Einleiten von Chlor in Potaschelösung erhält man das „Eau de Javelle“, mit Sodalösung das Bleichnatron. Wilson's Bleichflüssigkeit ist eine Bleichthonerde, welche durch Doppelzersetzung einer Chlorkalklösung mit Thonerdesulfat und Abfiltriren des Gypses gewonnen wird. Die Bleichthonerde und die (nur in Lösung darstellbare) Bleichmagnesia neigen zum leichten Zerfall der chemischen, bleichenden Verbindung und sollen deshalb auch ohne Säurezusatz in neutraler Lösung rasch bleichend wirken. Das nach Lunge werthlose „Chlorozon“ wird durch Destillation von Chlorkalk mit verdünnter Schwefelsäure und Einleiten des Destillates in Natronlösung dargestellt.

b) Technisches. Das zur Darstellung des Chlorkalkes im Grossen verwendete Chlor entstammt gegenwärtig meist dem regenerirten Weldon-schlamm (S. 449); aber auch durch den Deacon-Hurter-Process (S. 453), durch den Weldon-Pechiney-Process (S. 429) und das interessante Verfahren von de Wilde-Reychler (S. 434) wird — abgesehen von den übrigen erst im Werden begriffenen neuen Chlorverfahren (vgl. S. 436 und S. 437) — Chlorkalk im technischen Grossbetriebe dargestellt.

Wir folgen bei Beschreibung der Chlorkalk-Fabrikation dem „Lehrbuche der technischen Chemie“ (S. 99) von Ost, der es in diesem für Unterrichtszwecke bestimmten Buche trefflich verstanden hat, technisch wichtige Prozesse der chemischen Grossindustrie in anschaulicher Weise zu schildern.

Möglichst reiner Aetzkalk wird gelöscht, so dass das Hydrat wenig überschüssiges Wasser enthält; ganz wasserfreies Kalkhydrat absorbiert Chlor langsam, zu viel Wasser veranlasst Klumpenbildung. Der Kalk wird in Bleikammern, z. B. von 20 m Länge und Mannshöhe, auf dem Boden in 7—10 cm hoher Schicht ausgebreitet; zur Vergrößerung der Oberfläche werden Furchen hineingezogen. Der Boden der Kammern besteht meist aus asphaltirten Mauersteinen, rings mit Sandsteinen eingefasst, in denen die Bleiwände mit Decke ruhen. Auch Kammern ganz aus ge-

¹⁾ R. Weiss (D. P. 38 048) stellt bleichende Thonerdelösungen her durch Einleiten von Chlor in verdünnte Lösungen von Natriumaluminat oder in in Wasser suspendirtes Calcium- oder Magnesiumaluminat; durch Einwirkung von Chlor auf feste Aluminate erhält er die bleichende Verbindung in fester, dem Chlorkalk ähnlicher Form.

theertem Mauerwerk sind in Gebrauch. Man lässt das Chlor oben eintreten, bei geöffnetem Luftloch, welches gegenüber liegt, und schliesst dieses, wenn die Luft heraus ist. Das Chlor sinkt herab und wird verschluckt, anfangs rasch, später träge; die Temperatur darf 25° nicht übersteigen, weil sonst Chlorat entsteht. Meist sind mehrere Kammern zu einem System verbunden; das frische Chlor kommt zunächst mit dem fast fertigen Chlorkalk zusammen, das verdünnte Chlor mit frischem Kalk. Man schaltet eine Kammer aus, wenn die Farbe des Chlors darin nicht mehr abnimmt (Beobachtungsfenster), lässt dann noch 24 Stunden stehen; selten wird der Kalk umgeschaufelt. Wenn das Chlor ganz verschwunden ist, kann der Arbeiter mit „Maulkorb“ in die Kammer treten, um den Inhalt zu sammeln und in Holzfässer zu verpacken. 64 Th. Kalkhydrat geben 100 Th. 36 procentigen Chlorkalk.

Um die bei Herstellung von Chlorkalk mit der Handarbeit (namentlich auch in hygienischer Richtung) verbundenen Uebelstände zu beseitigen, sind verschiedene maschinelle Vorrichtungen versucht worden. Die Chemische Fabrik Rhenania¹⁾ hat nach vielen, schon vor über 10 Jahren begonnenen Versuchen seit Kurzem einen mechanischen Apparat in Betrieb, welcher aus verschiedenen über einander liegenden Röhren besteht, von welchen je nach dem Quantum des zu absorbirenden Chlors eine grössere oder kleinere Anzahl (bei der „Rhenania“ sind es vier) zu einem System vereinigt wird. Jedes Rohr hat ein Rührwerk, das zugleich als Transportschnecke dient. Die mittelst Schnecke und Schneckenrad bewegte Achse des unteren Rührwerkes überträgt die Bewegung durch ein Stirnrad auf die darüber liegenden Rührer. Der Kalk wird oben mittelst Trichters aufgegeben, durch die Rührer durch sämtliche unter einander liegende Röhren geschafft, wobei er dem in umgekehrter Richtung von unten nach oben aufsteigenden Chlorstrome begegnet, und fällt als fertiger Chlorkalk in einen Sammelkasten, von wo er durch Oeffnen eines Schiebers in die zur Versendung bestimmten Fässer gelangt. Die Schaufeln der Rührwerke sind an ihrem äusseren Theile möglichst breit, damit eine grosse Kalkschicht berührt und gewendet wird. Zum Betriebe der vier Rührwerke ist etwa 1 e erforderlich.

Die einzelnen Rohre haben durch Deckel dicht verschliessbare Oeffnungen, wodurch ermöglicht wird, bequem das Innere der Rohre nachzusehen und event. zu reinigen. Der Arbeitslohn stellt sich auf etwa M. 0,6 pro 1 t fertigen Chlorkalks, einschliesslich der Nebenarbeiten. Der Vortheil des mechanischen Chlorkalk-Apparates besteht weniger in der Verminderung der Fabrikationskosten als hauptsächlich darin, dass ein Einathmen von staubigem Chlorkalk und schädlichen Gasen durch die Arbeiter

¹⁾ Chem. Z. Rep. 1891, 179.

wesentlich vermindert ist im Vergleich zu allen sonstigen Einrichtungen. Vier Cylinder mit Rührwerk liefern täglich ca. 1000 kg Chlorkalk. Um Chlorkalk mit 35 Proc. Chlor auch mit concentrirtem Gase fabriciren zu können, darf der Apparat nicht continuirlich betrieben, sondern nur dann und wann in Bewegung gesetzt werden, da sonst in Folge zu hoher Erhitzung der entstandene Chlorkalk wieder zersetzt wird.

Einen continuirlichen Apparat zur Erzeugung von Chlorkalk¹⁾ hat auch C. Langer in London angegeben. In einem mittelst Deckels verschliessbaren Trog sind nebeneinander liegend zwei oder mehr Schrauben so angeordnet, dass die Windungen je zwei benachbarter derselben sich entgegengesetzt winden und zugleich die Windungen der einen möglichst tief in die Windungen der anderen eintreten, ohne jedoch Berührung stattfinden zu lassen. Diese Schrauben werden nach entgegengesetzten Richtungen hin in Drehung versetzt. Sie sind gewöhnlich zwei-äugig (Archimedes-Schrauben), können jedoch auch einäugig und namentlich bei grösseren Apparaten der höheren Festigkeit halber vier- und mehr-äugig sein. Unterhalb jeder Schraube ist der Boden des Troges, dem Durchmesser derselben entsprechend, ausgehöhlt, so dass ein Ansammeln und Liegenbleiben von Material ausgeschlossen bleibt. Kalk und Chlor werden an entgegengesetzten Enden in den Apparat eingeführt. Die nicht absorbirten Gase verlassen den Apparat bei dem Eintritt des Kalkes, der fertige Chlorkalk am entgegengesetzten Ende durch eine Schüttelvorrichtung.

Zur Bestimmung des in Chlorkalkkammern unabsorbirt gebliebenen Chlors benutzt Fleming-Stark²⁾ folgenden Apparat.

a ist eine zum Messen des Gases dienende Bürette, welche mit Wasser gefüllt und durch Kautschukrohr mit dem Reservoir *b* verbunden ist. Zwischen Bürette und Reservoir befindet sich ein Hahn *c* mit zwei unter rechten Winkeln zu einander stehenden Oeffnungen, von denen die eine einen kleinen, die andere einen grossen Durchmesser hat. Diese Einrichtung gestattet einen starken Zufluss des Wassers, während die Bürette gefüllt wird, und einen beschränkten Abfluss, während das Gas durch die Lösungen streicht. Von den 4 Röhren *d*, welche wässrige Jodkaliumlösungen enthalten, kann jede durch einen Glashahn mit der Messbürette verbunden werden. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen der Absorptionsröhren mündet eine fast bis auf den Boden gehende Röhre, die durch Rohr *e* mit der Chlorkalkkammer in Verbindung steht und an ihrem unteren Ende verengt ist, damit die in die Flüssigkeit eintretenden Gasblasen zertheilt werden. Durch eine zweite unterhalb des Stopfens abschneidende Röhre ist jede Röhre *d* mit der Messbürette verbunden.

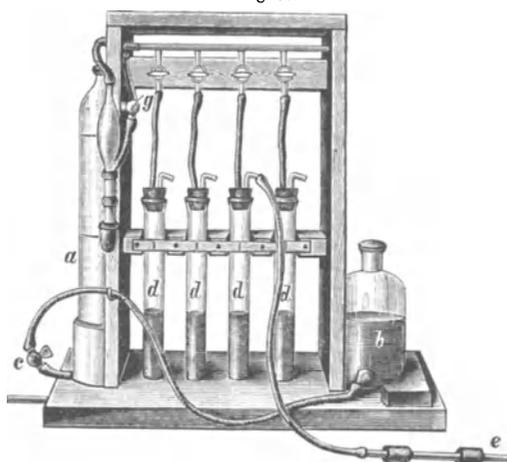
¹⁾ D. P. 39 661; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. **10**, 98.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **1885**, 311; Chem. Z. **1885**, No. 60.

Zwischen den Absorptionsröhren und der Bürette ist eine kleine Waschflasche eingeschaltet, welche Jodkaliumlösung und Stärke enthält. Der zwischen Waschflasche und Bürette befindliche Zweiweghahn *g* gestattet beim Füllen der Bürette der Luft den Austritt, ohne dass dieselbe durch die Waschflasche geht.

Beim Gebrauche des Apparates zieht Verf. 387,7 ccm Gas durch die in einer der Röhren *d* befindliche Lösung. Die Flüssigkeit in der Waschflasche giebt Gewissheit bezüglich der Absorption alles Chlors. Der Röhreninhalt wird dann in ein Becherglas gegeben und mit $\frac{1}{10}$ -Normallösung von arsenigsaurem Natrium titirt. Die Anzahl der Cubikcentimeter

Fig. 59.



dieser Lösung giebt, mit 2 multiplicirt, die in einem Cubikfuss (1 engl. Cubikfuss = 0,0283 cbm) des Chlorkammergases enthaltenen grains (1 grain = 0,0648 g) Chlor.

Wir wenden uns nunmehr zu der Prüfung des fertigen Chlorkalkes auf wirksames Chlor.

Zunächst noch eine Bemerkung über die Usancen verschiedener Länder zur Bezeichnung des Gehaltes.

Während man in Deutschland, England und anderen Ländern unter der Grädigkeit des Chlorkalkes seinen Procentgehalt an bleichendem Chlor versteht, bedeuten die französischen (Gay-Lussac'schen) Grade die Anzahl der Liter Chlor von 0° und 760 mm Druck, welche 1 kg Chlorkalk entwickeln kann.

Die folgende von Pattinson herrührende Tabelle giebt das Verhältniss zwischen den Gay-Lussac'schen und den in Deutschland und England üblichen Graden an.

Franz. Grade	Proc. Chlor								
63	20·02	77	24·47	91	28·92	105	33·36	119	37·81
64	20·34	78	24·79	92	29·23	106	33·68	120	38·13
65	20·65	79	25·10	93	29·55	107	34·00	121	38·45
66	20·97	80	25·42	94	29·87	108	34·32	122	38·77
67	21·29	81	25·74	95	30·19	109	34·64	123	39·08
68	21·61	82	26·06	96	30·21	110	34·95	124	39·40
69	21·93	83	26·37	97	30·82	111	35·27	125	39·72
70	22·24	84	26·69	98	31·14	112	35·59	126	40·04
71	22·56	85	27·01	99	31·46	113	35·91	127	40·36
72	22·88	86	27·33	100	31·78	114	36·22	128	40·67
73	23·20	87	27·65	101	32·09	115	36·54		
74	23·51	88	27·96	102	32·41	116	36·86		
75	23·83	89	28·28	103	32·73	117	37·18		
76	24·15	90	28·60	104	33·05	118	37·50		

Bei der Probenahme des Chlorkalkes ist zu beachten, dass derselbe an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und dem Lichte exponirt allmählich verdirbt. Da der Chlorkalk in Fässern verschickt wird, so nimmt man die Probe von den frisch angekommenen, noch nicht geöffneten Fässern, indem man den oberen Deckel hinwegnimmt und nun möglichst rasch eine genügende Durchschnittsprobe in ein gut schliessendes Stöpselglas füllt.

Chlorkalkproben sollen möglichst umgehend analysirt und jedenfalls inzwischen an einem dunkeln und kühlen Orte aufbewahrt werden.

Wir theilen die im Folgenden beschriebenen gebräuchlichen Bestimmungsmethoden des wirksamen Chlors ein in exacte und technische Methoden.

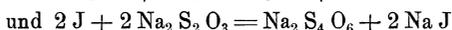
I. Exacte Methoden.

1. Die jodometrische Methode giebt nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln zuverlässige Resultate, da sonst leicht Chlorverluste entstehen. Letzteres ist beispielsweise der Fall, wenn man die in der Pipette abgemessene Menge Chlorkalklösung in das leere Becherglas fliessen lässt und dann erst mit 1 Liter Wasser verdünnt. Auch ist jedes Rühren während des Zufliessens der Thiosulfatlösung so lange zu vermeiden, als die Flüssigkeit noch stark gelb gefärbt und deshalb noch nicht mit Stärkelösung versetzt ist. Wie bei allen Chlorkalkbestimmungen muss der Chlorkalk auf das innigste mit dem Wasser verrieben sein. Man hat sich dabei vor zu viel und vor zu wenig Wasser, das man beim Zerreiben zusetzt, gleichermassen zu hüten. Der verriebene, zarte Brei darf nicht so wenig Wasser enthalten, dass er beim Spülen in den Literkolben den

Chlorkalk als schwer vertheilbare Masse wieder ausscheidet. Man fügt, um dies zu vermeiden, am besten zu dem gleichmässig verriebenen Brei im Mörser selbst noch etwas Wasser und verreibt letzteres mit ersterem noch kurze Zeit. War das Verreiben gut ausgeführt, so muss sich der Brei bei weiterem Zusatz von Wasser im Literkolben ohne Schwierigkeit sofort in der grösseren Menge Wasser vertheilen.

Man verfährt wie folgt: 7,1 g Chlorkalk (derselbe muss in einer gegen Licht durch schwarzes Papier oder braunes Glas geschützten Flasche aufbewahrt sein) werden in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit der eben besprochenen Vorsicht verrieben, der zarte Brei zu 1000 ccm (Wasser = 15^o) verdünnt¹⁾ und hiervon 50 ccm (= 0,355 g) in ein grosses, 1 Liter destillirtes Wasser enthaltendes Becherglas fliessen gelassen, wobei man die (äusserlich zuvor gut abgewischte) Pipette mit ihrer Ausflussspitze unter Wasser hält. Nun giebt man 1 g Jodkalium und ca. 10 Tropfen Salzsäure hinzu, rührt einmal ganz langsam mit dem Glasstabe um, um das ausgeschiedene Jod gleichmässig durch die Flüssigkeit zu vertheilen, setzt alsdann rasch und ohne jedes Rühren die Thiosulfatlösung so lange zu, bis die Farbe der Flüssigkeit schwach hellgelb geworden ist, fügt kalte Stärkelösung²⁾ hinzu, bis die Flüssigkeit tief blau ist und titirt, Tropfen für Tropfen, langsam zu Ende.

Nach den zwei Gleichungen



entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung 0,00355 g Chlor. Hat man in unserem Falle also beispielsweise 35,25 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung verbraucht, so zeigen dieselben $\frac{35,25 \times 0,00355 \times 100}{0,355} = 35,25\%$ wirksames Chlor

im Chlorkalk an, d. h. jeder verbrauchte Zehntel-Cubikcentimeter Thiosulfatlösung entspricht auch hier einem Zehntelprocente wirksamen Chlors.

2. Die Methode von Penot³⁾ in der von Lunge⁴⁾ beschriebenen Modification wird meistens in den chemischen Fabriken angewendet. Dieselbe giebt untereinander sehr gut übereinstimmende Resultate⁵⁾ und ist vollkommen zuverlässig und frei von zufälligen Irrthümern.

¹⁾ Bei der Methode der Pharmacopoe-Commission (Arch. Pharm. **23**, 497) werden 3,55 g Chlorkalk-Verreibung auf 100 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm ganz wie oben weiter behandelt.

²⁾ 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser gekocht und durch ca. 2—5% Salzsäurezusatz conservirt.

³⁾ J. prakt. Chem. **54**, 59.

⁴⁾ Handbuch d. Sodaindustrie II, 875; Lunge's Taschenbuch **1883**, S. 130.

⁵⁾ Nach Lunge (Z. angew. Ch. **1890**, 10) giebt Penot's Methode fast durchgängig um 0,15 bis (höchstens) 0,20 Proc. niedrigere Resultate als die gasvolu-

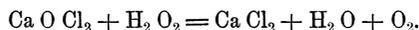
Bereitung und Controle der Arsenlösung, sowie Prüfung der hierzu verwendeten arsenigen Säure siehe S. 165 u. 193.

Zur Bestimmung des bleichenden Chlors wiegt man nun 7,100 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt dies in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem völlig gleichmässigen zarten Brei, verdünnt mit mehr Wasser, spült das Ganze in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und pipettirt für jede Probe nach gutem Umschütteln des Kolbens 50 ccm = 0,355 g Chlorkalk in ein Becherglas. Hierzu lässt man unter fortwährendem Umschwenken die alkalische Zehntelnormal-Arsenlösung laufen, bis man nicht mehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrirpapier, das mit einer etwas jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist.

Je nach der Tiefe der entsprechenden blauen Farbe (bei ganz grossem Ueberschusse an Chlor wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder garnicht gebläut wird. Jeder Cubikcentimeter der Arsenlösung zeigt 1 Proc. bleichendes Chlor an.

Man kann sich zu diesen Tüpfelversuchen auch ein geeignetes Jodkaliumstärkepapier wie folgt bereiten. 1 g Stärke werden mit 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung wird über Asbest filtrirt und zum Filtrate 0,1 g Jodkalium zugesetzt. Mit dieser Lösung wird Filtrirpapier getränkt, worauf man dasselbe am Rande grosser Uhrgläser bei einer Temperatur von 40—50° (lauwarmes Sandbad u. dgl.) trocknet. Beim Tüpfeln wird das Papier mit der Spritzflasche nass gespritzt¹⁾; drei bis vier solcher genässter Papierstreifen werden auf eine Glasplatte gelegt, von welcher man das überschüssige Wasser der Streifen abfliessen lässt. Nun wird getüpfelt. Indem man hierbei gegen das Ende der Titration die Glasplatte gegen das Licht hält, lässt sich das Verschwinden des blauen Fleckes scharf erkennen.

3. Die maassanalytische Methode von Baumann²⁾ mittelst Wasserstoffsperoxyd und Chamäleon. Dieselbe beruht auf der bekannten Reaction:

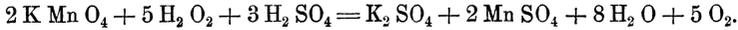


metrische Bestimmung mittelst Wasserstoffsperoxyds (l. c. u. S. 480 dieses Bandes), was nach ihm vielleicht an einer Unrichtigkeit des zu 75,0 angenommenen (seit 1859 nicht wieder controlirten) Atomgewichtes des Arsens liegen kann.

¹⁾ Die Reaction auf genässtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit reiner und empfindlicher als auf trockenem Papier.

²⁾ Z. angew. Ch. 1890, 73; vgl. auch bei „Braunstein“, S. 442 u. S. 480 die nitrometrische Bestimmung des Chlorkalkes mit Wasserstoffsperoxyd, wo auch verschiedene allgemeine Vorsichtsmassregeln für den Gebrauch des Wasserstoffsperoxyds zu Chlorkalk-Untersuchungen etc. angegeben sind.

Das überschüssige Wasserstoffsperoxyd wird mit Chamäleon zurücktitriert:



A. Herstellung der titrirten Lösungen von Chamäleon und Wasserstoffsperoxyd.

a) Chamäleon. Etwa 25 g Kaliumpermanganat werden in 4 Liter destillirten Wassers gelöst. Der Titer dieser Lösung wird entweder mit Oxalsäure oder mittelst Wasserstoffsperoxydes im Nitrometer ermittelt. Letztere Methode wurde schon 1885 und 1886 von Lunge empfohlen und ist neuerdings von Vanino¹⁾ weiter ausgearbeitet worden.

Die Titerstellung mittelst Oxalsäure wurde bereits S. 161 dieses Bandes besprochen. Angenommen, es haben 100 ccm einer 3,000 g reiner Oxalsäure (S. 195) im Liter enthaltenden Oxalsäurelösung (die für jede Titerstellung, wenn dieselbe nicht am gleichen Tage wiederholt wird, frisch zu bereiten ist) verbraucht 23,85 ccm obiger Chamäleonlösung (25 g KMnO_4 in 4 Liter). Es entspricht also dann 1 ccm Chamäleon = 0,007088 g Chlor = 0,001597 g Sauerstoff. Folglich entsprechen 50 ccm Chamäleon = 0,07985 g Sauerstoff.

Die Titerstellung mittelst Wasserstoffsperoxydes erfolgt im Nitrometer.

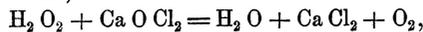
Beispiel. Ein Vorversuch ergab, dass 1 ccm Wasserstoffsperoxyd im Nitrometer mit überschüssiger Chlorkalklösung 5,5 ccm Sauerstoff entwickelt und also nach Lunge²⁾ von geeigneter Concentration für diese nitrometrische Bestimmung ist. Es wurden nun 10 ccm obiger Chamäleonlösung (25 g in 4 Liter) und 15 ccm Schwefelsäure (1 : 4) aussen in das Zersetzungsgefäß und ca. 15 ccm Wasserstoffsperoxyd von eben genannter Concentration in das innere, mindestens etwa 20 ccm fassende Zersetzungsgefäß gethan.

Entwickeltes Volumen Sauerstoff 24,9. Temperatur 17°. Barometer 737, red. 735.

Nach der von Vanino³⁾ berechneten Tabelle (S. 479) findet man für diesen Thermometer- und Barometerstand das Gewicht von 1 ccm Sauerstoff

1) Z. angew. Ch. 1890, 80.

2) Lunge (Z. angew. Ch. 1890, 7) bemerkt: „Wenn 1 ccm Wasserstoffsperoxyd nicht mehr als 7 ccm Sauerstoffgas entwickelt, wovon natürlich die Hälfte auf den Chlorkalk kommt, nach der Reaction:



so ist es nicht zu stark für unseren Zweck“. Mit stärkerem Wasserstoffsperoxyd erhält man um etwa 0,2 Proc. zu hohe Resultate.

3) Z. angew. Chem. 1890, 81.

Gewicht von 1 ccm Sauerstoff in mg

für einen Barometerstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25°

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b-w) 1,42908}{760 (1 + 0,00366 t)} \right].$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10 bis 12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13 bis 19° 2 mm, bei 20 bis 25° 3 mm in Abzug (zur Reduction der Barometerablesung auf 0°).

Baro- meter- stand mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	Baro- meter- stand mm
	mg																
700	1'253	1'248	1'242	1'237	1'231	1'225	1'219	1'214	1'208	1'202	1'196	1'190	1'184	1'178	1'172	1'165	700
702	1'257	1'251	1'246	1'240	1'234	1'229	1'223	1'217	1'211	1'205	1'200	1'194	1'188	1'181	1'175	1'169	702
704	1'260	1'255	1'249	1'244	1'238	1'232	1'227	1'221	1'215	1'209	1'203	1'197	1'191	1'185	1'179	1'172	704
706	1'264	1'259	1'253	1'247	1'241	1'236	1'230	1'224	1'218	1'212	1'207	1'201	1'194	1'188	1'182	1'176	706
708	1'268	1'262	1'256	1'251	1'245	1'239	1'234	1'228	1'222	1'216	1'210	1'204	1'198	1'192	1'186	1'179	708
710	1'271	1'266	1'260	1'254	1'249	1'243	1'237	1'231	1'225	1'219	1'214	1'208	1'202	1'195	1'189	1'183	710
712	1'275	1'269	1'264	1'258	1'252	1'247	1'241	1'235	1'229	1'223	1'217	1'211	1'205	1'199	1'192	1'186	712
714	1'279	1'273	1'267	1'262	1'256	1'250	1'244	1'239	1'233	1'227	1'221	1'215	1'208	1'202	1'196	1'190	714
716	1'282	1'277	1'271	1'265	1'259	1'254	1'248	1'242	1'236	1'230	1'224	1'218	1'212	1'206	1'199	1'193	716
718	1'286	1'280	1'274	1'269	1'263	1'257	1'251	1'245	1'240	1'234	1'228	1'221	1'215	1'209	1'203	1'196	718
720	1'289	1'284	1'278	1'272	1'267	1'261	1'255	1'249	1'243	1'237	1'231	1'225	1'219	1'213	1'206	1'200	720
722	1'293	1'287	1'282	1'276	1'270	1'264	1'259	1'253	1'247	1'241	1'235	1'229	1'222	1'216	1'210	1'203	722
724	1'297	1'291	1'285	1'280	1'274	1'268	1'262	1'256	1'250	1'244	1'238	1'232	1'226	1'220	1'213	1'207	724
726	1'300	1'295	1'289	1'283	1'277	1'271	1'266	1'260	1'254	1'248	1'242	1'236	1'229	1'223	1'217	1'210	726
728	1'304	1'298	1'292	1'287	1'281	1'275	1'269	1'263	1'257	1'251	1'245	1'239	1'233	1'226	1'220	1'213	728
730	1'308	1'302	1'296	1'290	1'284	1'279	1'273	1'267	1'261	1'255	1'249	1'243	1'236	1'230	1'224	1'217	730
732	1'311	1'306	1'300	1'294	1'288	1'282	1'276	1'270	1'264	1'258	1'252	1'246	1'240	1'233	1'227	1'221	732
734	1'315	1'309	1'303	1'298	1'292	1'286	1'280	1'274	1'268	1'262	1'256	1'250	1'243	1'237	1'231	1'224	734
736	1'318	1'313	1'307	1'301	1'295	1'289	1'283	1'277	1'271	1'265	1'259	1'253	1'247	1'240	1'234	1'227	736
738	1'322	1'316	1'310	1'305	1'299	1'293	1'287	1'281	1'275	1'269	1'263	1'256	1'250	1'244	1'237	1'231	738
740	1'326	1'320	1'314	1'308	1'302	1'296	1'290	1'285	1'278	1'272	1'266	1'260	1'254	1'247	1'241	1'234	740
742	1'329	1'324	1'318	1'312	1'306	1'300	1'294	1'289	1'281	1'276	1'270	1'263	1'257	1'251	1'244	1'238	742
744	1'333	1'327	1'321	1'315	1'309	1'304	1'298	1'292	1'285	1'279	1'273	1'266	1'261	1'254	1'248	1'241	744
746	1'337	1'331	1'325	1'319	1'313	1'307	1'301	1'295	1'289	1'283	1'277	1'270	1'264	1'258	1'251	1'245	746
748	1'340	1'334	1'328	1'323	1'317	1'311	1'305	1'299	1'292	1'286	1'280	1'274	1'267	1'261	1'255	1'248	748
750	1'344	1'338	1'332	1'326	1'320	1'314	1'308	1'302	1'296	1'290	1'284	1'277	1'271	1'264	1'258	1'252	750
752	1'347	1'342	1'336	1'330	1'324	1'318	1'312	1'306	1'300	1'293	1'287	1'281	1'274	1'268	1'261	1'255	752
754	1'351	1'345	1'339	1'333	1'327	1'321	1'315	1'309	1'303	1'297	1'291	1'284	1'278	1'272	1'265	1'258	754
756	1'355	1'349	1'343	1'337	1'331	1'325	1'319	1'313	1'307	1'300	1'294	1'288	1'282	1'275	1'269	1'262	756
758	1'358	1'352	1'346	1'341	1'334	1'329	1'322	1'316	1'310	1'304	1'298	1'291	1'285	1'279	1'272	1'265	758
760	1'362	1'356	1'350	1'344	1'338	1'332	1'326	1'320	1'314	1'307	1'301	1'295	1'288	1'282	1'276	1'269	760
762	1'366	1'360	1'354	1'348	1'342	1'336	1'330	1'323	1'317	1'311	1'304	1'298	1'292	1'285	1'279	1'272	762
764	1'369	1'363	1'357	1'351	1'345	1'339	1'333	1'327	1'321	1'314	1'308	1'302	1'295	1'289	1'282	1'276	764
766	1'373	1'367	1'361	1'355	1'349	1'343	1'337	1'331	1'324	1'318	1'312	1'305	1'299	1'292	1'286	1'279	766
768	1'377	1'371	1'365	1'359	1'353	1'346	1'340	1'334	1'328	1'322	1'315	1'309	1'302	1'296	1'289	1'283	768
770	1'380	1'374	1'368	1'362	1'356	1'350	1'344	1'338	1'331	1'325	1'319	1'312	1'306	1'299	1'293	1'286	770

zu zwischen 1,274 und 1,277 liegend, also rund zu 1,276 mg. Folglich wurden entwickelt $1,276 \times 24,9 = 0,0317724$ g Sauerstoff. Dies macht für 1 ccm Chamäleon (da man 10 ccm Chamäleon anwendete und da die Hälfte des entwickelten Sauerstoffvolumens — nach der Gleichung auf S. 478 Nota 2 — auf das Kaliumpermanganat fällt) den zwanzigsten Theil von 0,0317724 oder = 0,0015886 g Sauerstoff. Um den Sauerstoff auf Eisen umzurechnen, multiplicirt man ersteren mit 7,002, auf Eisenoxyd mit 10; es entspricht

also 1 Th. nitrometrisch gefundener Sauerstoff des Kaliumpermanganats genau 10 Th. Eisenoxyd. Letzterer Umstand trägt viel zur bequemen Handhabung der Methode bei.

b) Wasserstoffsuperoxydlösung. Beispiel. 5 ccm käuflichen Wasserstoffsuperoxydes brauchten 1. 11,3, 2. 11,4 ccm obiger Chamäleonlösung (25 g in 4 Liter). Es handelt sich nun darum, das Wasserstoffsuperoxyd dem Chamäleon möglichst gleichwerthig (1 ccm = annähernd 1 ccm) zu machen. Man verdünnt deshalb je 500 ccm des käuflichen Wasserstoffsuperoxydes in unserem Falle mit rund 630 ccm verdünnter Schwefelsäure (400 g gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf 3600 ccm Wasser, also 1 : 10). Nun brauchten 50 ccm dieser sauren Wasserstoffsuperoxydlösung a) 48,25, b) 48,25, ccm Chamäleon.

B. Die Bestimmung des Chlorkalkes mittelst dieser beiden Lösungen.

10 g Chlorkalk werden unter Beobachtung der bekannten, auf S. 475 erwähnten Vorsichtsmaassregeln mit Wasser zu einem zarten Brei verrieben, dieser mit etwas mehr Wasser, abermals vollkommen gleichmässig verrieben und in einem 1000 ccm-Kolben bis zur Marke mit Wasser von Normaltemperatur verdünnt. Von der durchgeschüttelten trüben Flüssigkeit werden 50 ccm (= 0,5 g Chlorkalk) mittelst einer Pipette mit weiter Ausflussspitze¹⁾ in ein Becherglas fliessen gelassen, in demselben mit 50 ccm obiger saurer Wasserstoffsuperoxydlösung und nach vollendeter Reaction mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 1 : 5) versetzt und mit obiger Chamäleonlösung zurücktitrirt.

Man habe beispielsweise zum Zurücktitriren noch gebraucht 23,55 ccm Chamäleon, so wurden verbraucht für den Chlorkalk 48,25 — 23,55 = 24,70 ccm Chamäleonlösung. Man hat nun den Sauerstofftiter der letzteren mit 4,437²⁾ zu multipliciren, um den entsprechenden Chlortiter der Chamäleonlösung zu erhalten. Letzterer ist also in unserem Falle

$$0,0015886 \times 4,437 = 0,007049 \text{ g Chlor.}$$

Folglich waren in den der Analyse unterworfenen 50 ccm (0,5 g) Chlorkalklösung $24,7 \times 0,007049 \text{ g} = 0,17411 \text{ g Chlor}$. Dies macht also 34,82 Proc. wirksames Chlor.

4. Die gasvolumetrische Methode von Lunge³⁾. Das zur Zersetzung dienende Wasserstoffsuperoxyd muss alkalisch gemacht werden,

¹⁾ Vergl. die Note 1 auf S. 351.

²⁾ Wenn O = 16 und Cl = 35,5 ist.

³⁾ Z. angew. Ch. **1890**, 7. Wir verzichten hier auf Wiedergabe der Controverse, welche sich zwischen Lunge nebst seinen Schülern und Baumann nebst Schülern hinsichtlich der Vorzüge und der Mängel des Nitrometers und Azotometers, sowie

indem man etwas Natronlauge zusetzt; man braucht hierbei gar nicht sehr ängstlich zu sein, sondern kann bis zu deutlich alkalischer Reaction und zum Eintreten eines flockigen Niederschlages gehen; nur einen sehr grossen Ueberschuss von Natronlauge muss man vermeiden. Selbstredend geschieht dies mit jeder einzelnen Portion des Wasserstoffsperoxydes unmittelbar vor dem Gebrauche. Das letztere darf, wie schon S. 478 erwähnt, nicht zu concentrirt sein. Hat man ein zu starkes Wasserstoffsperoxyd (wovon also 1 ccm mehr als 7 ccm Gesamtsauerstoff mit überschüssiger Chlorkalklösung im Nitrometer entwickelt), so braucht man nur in dem Zersetzungsfäschchen selbst Wasser zuzugeben, wobei es auf einen kleinen Ueberschuss des letzteren gar nicht ankommt. Ebenso ist es dann gleichgültig, ob man mit einem nur geringen, oder mit einem grösseren Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd arbeitet. Vorausgesetzt, dass letzteres nicht einen zu grossen Ueberschuss von Alkali enthält und nicht zu concentrirt ist, ergiebt der Versuch ganz dasselbe Resultat, ob man z. B. 7 ccm oder 10 ccm des Reagens anwendet. Unnötig weit wird man in dieser Hinsicht schon aus Ersparnissrücksichten nicht gehen. Nötig ist es dagegen, nicht länger als durchaus erforderlich mit der Ablesung zu warten, weil das Wasserstoffsperoxyd für sich allein allmählich etwas Sauerstoff entwickelt¹⁾.

Die Besorgniss, dass die festen Theilchen der trüben Chlorkalklösung einen katalytischen Einfluss ausüben und dadurch die Ergebnisse zu hoch

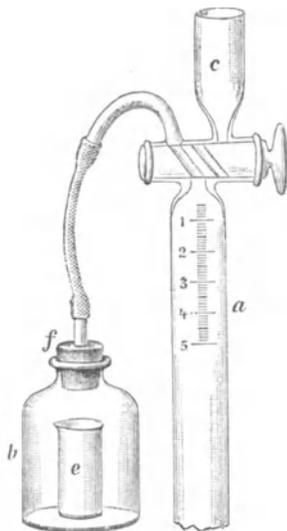
der beiderseitigen Methoden in den Spalten der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ abgespielt hat. Wer chemisch-technische Analysen macht, bedarf keines besonderen Beweises für die Vortrefflichkeit des Lunge'schen Nitrometers, welches ein in seiner vielseitigen Anwendbarkeit geradezu unübertroffener Apparat genannt werden muss, namentlich in seiner neuesten Combination mit dem Gasvolumeter (S. 92). Auf der anderen Seite liegt es uns selbstverständlich gänzlich fern, die Verdienste Baumann's und seiner Schüler um Neueinführung practischer technisch-analytischer Methoden und um die practische Weiterentwicklung bereits eingeführter derartiger Methoden im Geringsten schmälern zu wollen. Der Vorwurf einer gewissen Voreingenommenheit Baumann's und seiner Schule gegen das Nitrometer und für das Azotometer darf jedoch wohl mit Recht von Lunge gemacht werden.

¹⁾ Baumann (Z. angew. Ch. 1891, 450) weist darauf hin, dass bei Ausführung der gasvolumetrischen Methoden mittelst Wasserstoffsperoxyd leicht zu hohe Resultate erhalten werden, wenn die Wasserstoffsperoxydlösung in verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauch nicht umgeschüttelt wird. Denn es entweicht dann bei dem heftigen Schütteln während der Analyse oft eine nicht ganz unbeträchtliche Gasmenge (aus 10 ccm H_2O_2 oft 0,5 bis 2 mg Sauerstoff), welche in Folge der fortwährenden allmählichen Zersetzung des Superoxydes frei wurde, aber bei dem höheren Druck der geschlossenen Flasche in der Flüssigkeit gelöst blieb.

erscheinen lassen könnten, hat sich glücklicherweise nicht bestätigt. Auch ist es nicht nothwendig, dass man für den vorliegenden Zweck das Nitrometer mit Quecksilber füllt. Die Resultate bei Wasserfüllung sind identisch mit den über Quecksilber erhaltenen.

Man kann für die nitrometrische Chlorkalkanalyse mittelst Wasserstoffsperoxyd jedes beliebige Nitrometer verwenden, für welche ja in neuerer Zeit die Form mit Patenthahn (Fig. 60, vgl. auch S. 66) als die bequemste gefunden worden ist. Dann kann man ein und dasselbe Instrument beliebig und unmittelbar hintereinander in seiner Function als eigentliches Nitrometer, also zu Zersetzungen innerhalb des Messrohres *a*, für Analysen von Nitrose, Salpeter, Schiessbaumwolle u. dgl., und dann wieder

Fig. 60.



mit dem Anhängeschälchen *b* zu gasvolumetrischen Analysen benutzen¹⁾. Wenn man aber viele Analysen der letzteren Art auszuführen hat, und namentlich auch, wo man mit Wasser als Sperrflüssigkeit arbeitet, so wird es sich empfehlen, dem Instrument die Form zu geben, welche Lunge²⁾ zuerst als „Ureometer“ beschrieben hat und von der neuere Formen in Fig. 61 und Fig. 62 gezeigt sind. Hier fällt der für diesen Zweck ja ganz unnöthige Becher *c* fort und ist durch ein einfaches Luftröhrchen *d* ersetzt. Die Graduierung fängt nicht unmittelbar an dem Hahn, sondern etwas darunter an. In Fig. 61 ist das Instrument für eine Theilung von 0 bis 30 oder 50 ccm dargestellt; Fig. 62 zeigt dasselbe mit einer Kugel versehen, um grössere Gasmengen aufnehmen zu können, und zeigt dann die Theilung 60 bis 100 ccm oder 100 bis 140 ccm.

Zur Ausführung eines Versuches füllt man das Messrohr *a* mit Quecksilber bzw. Wasser bis zum Nullpunkt, natürlich mit Einstellung des Niveaurohres auf den gleichen Punkt, und schliesst den Hahn. Dann giebt man eine genügende Menge von Wasserstoffsperoxyd in das innere Rohr *e* des Fläschchens und pipettirt nun die genau abgemessene Menge der Chlorkalklösung in den äusseren Raum des Fläschchens *b*. (Bei Braunstein schüttet man die abgewogene Menge ebenfalls in diesen Raum, was bei geneigtem Fläschchen leicht angeht, ohne dass etwas nach *e* gelangt, was natürlich zu vermeiden ist.) Dann setzt man den gewöhnlich noch an dem Hahne hängenden Stopfen *f* auf und gleicht den durch Einpressung

¹⁾ Vergl. besonders Chem. Ind. 1885, S. 161.

²⁾ Ber. 1885, 2030.

des Stopfens entstandenen Druck wieder aus. Bei Fig. 60 und 61 zieht man dazu einfach den Stopfen einen Augenblick heraus; bei Fig. 62 genügt eine Drehung von 180° . Hierbei, wie während aller folgenden Arbeiten, fasst man das Fläschchen immer nur mit dem Daumen und Zeigefinger an dem oberen Rande, um Erwärmung der darin enthaltenen Luft durch die Hand möglichst zu vermeiden. Nachdem man einige Minuten gewartet hat, um eine irgend stattgefundene Ausdehnung der Luft wieder aufzuheben und sich dann überzeugt hat, dass die Sperrflüssigkeit wirklich auf Null einsteht, stellt man den Hahn so, dass das Fläschchen in Verbindung mit dem Inneren des Messrohres steht, wobei ebenfalls das Quecksilber oder Wasser noch auf Null bleiben soll.

Nun bringt man durch Neigen des Fläschchens das Wasserstoffsperoxyd aus *e* zum Auslaufen und schüttelt um, was man hin und wieder

Fig. 61.

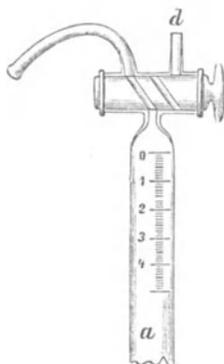
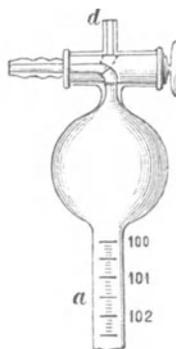


Fig. 62.



wiederholt. (Bei Braunstein ist dies natürlich viel nöthiger als bei Chlorkalk.) Sofort nachdem die Entwicklung des Sauerstoffes begonnen hat, senkt man das Niveauruhr, um unnöthigen Druck zu vermeiden, so dass die Flüssigkeit in beiden Röhren möglichst gleich hoch steht; dies ist namentlich für Quecksilber nöthig.

Nach 5 Minuten (vorausgesetzt, dass man Erwärmung des Fläschchens mit der Hand vermieden hat) ist die Gasentwicklung und damit der Versuch beendet, worauf man sofort das Niveau einstellt und abliest. Gleichzeitig liest man das am besten an demselben Stativ hängende Thermometer ab, sowie auch das Barometer (bei Anwendung des neuen Lunge'schen Gasvolumeters — S. 92 — entfallen selbstverständlich diese beiden letzteren Ablesungen und die Reductionen auf 0° und 760 mm). Von dem Stande des Barometers zieht man die der Wasserspannung für die herrschende Temperatur entsprechende Höhe ab, wie auch die für dieselbe Temperatur geltende Correction für Ausdehnung des Quecksilbers,

und reducirt das Gasvolumen mittelst der (im 3. Bande der „Untersuchungsmethoden“ sich findenden) Lunge'schen Tabellen oder derjenigen von L. Liebermann (in Winkler's Gasanalyse) oder, ohne Ablesung von Thermometer und Barometer, vermittelt eines Reductionsinstrumentes zu welchem man ja jedes Nitrometer einrichten kann. Dass man während des Versuches Temperaturschwankungen durch Luftzug, Bestrahlung von Gasflammen u. dgl. vermeiden muss, ist ganz selbstverständlich: am besten stellt man das Instrument in einem sonst nicht benutzten Zimmer auf¹⁾.

Was die zur Analyse zu verwendende Gewichtsmenge Chlorkalk betrifft, so stellt man nach Lunge zweckmässig die Lösung des Chlorkalkes so, dass 25 ccm derselben (= 1 g Chlorkalk) zur Zersetzung gelangen. Man verreibt also beispielsweise 20 g Chlorkalk mit Wasser in öfters geschilderter Weise, füllt zu 500 ccm auf und berechnet dann jeden Cubikcentimeter des entwickelten Sauerstoffes nach Reduction auf 0° und 760 mm = 0,003167 g oder = 0,3167 Proc. Chlor. Hierbei muss man ein Kugelnitrometer mit Eintheilung bis 140 ccm anwenden. Will man mit einem nur 30 bis 50 ccm fassenden Nitrometer arbeiten, so darf man von der erwähnten Lösung nur 5 ccm nehmen, wo dann jeder ccm Sauerstoff schon $5 \times 0,3167 = 1,58$ Proc. Chlor anzeigt.

Noch bequemer löst man 7,917 g Chlorkalk in 250 ccm Wasser und benutzt für jede Probe 10 ccm der trüben Lösung, wo dann jeder Cubikcentimeter Sauerstoff gleich direct 1 Proc. bleichendes Chlor anzeigt; hier kann man mit einem 50 ccm-Instrument auskommen.

Wie schon erwähnt, giebt die gasvolumetrische Chlorkalkbestimmung mittelst Wasserstoffsperoxydes im Nitrometer nach Lunge durchschnittlich 0,15, höchstens 0,20 Proc. mehr wirksames Chlor als die Methode Penot (vgl. hierüber das auf S. 476 Nota 5 Gesagte).

Vanino²⁾ verreibt 10 g Chlorkalk in bekannter Weise mit Wasser, verdünnt den Brei zu 1000 ccm und bringt 50 ccm der trüben Chlorkalklösung (= 0,500 g Chlorkalk) in das Entwicklungsgefäss des Azotometers (S. 68). Hierauf lässt er eine beliebige Menge Wasserstoffsperoxyd, ungefähr den zehnten Theil der abgemessenen Chlorkalklösung, einwirken und multiplicirt das entwickelte Gasvolumen mit der entsprechenden Zahl seiner auf S. 485 wiedergegebenen Tabelle.

¹⁾ Sehr richtig bemerkt Lunge (l. c.): „Es ist wohl kaum nöthig, zu sagen, dass auch diese, wie jede analytische Methode eines gewissen Maasses von Uebung bedarf, um unbedingt zuverlässige Ergebnisse zu liefern. Wer glaubt, beim ersten Versuche, womöglich mit uncontrolirtem Nitrometer, uncontrolirten Pipetten u. s. w., und in einem Lokale, dessen Temperatur sich während des Versuches erheblich ändern kann, gleich das Richtige zu treffen, wird sich freilich leicht irren, aber nicht mehr, als es demselben auch mit anderen analytischen Methoden ergehen wird.“

²⁾ Z. angew. Ch. 1890, 82.

Gewicht von 1 ccm Chlor in mg

für einen Barometerstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25°

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b-w) 3,16696}{760 (1 + 0,00366 t)} \right].$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10° bis 12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13° bis 19° 2 mm, bei 20° bis 25° 3 mm in Abzug (zur Reduction der Barometer-Ablesung auf 0).

Barometerstand mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	Barometerstand mm
700	2'777	2'765	2'752	2'740	2'728	2'715	2'702	2'690	2'677	2'664	2'651	2'637	2'624	2'610	2'597	2'583	700
702	2'785	2'773	2'761	2'748	2'736	2'723	2'710	2'698	2'684	2'671	2'658	2'645	2'632	2'618	2'604	2'590	702
704	2'793	2'781	2'769	2'756	2'744	2'731	2'718	2'705	2'692	2'679	2'666	2'653	2'639	2'626	2'612	2'598	704
706	2'801	2'789	2'777	2'764	2'752	2'739	2'726	2'713	2'700	2'687	2'674	2'660	2'644	2'633	2'619	2'606	706
708	2'809	2'797	2'785	2'772	2'760	2'747	2'734	2'721	2'708	2'695	2'682	2'668	2'655	2'641	2'627	2'613	708
710	2'817	2'805	2'793	2'780	2'767	2'755	2'742	2'729	2'716	2'702	2'689	2'676	2'663	2'649	2'635	2'621	710
712	2'826	2'813	2'801	2'788	2'775	2'763	2'750	2'737	2'724	2'710	2'697	2'684	2'670	2'656	2'643	2'629	712
714	2'834	2'821	2'808	2'796	2'783	2'770	2'758	2'745	2'732	2'718	2'705	2'691	2'678	2'664	2'650	2'636	714
716	2'842	2'829	2'816	2'804	2'791	2'778	2'765	2'753	2'739	2'726	2'713	2'699	2'686	2'672	2'658	2'644	716
718	2'850	2'837	2'824	2'812	2'799	2'786	2'773	2'760	2'747	2'734	2'720	2'707	2'693	2'679	2'665	2'651	718
720	2'858	2'845	2'832	2'820	2'807	2'794	2'781	2'768	2'755	2'741	2'728	2'715	2'701	2'687	2'673	2'659	720
722	2'866	2'853	2'840	2'828	2'815	2'802	2'789	2'776	2'763	2'749	2'736	2'723	2'709	2'695	2'681	2'667	722
724	2'874	2'861	2'848	2'836	2'823	2'810	2'797	2'784	2'771	2'757	2'744	2'730	2'716	2'703	2'689	2'674	724
726	2'882	2'869	2'856	2'844	2'831	2'818	2'805	2'792	2'779	2'765	2'751	2'738	2'724	2'710	2'696	2'682	726
728	2'890	2'877	2'864	2'852	2'839	2'826	2'813	2'799	2'786	2'773	2'759	2'746	2'732	2'718	2'704	2'690	728
730	2'898	2'885	2'872	2'860	2'847	2'834	2'821	2'807	2'794	2'780	2'767	2'754	2'740	2'726	2'712	2'697	730
732	2'906	2'893	2'880	2'868	2'854	2'841	2'828	2'815	2'802	2'788	2'775	2'761	2'747	2'733	2'719	2'705	732
734	2'914	2'901	2'888	2'876	2'862	2'849	2'836	2'823	2'809	2'796	2'782	2'769	2'755	2'741	2'727	2'712	734
736	2'922	2'909	2'896	2'883	2'870	2'857	2'844	2'831	2'817	2'804	2'790	2'777	2'763	2'749	2'734	2'720	736
738	2'930	2'917	2'904	2'891	2'878	2'865	2'852	2'839	2'825	2'812	2'798	2'784	2'770	2'756	2'742	2'728	738
740	2'938	2'925	2'912	2'899	2'886	2'873	2'860	2'847	2'833	2'819	2'806	2'792	2'778	2'764	2'750	2'735	740
742	2'946	2'933	2'920	2'907	2'894	2'881	2'868	2'855	2'841	2'827	2'814	2'800	2'786	2'772	2'758	2'743	742
744	2'954	2'941	2'928	2'915	2'902	2'889	2'876	2'862	2'849	2'835	2'821	2'808	2'794	2'780	2'765	2'751	744
746	2'962	2'949	2'936	2'923	2'910	2'897	2'884	2'870	2'857	2'843	2'829	2'815	2'801	2'787	2'773	2'758	746
748	2'970	2'957	2'944	2'931	2'918	2'905	2'891	2'878	2'864	2'851	2'837	2'823	2'809	2'795	2'780	2'766	748
750	2'978	2'965	2'952	2'939	2'926	2'913	2'899	2'886	2'872	2'858	2'845	2'831	2'817	2'802	2'788	2'774	750
752	2'986	2'973	2'960	2'947	2'934	2'921	2'907	2'894	2'880	2'866	2'852	2'838	2'824	2'810	2'796	2'781	752
754	2'994	2'981	2'968	2'955	2'942	2'929	2'915	2'901	2'888	2'874	2'860	2'846	2'832	2'818	2'804	2'789	754
756	3'002	2'989	2'976	2'963	2'950	2'936	2'923	2'909	2'896	2'882	2'868	2'854	2'840	2'825	2'811	2'796	756
758	3'010	2'997	2'984	2'971	2'957	2'944	2'931	2'917	2'904	2'890	2'876	2'862	2'848	2'833	2'819	2'804	758
760	3'018	3'005	2'992	2'979	2'965	2'952	2'939	2'925	2'911	2'897	2'884	2'869	2'855	2'841	2'827	2'812	760
762	3'026	3'013	3'000	2'987	2'973	2'960	2'947	2'933	2'919	2'905	2'891	2'877	2'863	2'849	2'834	2'819	762
764	3'035	3'021	3'008	2'995	2'981	2'968	2'954	2'941	2'927	2'913	2'899	2'885	2'871	2'856	2'842	2'827	764
766	3'043	3'029	3'016	3'003	2'989	2'976	2'962	2'949	2'935	2'921	2'907	2'893	2'878	2'864	2'849	2'835	766
768	3'051	3'037	3'024	3'011	2'997	2'984	2'970	2'957	2'943	2'929	2'914	2'900	2'886	2'872	2'857	2'842	768
770	3'059	3'045	3'033	3'019	3'005	2'991	2'978	2'965	2'951	2'937	2'922	2'908	2'894	2'879	2'865	2'850	770

Beispiel. 50 ccm obiger Chlorkalklösung (10 g zu 1000) entwickelten 37,6 ccm Sauerstoff. Temperatur 15°, Barometerstand 718,5, red. 717.

Man findet auf der Tabelle, dass unter diesen Temperatur- und Druckverhältnissen 1 ccm Chlor zwischen 2,778 und 2,786, d. h. 2,782 mg wiegt¹⁾. Man hat also 37,6 × 2,782 mg = 0,104603 g Chlor in 0,5 g Chlorkalk, was 20,92 Proc. wirksamen Chlors entspricht.

¹⁾ Zum besseren Verständnisse des Principes obiger Methode sei noch

II. Technische Methoden.

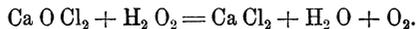
1. Die Methode von Vanino¹⁾ benützt zur raschen und bis auf mindestens 0,5 Proc. genauen Bestimmung des wirksamen Chlors den auf S. 79 beschriebenen Kohlensäure-Bestimmungsapparat. In das Entwicklungsgefäß bringt man die auf der Handwage abgewogene und mit Wasser fein verriebene Menge Chlorkalk, in das Rohr gewöhnliche Wasserstoffsperoxydlösung. Die Ausflussröhre p (Fig. 24), welche am besten in eine Spitze verläuft, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden, wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen Wasser ausfließen. Dieselbe muss vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt sein. Hiernach stellt man unter die Ausflussröhre den Messcylinder und öffnet den Hahn. Es gelangt dann das Wasserstoffsperoxyd auf den Chlorkalk und der sich entwickelnde Sauerstoff drängt ein ihm gleiches Volumen Wasser aus dem Ausflussrohr in das Messgefäß. Man wartet hierauf bei jedem Versuche eine bestimmte Zeit und liest dann die Wassermenge in dem Messcylinder ab. Die Berechnung geschieht mit Hilfe der von Vanino veröffentlichten Tabelle (S. 485).

Hat man beispielsweise bei 10⁰ und 720 mm reducirtem Barometerstand und bei Anwendung von 2,000 g Chlorkalk 140 ccm Wasser im Messkolben (entsprechend einem gleichen Volumen entwickelten Sauerstoffes) abgemessen, so finden wir in der Tabelle die Zahl 2,858; wir haben also $2,858 \times 140 = 0,400$ g Chlor für 2 g, also 20,0 Proc.

Vanino fand beispielsweise nach dieser Methode in einem Chlorkalk bei vier Parallel-Versuchen 19,55, 19,65, 19,63 und 19,34 Proc., Mittel der Versuche 19,54 Proc. Chlor. Die jodometrische Bestimmung ergab 19,59 und 19,55, Mittel 19,57 Proc. Chlor.

Wir halten diese einfache Bestimmungsmethode Vanino's für vorzüglich geeignet zur technischen Betriebscontrole. Ein junger Arbeiter von 16 Jahren kann in einer halben Stunde zur sicheren Behandlung dieses einfachen, aber für zahlreiche technisch-analytische Zwecke sehr nützlichen und deshalb vielfach im Gebrauch stehenden Apparates angelernt werden. Er empfiehlt sich deshalb besonders für die in Händen von Arbeitern zu

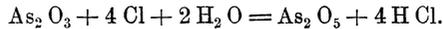
darauf hingewiesen, dass in einer Mischung von gelöstem Chlorkalk mit Wasserstoffsperoxyd beide Verbindungen ihren activen Sauerstoff abgeben, so dass man stets genau die doppelte Menge Sauerstoff von derjenigen erhält, welche der nicht im Ueberschusse befindliche der beiden aufeinander reagirenden Stoffe als activen Sauerstoff enthält. Eine Chlorkalklösung giebt daher beim Schütteln mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd eine Menge von Sauerstoff ab, welche genau gleich dem Volumen des in ihr enthaltenen bleichenden Chlors ist:



¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 509.

legende beständige Werthprüfung des Chlorkalkes der Chlorkalkkammern, auch für rasche Chlorbestimmungen in Bleichereien und Apotheken. Ebenso wird der Verkäufer oder Käufer von vor seinem Verkaufe, resp. Gebrauche lange gelagertem Chlorkalk mittelst dieser so rasch und leicht ausführbaren Bestimmung des wirksamen Chlors sich bequem darüber orientiren können, ob eine gewisse Anzahl Fässer Chlorkalk noch den garantirten Durchschnitts-Minimalgehalt hat.

2. Das Gay-Lussac'sche chlorometrische Verfahren¹⁾ erwähnen wir hier nur desshalb, weil es immer noch in Frankreich vielfach im Gebrauch ist, obwohl es durch sämtliche andere bisher hier beschriebene Bestimmungs-Methoden an Genauigkeit und Zuverlässigkeit bei Weitem übertroffen wird. Die Methode basirt darauf, dass freies Chlor in saurer Lösung die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt:



198 Th. arsenige Säure werden daher durch 142 Th. Chlor in Arsensäure verwandelt; oder 1 Liter Chlor, bei 0° und 760 mm gemessen, welches dann 3,17344 g wiegt, wird 4,425 g As_2O_3 oxydiren. Diese Menge von arseniger Säure wird also auch von einem bestimmten Volumen einer chlorhaltigen Flüssigkeit oxydirt werden, welches genau 1 Liter Chlorgas enthält. Man macht sich daher eine Normallösung aus 4,425 g reiner arseniger Säure, welche man mit Salzsäure und circa 900 ccm Wasser in der Wärme bis zur vollständigen Auflösung digerirt und dann nach dem Erkalten auf genau 1 Liter verdünnt. Von dem Chlorkalk werden 10 g abgewogen, mit wenig Wasser in einem Porzellanmörser zu einem zarten Schlamm verrieben, dieser aus dem Mörser allmählich in eine Literflasche gespült und auf 1000 ccm verdünnt.

Man nimmt nun von der Arsenigsäurelösung 10 ccm mit einer Pipette heraus, färbt sie mit einigen Tropfen Indigsolution (Indigschwefelsäure) blau und setzt von der Chlorkalklösung aus einer Bürette so lange zu, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist. So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, nimmt diese das Chlor vorweg in Beschlag, so dass die Indigsolution erst gebleicht wird, sobald die letzte Spur arseniger Säure oxydirt ist. Das verbrauchte Volumen von Chlorkalklösung entspricht nun den 10 ccm Chlor, welche zur Oxydation der angewendeten Arsenigsäurelösung erforderlich waren, und wenn man mit den verbrauchten Cubikcentimetern der Chlorkalklösung in 1000 dividirt, so erhält man die Anzahl von Litern Chlorgas, welche 1 kg des Chlorkalkes liefern würde. Man bezeichnet die so erhaltene Zahl als Gay-Lussac'sche Grädigkeit; sie ist die in Frankreich allein übliche.

Die Gay-Lussac'sche Methode liefert ganz verschiedene Resultate je nach

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [2], **60**, 225; Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 872.

dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, dass die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallsstelle der Chlorklösung immer theilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich.

Denigès¹⁾ ersetzt wegen dieser allmählichen Entfärbung das Indigsulfat durch Bromkalium, wobei die Flüssigkeit mit Beendigung der Reaction sehr deutlich gelb wird. Derselbe Indicator soll sich nach D. auch sehr gut für die unter dem Namen „Eau de Javelle“ käuflichen Hypochlorite (vgl. S. 471), welche durch Permanganat rosa gefärbt sind, eignen. Denn das nur in sehr geringer Menge vorhandene Permanganat wird zuerst durch die Arsenigsäurelösung zersetzt. — Zur Bestimmung verfährt man in üblicher Weise, indem man 10 ccm der chlorometrischen Flüssigkeit mit einigen Tropfen concentrirter Bromkaliumlösung versetzt und nun die chlorhaltige Flüssigkeit bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugeibt. Wir haben aus eigener Erfahrung kein Urtheil über den praktischen Werth dieses modificirten Verfahrens.

3. Chlorproben für Bleichereien und ähnliche Anlagen räth Baur²⁾ wie folgt auszuführen. Nach seinen Erfahrungen wird dem Bedürfnisse und dem Verständnisse der Bleichmeister u. s. w. am besten entsprochen, wenn man, unter Verzicht auf die übliche Feststellung von Graden etc., bei der Bestimmung der Stärke von Chlorbädern die Milligramme Chlor angiebt, welche in einem Liter des Chlorbades enthalten sind und je einem Cubikcentimeter der Titrirflüssigkeit entsprechen; letztere muss also so gestellt sein, dass immer 1 ccm derselben 1 mg Chlor gleichkommt. Als Untersuchungsmethode zieht Verf. die Bunsen'sche (S. 475) allen anderen vor.

Man benutzt zwei kalibrierte Glasröhren (oder statt einer derselben eine an der Wand befestigte Bürette) je für „Natron“- (Natriumhyposulfit) und „Chlor“-Flüssigkeit. Die Röhre oder Bürette für Natronlösung ist mit einer vom Nullpunkte unten aufwärts (beide in 0,2 ccm) gehende Theilung versehen. Ferner ist erforderlich eine Natriumhyposulfitlösung, von der 1 ccm 1 mg Chlor entspricht, sowie eine Jodkalium- und eine Salzsäure-Lösung. Das Natronrohr wird bis Null mit der Natriumhyposulfitlösung gefüllt. Sodann giebt man von dem zu untersuchenden Chlorbade 10 ccm in die Chlorröhre und fügt einige Cubikcentimeter Jodlösung hinzu, bis bei leichtem Umschwenken keine weitere Bräunung oder Trübung mehr eintritt. Nachdem man Salzsäure zugegeben hat, bis die braune

¹⁾ J. Pharm. Chim. 1891, 5. Sér. 23, 101 (nach Chem. Z. Rep.).

²⁾ Dingl. 251, 173 (nach Chem. Z. Rep. 1884, No. 16).

trübe Flüssigkeit klar geworden ist, lässt man zuerst reichlicher, dann tropfenweise aus der Natronröhre Hyposulfitlösung zufließen, bis die unter mässigem Schütteln allmählich heller gewordene Farbe der Chlorlösung verschwindet und plötzlich wasserblau geworden ist. Sind hierzu z. B. 14,4 ccm der Hyposulfitlösung verbraucht, so enthalten 10 ccm der Chlorflüssigkeit 14,4 mg Chlor, 1 l also 1,44 g Chlor. Will der Bleicher zugleich seinen ungefähren Chlorkalkgehalt wissen, so braucht er nur das erhaltene Chlorgewicht zu verdreifachen.

Die Chlorkalkprobe wird mit 5 g eines genauen Mittelmusters, welche auf 1 l Wasser vertheilt werden, genau so wie bei den Chlorbädern selbst ausgeführt. Das Doppelte der verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfatlösung bezeichnet den Procentgehalt an wirksamem Chlor. Verf. empfiehlt dieses Verfahren den Bleichereien, Papierfabriken und dergl. auf das Wärmste.

Anhang. Zum Nachweis von Chlorkalk in Wasser bereitet sich Nesbit¹⁾ folgende Jodkaliumstärkelösung. 6 g Jodkalium werden in 500 g kochendem Wasser gelöst, zur siedenden Lösung allmählich die Anreibung von 6 g Stärke mit 30 g kaltem Wasser gefügt und das Ganze 30 Minuten im Sieden erhalten. Das Reagens ist sofort zu benutzen. Nun stellt man ein Becherglas auf ein weisses Blatt Papier, giesst das zu prüfende Wasser hinein und fügt 5 ccm der Jodkaliumstärkelösung hinzu. Tritt keine Färbung ein, so versetzt man eine neue Probe des Wassers mit 1 ccm Jodkaliumstärkelösung (u. s. w. bis $\frac{1}{10}$ ccm). Je geringer die Menge des Chlorkalkes, desto geringer muss auch die Menge des Reagens sein.

Anhang: Chlorsaures Kali.

A. Allgemeines.

Dieses in ziemlich bedeutenden Mengen zur Fabrikation von schwedischen und anderen Zündhölzchen, zu Zündsätzen von Gewehr-Patronen, in der Feuerwerkerei, Färberei, Druckerei (Anilinschwarz!), zu medicinischen Zwecken, zur Darstellung von Sauerstoff verwendete Salz wird auf folgende Weise gewonnen²⁾.

Man leitet in in sogenannten Octagons³⁾, d. h. in gusseisernen Cylindern

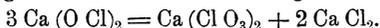
¹⁾ Pharm. Centr. **24**, 122.

²⁾ Ueber die Details der Fabrikation siehe in Lunge's Sodaindustrie II, S. 881—904 und Jurisch: „Die Fabrikation von chlorsaurem Kali und anderen Chloraten“. Berlin 1888. R. Gaertner's Verlag.

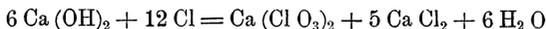
³⁾ Der Name Octagon wurde ursprünglich den achteckigen, aus Sandsteinplatten zusammengesetzten Gefässen beigelegt, in welchen früher die Bereitung

befindliche Kalkmilch unter Anwendung eines Rührwerkes so lange Chlorgas, bis eine entnommene Probe sich schnell und vollständig absetzt, eine (von gebildetem Calciumpermanganat verursachte) stark rosen- bis purpurrothe Färbung zeigt, nach Chlor (nicht mehr nach unterchloriger Säure) riecht und Lackmuspapier sofort bleicht. Die abgezogene rosafarbige bis hellviolette Chloratmilch klärt sich von Sand, Thon, kohlen saurem Kalk etc. in Klärgefässen.

Bei dieser Calciumchloratdarstellung wird das ursprünglich gebildete Calciumhypochlorit in Folge der beim Einleiten des Chlors rasch steigenden Temperatur der Lauge in Calciumchlorat übergeführt:



Oder man kann auch durch Vereinigung beider Reactionen zu einer einzigen Gleichung die folgende Fundamentalformel für die Calciumchloratbildung aufstellen:



sowie für die Kaliumchloratbildung aus Kalihydrat die Fundamentalformel:



Es sei hier bemerkt, dass man früher glaubte, die Ursache der rothen Färbung der Chloratlauge sei in einer eigenthümlichen Chlorverbindung¹⁾ zu suchen, die man jedoch niemals isoliren konnte. Viel einfacher jedoch erklärt sich dieselbe als hervorgebracht durch übermangansauren Kalk²⁾, weil jeder in England, Deutschland, Frankreich und Oesterreich darauf untersuchte Kalkstein von Jurisch³⁾ als manganhaltig befunden wurde, das Mangan also der stete Begleiter des kohlen sauren Kalkes zu sein scheint. Eine andere Vermuthung, dass die rothe Farbe von dem Manganchlorid herrühre, welches vom Weldon-Process mechanisch mit dem Chlorstrom mitgerissen und in den Octagons in übermangansauren Kalk übergeführt würde, wurde sofort widerlegt, als die Hurter-Deacon-Octagons ebenfalls rothgefärbte Chloratlauge lieferten.

Die aus einer Lösung von Calciumchlorat und Chlorcalcium im Wesentlichen bestehende klare Flüssigkeit wird in Abdampfpfannen unter Zusatz einer zur Zersetzung mehr als genügenden Menge von Chlorkalium verdampft. Man verdampft zweckmässig bis auf $39\frac{1}{2}$ B. = 1,350 spec. Gew. (heiss gemessen)⁴⁾ und lässt in Krystallisirgefässen (im Winter reichlich

der Chloratrohllauge („Octagonlauge“) geschah. Später, als man die achteckigen Sandsteingefässe durch gusseiserne Cylinder ersetzte, hat man die Bezeichnung „Octagon“ für letztere beibehalten.

¹⁾ Opl, Dingl. **215**, 237 und Blunt, Chem. N. **34**, 171.

²⁾ Vergl. auch Davis, Chem. N. **34**, 183.

³⁾ l. c. S. 23.

⁴⁾ Jurisch (l. c. S. 37) giebt an, dass in der Fabrik von James Muspratt e Sons in Widnes, Lancashire, die mit Chlorkalium versetzte Lauge so lange ein-

8 Tage, im Sommer 2 Wochen) krystallisiren. Alsdann wird das Salz zweckmässig in Centrifugen ausgeschleudert und gedeckt und schliesslich durch nochmaliges Lösen und Krystallisiren raffiniert. Aus den Mutterlaugen wird eine weitere Krystallisation durch Eindampfen und Abkühlen mit Kältemaschinen erhalten.

Die bis einschliesslich der ersten Krystallisation erfolgenden technischen Prozesse gehen in dem sogenannten „Octagonhaus“ vor sich. In dem „Chlorathaus“ oder „Krystallhaus“ erfolgt alsdann die Reinigung der Rohkrystalle durch Umkrystallisiren, das Trocknen, Mahlen und Verpacken des reinen Kaliumchlorates. Das Chlorathaus muss ganz aus Stein oder Eisen gebaut sein, muss Thüren aus Eisen und ein Schiefer- oder Eisendach haben. Jeder mit feinem Chloratstaube bedeckte oder mit Chloratlösung getränkte und dann getrocknete Holzkörper ist selbstverständlich im höchsten Maasse feuergefährlich. Der Fussboden des Chlorathauses ist nach Jurisch zweckmässig mit Steinfliesen belegt. Das Chlorathaus selbst ist wieder durch eine Scheidewand bis zum Dache mit eiserner Thüre in zwei Räume (Trocken- und Krystallisirraum) abgetheilt.

Die Chloratfabrikation hat augenblicklich — namentlich in England — keine ungünstigen Chancen. Eine ganze Reihe neuer Chlor-Gewinnungsverfahren (vgl. S. 428 bis S. 438) kann ihr das bei dieser Fabrikation in so grossen Mengen¹⁾ benötigte Chlor liefern, während andererseits durch freiwillige Vereinbarungen der englischen Fabrikanten der andere Hauptconsument für das Chlor, die Chlorkalkfabrikation, auf gewissen Grenzen erlaubter Maximalproduction in den einzelnen Fabriken gehalten werden muss.

Da 90 Proc. des in die Octagons eingeleiteten Chlors in den Abflusslaugen verloren gehen, so sind die neueren Versuche²⁾, Kaliumchlorat mittelst Magnesia darzustellen und das Chlor des abfallenden Chlormagnesiums nach einem der eben citirten neueren Verfahren zu gewinnen, bedeutungsvoll.

Die aus den Krystallisirgefässen abfliessenden Mutterlaugen bestehen im Wesentlichen aus Chlorcalciumlösung und enthalten ausserdem den Chloratverlust und den nöthigen Ueberschuss an Chlorkalium.

Neuerdings verwendet man (namentlich beim Drucke mit Anilinschwarz) zuweilen das chlorsaure Natron an Stelle des Kalisalzes, weil ersteres den

gedampft wurde, bis ein Muster nach mässigem Abkühlen im Sommer 62 bis 68° Tw. und im Winter 58 bis 64° Tw. anzeigte. Mitunter beendigte man das Eindampfen auch schon bei 56° Tw., nämlich bei schwacher ursprünglicher Lauge, um die Flüssigkeit in der Pfanne nicht gar zu tief sinken zu lassen.

¹⁾ Zu 1 Th. Kaliumchlorat ist siebenmal so viel Chlor nöthig, als für 1 Th. Chlorkalk.

²⁾ Vergl. hierüber Biedermann's Techn.-Chem. Jahrbuch **11**, 102 (Verbindung der Chloratfabrikation mit dem Magnesiaverfahren von Muspratt u. Eschelman).

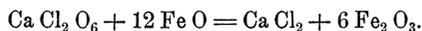
Vorzug viel grösserer Löslichkeit hat (siehe unten bei Prüfung des fertigen Salzes). Man stellt das Natronsalz aus dem Kalisalz u. A. dadurch her, dass man Soda in Kieselfluorwasserstoffsäure löst, chloresures Kali mit der erhaltenen Lösung von Kieselfluornatrium kocht und die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung verdampft und krystallisiren lässt.

B. Die analytische Controle.

Dieselbe hat sich im Wesentlichen auf drei Punkte zu erstrecken:

1. Muss sie den Gehalt der in die Abdampfpfannen gelangenden klaren Lauge an Calciumchlorat ermitteln, um unter gleichzeitiger Messung des Volumens der Lauge den nöthigen Zusatz an Chlorkalium zu berechnen.
2. Muss in der aus den Krystallisirgefässen abfliessenden Mutterlauge der Chloratverlust (Kaliumchlorat, bei ungenügendem Zusatz von Chlorkalium auch Calciumchlorat) und der zum Gelingen der Operation nöthige Ueberschuss an Chlorkalium constatirt werden.
3. Wird das fertige Salz selbst auf verschiedene Verunreinigungen geprüft.

1. Pfannenlauge¹⁾. Die Bestimmung des Calciumchlorates erfolgt nach der beim Braunstein (Mn O₂-Gehalt) S. 448 angegebenen Methode und in dem dort in Fig. 57 abgebildeten Apparate mit Kautschukventil. Ein bestimmtes Volumen der zum Einfliessen in die Abdampfpfannen bestimmten Lauge wird in einen Kochkolben pipettirt, zur Austreibung des freien Chlors gekocht, abgekühlt und mit einer genügenden Menge der sauren Eisenlösung und überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Alsdann wird der Kolben mit dem das Kautschukventil tragenden Gummistopfen verschlossen und nun erwärmt, schliesslich bis zum Kochen, welches nur 2—3 Minuten anzuhalten braucht. Es ist dann alles Chlorat in Chlorid und Sulfat verwandelt und hat eine entsprechende Quantität Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt



Nach dem Erkalten titirt man mit Halb-Normal-Chamäleon (S. 250) zurück und erfährt so die Menge des consumirten Ferrosulfates und damit diejenige des Chlorates. Das dem Chlorat entsprechende Chamäleon (also das zur Titerstellung der Eisenlösung verbrauchte, minus dem beim Rücktitriren verbrauchten) giebt ohne Weiteres durch einen einfachen Factor das Chlorat und durch einen anderen das äquivalente Chlorkalium. Da Halb-Normal-Chamäleon für jeden Cubikcentimeter 0,004 g Sauerstoff, 122,6 K Cl O₃ aber 480 abgiebt, so muss jener per Cubikcentimeter auch

$$\frac{122,6}{12 \times 1000} = 0,01021 \text{ K Cl O}_3 \text{ oder } 0,00621 \text{ K Cl entsprechen. Gesetzt, das}$$

¹⁾ Nach Lunge's, in seinem Handb. der Sodaindustrie II, 893, mitgetheilte Methode.

anzuwendende käufliche Chlorkalium enthalte 95 Proc. K Cl, so wird der letzte Factor zu $\frac{0,00621 \times 100}{95} = 0,006537$. Also wenn man 2 ccm der

Chloratlauge angewendet und dafür Eisen äquivalent mit 15,5 ccm Halb-Normal-Chamäleon verbraucht hat, so wird man auf jedes Liter der Lauge $15,5 \times 500 \times 0,006537$ g 95proc. Chlorkalium zusetzen müssen.

Will man die Rechnung noch mehr vereinfachen, so setzt man in den Factor ein- für allemal die Anzahl der Liter per Centimeter Ablesungshöhe ein. Wenn z. B. die Absatzkästen 3 m \times 2 m weit wären, so würde jeder Cubikcentimeter ihrer Höhe = 60 Liter Flüssigkeit sein; nimmt man also für jede Probe 2 ccm Flüssigkeit, so würde dann der constante Factor für 95proc. Chlorkalium bei Verbrauch von x Cubikcentimetern Halb-Normal-Chamäleon werden:

$$x \times 500 \times 60 \times 0,006537 = 196,11 x.$$

Für jeden Cubikcentimeter Chamäleon, das auf 2 ccm Chloratlauge gebraucht wurde, müssten also auf jeden Cubikcentimeter Höhe der Absatzkästen 196,11 g 95proc. Chlorkalium angewendet werden.

2. Prüfung der Mutterlauge der Krystallisiergefässe. Man rechnet, dass mindestens 10 Proc. alles Kaliumchlorates in den Mutterlaugen verloren gehen und dass letztere hiervon etwa zwischen 18 und 36 g pro Liter enthalten. In der Regel wird man 25 g Kaliumchlorat pro Liter Mutterlauge rechnen können. Steigt der Gehalt wesentlich über letztere Zahl, so wurde entweder in den Pfannen nicht stark genug concentrirt, oder in den Krystallisiergefässen zu kurze Zeit krystallisiren gelassen, oder es fehlte endlich am genügenden Zusatz von Chlorkalium.

Das Kaliumchlorat wird nach No. 1 ermittelt; die Chlorkaliumbestimmung, welche mindestens 10 g Chlorkalium per Liter mehr ergeben soll, als die anwesende Chlorsäure erfordert, wird mittelst Platinchlorid ausgeführt.

3. Prüfung des fertigen chlorsauren Kalis. A. Qualitative Prüfungen. Dasselbe soll weder alkalisch, noch sauer reagiren und nicht hygroskopisch sein. Löst man eine grössere Menge (etwa 50 g), so soll eine vollkommen klare, von Bodensatz und namentlich auch von organischer Substanz vollkommen freie Lösung entstehen, welche mit Chlorbarium keine Reaction auf Sulfate, mit Silberlösung nur eine schwache Reaction auf Chloride geben darf (Spuren von von der Darstellung anhaftendem Chlorkalium sind nur sehr schwer völlig zu entfernen). Mit Schwefelammonium soll keine Fällung (Blei, Eisen, Mangan) entstehen.

Im Folgenden sind die von Krauch¹⁾ angegebenen Prüfungsvorschriften mit einem * kenntlich gemacht.

¹⁾ „Prüfung der chemischen Reagentien“, 2. Aufl. S. 143.

a) Ein Wassergehalt (mechanisch eingeschlossene Mutterlauge) ver-räth sich durch Knistern bei gelindem Erhitzen.

*b) Metalle¹⁾, Erden und Chlorid. Die wässrige Lösung (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat, noch durch Silberlösung verändert werden.

Speziell auf Mangan prüft man nach Rasenack²⁾ durch Schmelzen einer Probe im Silber- oder Porzellantiegel mit Kalihydrat (grüne Schmelze, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst; nach dem Uebersättigen mit Essigsäure erscheint die Flüssigkeit roth).

c) Natron (Chlornatrium) wird durch die weisse Fällung mit Kaliumantimoniat erkannt. Chlorkalium und Chlornatrium sind häufige Verunreinigungen des chlorsauren Kalis. Man kann deshalb, falls es sich nicht um absolut chemisch reines Kaliumchlorat handelt, ein schwaches Opalisiren (jedoch keinesfalls eine wirkliche stärkere Trübung) mit Silberlösung gestatten.

d) Auf unterchlorigsäure Salze prüft man nach Stahlschmidt³⁾, indem man einige Gramm des chlorsauren Kalis in einer kleinen Retorte erhitzt, das entwickelte Sauerstoffgas durch wenig destillirtes Wasser leitet und letzteres in zwei Hälften theilt. Die eine wird mit einigen Tropfen Lackmustinctur, die andere mit schwacher Indigolösung versetzt. Entfärbung in beiden Fällen zeigt Chlor, d. h. unterchlorigsäure Salze an. Die Gegenwart derselben im chlorsauren Kali erklärt nach Stahlschmidt den deutlichen Chlorgeruch, welchen nicht selten der in Gasometern aufgefangene Sauerstoff zu zeigen pflegt. (Vgl. übrigens hierüber Jurisch in seinem „chlorsaures Kali“.)

e) Weinsteinssäure wurde nach Pharm. Z. (1889, 246) beim Erwärmen der wässrigen Lösung im Wasserbade (deutlicher Chlorgeruch) schon beobachtet.

f) Kaliumnitrat⁴⁾. Man erwärmt 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge; entsteht hierbei in Folge eines Gehaltes von Ammoniumverbindungen Ammoniak, so kocht man, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von Neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalte an Nitrat her.

Es ist durchaus unrichtig, an der alkalischen Reaction der Schmelze des

¹⁾ Otto (Ausmittlung der Gifte, 1884) empfiehlt die Prüfung auf Blei und (bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen) auf Arsen; v. Itallie (Apoth. Z. 1890, 686) fand in einem in Wasser sich nicht völlig lösenden Kaliumchlorat einen weissen, pulverigen Rückstand von kohlen-saurem Blei.

²⁾ „Lexikon der Verfälschungen“ von Dammer, S. 423.

³⁾ Bolley-Stahlschmidt, „techn.-chem. Untersuchungen“, 5. Aufl. S. 170.

⁴⁾ Nach Krauch, l. c. S. 143 und Rasenack (Dammer's Lexikon S. 423).

Kaliumchlorates das Vorhandensein von Salpeter erkennen zu wollen, wie die deutsche Pharmacopoe vorschrieb. Denn schon Vulpius¹⁾ constatirte, dass auch völlig nitratfreies Chlorat einen alkalischen Schmelzrückstand giebt, und Scholvien²⁾ bekam mit vielemals umkrystallisirtem, vollkommen nitratfreiem Kaliumchlorat stets einen alkalisch reagirenden Glührückstand. Dieser, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, gab auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung sofort eine blaue Färbung. Die Lösung, mit Diphenylamin gemischt und mit concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, gab sofort den tief blauen Ring. Die Vermuthung, dass sich vielleicht Kaliumsuperoxyd und dadurch in der Lösung Wasserstoffsuperoxyd gebildet habe, wurde durch Jodzinkstärkelösung bei Anwendung der Traub'schen Reaction³⁾ (Zusatz von Kupfersulfat- und Eisenoxydulsalzlösung) widerlegt. Scholvien nimmt daher die Bildung einer niederen Chlorsauerstoffverbindung an und zwar konnte er neben dieser Verbindung selbst die kleinsten Mengen absichtlich zugesetzten Salpeters noch durch Brucinlösung nachweisen (Chlorkalium verhält sich ähnlich).

Die Prüfung Scholvien's auf Salpeter (l. c.) ist folgende: Das chlorsaure Kali wird erhitzt, bis das restirende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine lichte Blaufärbung ist zulässig. Denn schon 0,01 Proc. Salpeter verursacht eine so intensive Färbung, dass die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wird.

B. Quantitative Bestimmungen. a) Den Gehalt an Chlorat ermittelt man nach Krauch (l. c.) wie folgt: 0,100 g Kaliumchlorat wird mit überschüssiger Salzsäure im Bunsen'schen Chlorbestimmungsapparat destillirt und das entwickelte Chlor in einer überschüssigen Lösung von Jodkalium absorhirt. Das freie Jod wird mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zurückeritirt. War das Kaliumchlorat rein, so muss man 48,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat hierbei verbrauchen.

Nach Rasenack⁴⁾ verfährt man zur Bestimmung des Chlorates wie folgt. Aus der Lösung von 0,3—0,4 g Substanz in ca. 100 ccm Wasser wird das Chlorid mit Silberlösung genau gefällt unter Beihülfe von Kaliumchromat, alsdann fügt man einige Tropfen Silberlösung mehr hinzu und bringt durch starkes Rühren der Flüssigkeit den entstandenen Niederschlag

¹⁾ Pharm. Centr. 1884, 566.

²⁾ Apoth. Z. 1887, 408; vergl. über diese Frage des Salpeter nachweises im Kaliumchlorat auch die erschöpfende Literaturzusammenstellung in Jurisch „chlorsaures Kali“ (S. 4—7).

³⁾ M. Traub, Ber. 1884, 1894.

⁴⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, S. 423.

zum Zusammenballen; alsdann setzt man noch etwas Kaliumchromat hinzu, so lange die Röthung noch zunimmt, wodurch das überschüssige Silber wieder gefällt wird, und nun noch einen geringen Ueberschuss von Chromat. Darauf filtrirt man in einen Kolben, wäscht Niederschlag und Filter mit Wasser aus, säuert das vereinigte (durch überschüssiges Kaliumchromat gelb gefärbte) Filtrat stark mit Schwefelsäure an, bringt in den schräg gestellten Kolben einige Stücke metallischen Zinks und lässt die Substanzen in Berührung, bis sich reichliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar macht und die Flüssigkeit rein grün geworden ist. Sodann ist auch sämmtliches Chlorat zu Chlorid reducirt. Man trennt die Lösung von dem überschüssigen Zink und von etwa abgeschiedenen Kohleflocken durch Filtration, spült Kolben und Filter mit Wasser nach und versetzt das in einem Becherglase gesammelte Filtrat mit Silbernitrat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und verfährt mit demselben in gewöhnlicher Weise.

Neuerdings haben de Koninck¹⁾ und Nihoul eine Methode und einen neuen Apparat zur Bestimmung der Nitate und Chlorate angegeben.

b) Zur Bestimmung des Chlorkaliums, der wesentlichsten Verunreinigung des chlorsauren Kalis, titirt man die Lösung von etwa 1 g in 100 cem Wasser mit Silberlösung.

Ueber die Löslichkeit des chlorsauren Kalis seien hier noch einige Angaben gemacht. 100 Th. Wasser lösen bei 15° nur etwa 6 Th. chlorsaures Kali, aber circa die 15fache Menge chlorsaures Natron. Bei höheren Temperaturen (von etwa 60° an) steigt dagegen die Löslichkeit des chlorsauren Kalis relativ stark. So werden bei 100° von 100 Th. Wasser ca. 60 Th. chlorsaures Kali (und ca. 230 Th. chlorsaures Natron) gelöst.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 477.

VII. Potasche.

Von

C. Kretzschmar,

Chemiker der Farbwerke in Höchst und ehem. Chemiker der Potasche- und Salpeterfabrik von Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln.

Die Fabrikation der Potasche aus Chlorkalium geschieht, wie bekannt, im Allgemeinen in analoger Weise, wie die der Soda nach Leblanc. Wie der Gang der Fabrikation, so fällt auch in vielen Punkten die analytische Controle derselben mit der der Sodafabrikation zusammen, und die in den Abschnitten „Sulfat“, „Soda“, „Sodarückstand“ und „Kaustische Soda“ dieses Buches beschriebenen Methoden sind zum Theil auch zur Ausübung der Controle für Potaschefabrikation anwendbar, wenigstens insoweit, als es sich nicht um die Bestimmung von Kali handelt, sondern von den Körpern, deren Vorhandensein resp. Bildung durch die Natur der Rohmaterialien und durch den Verlauf des Processes in gleicher Weise bedingt ist, wie bei der Sodafabrikation. Man verfährt beispielsweise bei der Bestimmung von Schwefelkalium in den Potaschschmelzen genau so, wie bei der Ermittlung des Gehaltes der Rohsoda an Schwefelnatrium, ebenso bestimmt man das Ferrocyankalium in der Potaschlauge in gleicher Weise, wie das Ferrocyanatrium in der Rohsodalauge u. s. w. Es mögen daher in diesem Abschnitte hauptsächlich die analytischen Methoden, nach denen das Kali in den verschiedenen bei der Potaschefabrikation auftretenden Rohmaterialien, Zwischen- und Endproducten bestimmt wird, Platz finden, die Bestimmungsweisen der sonstigen Körper, soweit sie mit denen der entsprechenden Verbindungen im Sodabetrieb identisch sind und in anderen Abschnitten dieses Buches bereits behandelt wurden, seien nur kurz erwähnt.

A. Chlorkalium.

Das behufs Fabrikation von Potasche in Kalisulfat umzuwandelnde Chlorkalium stammt zum grössten Theil aus Stassfurt; ein verhältnissmässig nur geringer Theil wird bei der Verarbeitung von Schlempekohle auf Kalisalze gewonnen.

I. Stassfurter Chlorkalium.

Dasselbe enthält alles Kali an Chlor gebunden, und es genügt daher in den meisten Fällen, das Kali zu bestimmen und auf Chlorkalium umzurechnen; so wie es in den Sulfatofen kommt, hat es selten weniger als 98% KCl; ist es minderprocentig, so sind ausser der Kalibestimmung die Bestimmungen der Verunreinigungen, als Natron, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Wasser und Rückstand oft wünschenswerth.

1. Bestimmung des Chlorkaliums. Die Bestimmung des Kalis im Chlorkalium, wie in allen übrigen in der Kalisalzindustrie vorkommenden Kalisalzen geschieht ausschliesslich gewichtsanalytisch mit Platinchlorid; es sind zwar verschiedene andere Methoden¹⁾ in Vorschlag gebracht und wohl auch theilweise zur Ausführung gekommen, sie haben sich jedoch in der Praxis nicht einzubürgern vermocht, theils ihrer umständlichen Ausführung halber, theils wegen der ungenauen Resultate, welche sie liefern. — Bei den Kalibestimmungen mit Platinchlorid hat man das bei „Bestimmung des Kali“ im Abschnitte „Handelsdünger“ sehr zutreffend Gesagte zu beachten; es sei jedoch bemerkt, dass das unter Punkt 4 daselbst erwähnte Befeuchten des Abdampfrückstandes mit Wasser bei der Analyse von hochprocentigen Chlorkalien und Potaschen wegfällt, da bei letzteren neben Kalium- und Natriumplatinchlorid gar kein, bei ersteren nur sehr wenig Calcium- und Magnesiumplatinchlorid auftritt und das Natriumplatinchlorid sich nach Precht²⁾ in absolutem Alkohol leichter und vollständiger löst, als in wasserhaltigem.

Man verfährt bei der Analyse nun folgendermassen³⁾: Man wägt in einem tarirten Porzellantiegel genau 10 g des zu analysirenden Chlorkaliums ab, bringt diese unter schliesslichem Nachspülen mit kaltem Wasser mittelst eines Trichters, dessen Rohr ca. 1 cm unter der Kegelfläche abgesprengt ist, in einen $\frac{1}{2}$ -Literkolben und füllt, nachdem das Salz gelöst ist, mit Wasser bis zur Marke auf. Man schüttelt alsdann, indem man den Kolben mit dem Ballen der rechten Hand verschliesst, gut um und bringt, nach dem Filtriren in einen trockenen oder zweimal mit je ca. 50 ccm der Lösung ausgespülten Kolben, 10 ccm des Filtrats (entsprechend 0,2 g Chlorkalium) in eine fehlerfreie möglichst glatte Porzellanschale, setzt Platinchloridlösung in geringem Ueberschuss zu und verdampft im Dampfbad zur Trockne. (Auf das genaue Abpipettiren dieser 10 ccm hat man, wie eigentlich naheliegend, die grösste Sorgfalt zu verwenden, da 0,01 ccm, zu

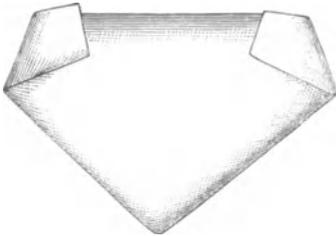
1) Vergl. Fresenius, Quant. Anal. Bd. II, S. 291.

2) Fresenius, Z. anal. Ch. **18**, 514.

3) Vergl. die Abhandlungen von Precht, Z. anal. Ch. **18**, 509 und von Zuckschwerdt u. West daselbst **20**, 190.

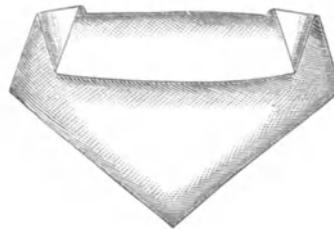
viel oder zu wenig abgemessen, im Endresultat schon eine Differenz von ca. $\pm 0,1\%$ KCl bedingt. Man controlirt daher sich selbst und die Pipette von Zeit zu Zeit dadurch, dass man destillirtes Wasser von 15° C. in einen Porzellantiegel abpipettirt, wägt und sich die Bedingungen des Einstellens zur Marke und des Entleerens der Pipette, unter denen das Gewicht genau 10 g beträgt, einprägt und unter genau den gleichen Bedingungen bei späteren Messungen verfährt.) War das zugesetzte Platinchlorid nicht ganz frei von Salzsäure — und dies pflegt gewöhnlich der Fall zu sein —, so muss man nach dem Eindampfen der Flüssigkeit das Erwärmen im Dampfbad so lange fortsetzen, bis ein Geruch nach Salzsäure nicht mehr wahrzunehmen ist. Alsdann lässt man die Schale erkalten, übergiesst die gelbe Krystallmasse mit ca. 15 ccm 90 procentigem Alkohol, lässt einige Minuten stehen und filtrirt das Kaliumplatinchlorid auf ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter. Nach gehörigem Auswaschen mit 90 pro-

Fig. 63.



Vorderseite.

Fig. 64.



Rückseite.

centigem Alkohol — anfangs unter Decantation — faltet man das Filter zusammen, wie es obenstehende Abbildung zeigt, trocknet es 15—20 Minuten bei 130° und wägt es zwischen zwei Uhrgläsern; aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid findet man durch Umrechnung die Procente an Chlorkalium. — Hat man Wasserleitung zur Verfügung, so empfiehlt es sich, zwecks rascheren Filtrirens, den Kaliniederschlag mittelst einer Geissler'schen Wasserluftpumpe abzusaugen; ein eventuelles Reißen des Filters verhütet man durch Anwendung eines durchlöchernten Platinconus. Dafür, dass das Kaliumplatinchlorid nicht mit durch das Filter geht, bürgt dessen grobkrySTALLINISCHE Beschaffenheit. — Bezüglich der Reinheit der zu verwendenden Platinchloridlösung ist zu bemerken, dass sie absolut frei von Salpetersäure sein und der durch Verdampfen von ca. 10 ccm Lösung erhaltene Rückstand sich vollkommen klar in 90 procentigem Alkohol lösen soll (Abwesenheit von Platinchlorür). Die Aufarbeitung der Platinrückstände geschieht in der S. 171 dieses Bandes angegebenen Weise. Das Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad mit concentrirter

Salzsäure ist so oft zu wiederholen, bis alle Salpetersäure verjagt ist; ein weiteres längeres Erwärmen ist zu vermeiden, da dadurch das Platinchlorid leicht theilweise in Platinchlorür übergeht.

Das Lösen des krystallinischen Platinchloridkuchens erfolgt unter Anwendung einer eben zureichenden Menge Wasser, um etwa vorhandene schwerlösliche Verunreinigungen nicht mit in Lösung zu bringen. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser so weit, dass man zu jeder Kalibestimmung 5—7 ccm nöthig hat (alsdann enthält es ca. 5 Proc. Pt), bei einiger Uebung erkennt man den gewünschten Grad der Concentration ziemlich leicht an der Intensität der gelben Farbe. Die so verdünnte Lösung verwahrt man in einer Literflasche mit einfach durchbohrtem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung eine in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte Stechpipette geht, vermittelt welcher man das Abmessen der Lösung bewerkstelligt.

Ein von Dubernard¹⁾ veröffentlichtes, in der Technik jedoch nicht angewendetes Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Kali besteht darin, dass man die kalihaltige Lösung mit einer gemessenen Menge Natriumplatinchloridlösung von bekanntem Wirkungswerth behandelt, das gefällte Kaliumplatinchlorid abfiltrirt und im Filtrat die Menge des überschüssig zugesetzten Natriumplatinchlorids nach der Reduction mit Zink durch Titration mit Silberlösung ermittelt. Bei der Anwesenheit von Chloriden ist das Chlor zuvor zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

2. Zur Bestimmung des Chlornatriums löst man 10 g Chlorkalium in Wasser, kocht zur Fällung der Magnesia²⁾ mit etwas Kalkmilch, filtrirt und wäscht aus. Das Filtrat versetzt man heiss mit Chlorbarium, bis alle Schwefelsäure ausgefällt ist, lässt erkalten, fügt Ammon und kohlen-saures Ammon zu, um Kalk und Baryt zu fällen, filtrirt, dampft zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, behandelt mit etwas Wasser und fällt mit Ammon und kohlen-saurem Ammon den letzten Rest Baryt und Kalk. Die reinen Chloralkalien wägt man gewöhnlich, bestimmt in einem aliquoten Theil der Lösung das Kali mit Platinchlorid und berechnet das Natron aus der Differenz; seltener bestimmt man das Natron direct nach folgender Methode — in welchem Falle ein Wägen der Chloralkalien überflüssig ist. Man verdampft die ganze Lösung der Chlormetalle (= 10 g Chlorkalium) mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne, zieht aus der Krystallmasse das Natriumplatinchlorid mit 90proc. Alkohol aus, verdampft die filtrirte Lösung in reiner Platinschale

¹⁾ Chem. soc. Journ. **58**, 1262 und Z. anal. Ch. **1886**, Heft 4. Vergl. auch die ähnlichen Methoden von Mohr, daselbst **21**, 405 und von Koninck, daselbst **21**, 406.

²⁾ Vergl. Fresenius, Quant. Anal., Bd. II, S. 290.

zur Trockne und glüht, nachdem man eine geringe Menge reiner Oxalsäure zugegeben hat¹⁾, anfangs gelinde, später stärker. Der Glührückstand besteht aus metallischem Platin und Chlornatrium; durch Behandeln mit heissem Wasser bringt man letzteres in Lösung. Man filtrirt ab, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, bestimmt im Filtrat das Chlor durch Titriren mit Silberlösung und berechnet aus dem gefundenen Chlor das in 10 g des angewendeten Chlorkaliums enthaltene Chlornatrium.

3. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia löst man 10 g Chlorkalium in heissem Wasser auf, setzt zu dem Filtrat Chlorammonium, Ammoniak und oxalsaures Ammoniak, lässt 2—3 Stunden in der Wärme stehen, filtrirt, glüht schwach und wägt den Kalk als kohlen-sauren Kalk. Im Filtrat vom oxalsauren Kalk bestimmt man die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

4. Die Schwefelsäure, wenn solche überhaupt vorhanden, bestimmt man durch Lösen von 10 g Chlorkalium in heissem Wasser, Filtriren und Füllen des Filtrates mit Chlorbarium.

Die gefundene Schwefelsäure nimmt man als an Kalk gebunden an und rechnet die übrig bleibende Menge Kalk auf Chlorcalcium um. Die Magnesia betrachtet man als an Chlor gebunden. Ist die Menge der Schwefelsäure grösser, als der gefundenen Kalkmenge entspricht, so bindet man den Ueberschuss derselben an Magnesia; es wird dies nur in den seltensten Fällen vorkommen, meist stellt sich durch die Berechnung neben Kalium und Natrium auch das Magnesium und ein Theil des Calciums als an Chlor gebunden heraus.

5. Die Feuchtigkeit bestimmt man durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen im Luftbad bei 150°.

6. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird in der Weise bestimmt, dass man die behufs der Kalkbestimmung hergestellte Lösung von 10 g Chlorkalium durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt und das Filter nach vollständigem Auswaschen und Trocknen mit dem darauf befindlichen Rückstand wägt. — Eine directe Bestimmung des Rückstandes wird nur in den seltensten Fällen ausgeführt, meist bezeichnet man die Differenz von Summe der gefundenen Procente und 100 mit Rückstand + Verlust.

II. Chlorkalium aus Schlempekohle.

In dem aus der Schlempekohle stammenden Chlorkalium ist nicht alles Kali an Chlor gebunden, es enthält oft bis zu 20 Proc. schwefel-

¹⁾ Dieselbe erleichtert die vollständige Zersetzung des Natriumplatinchlorids; vergl. Fresenius, Quant. Anal. Bd. I, S. 219.

saures und bis zu 5 Proc. kohlen-saures Kali, ausserdem noch einige Procente kohlen-saures Natron. Zur Werthbestimmung und zur Berechnung der behufs Umwandlung in Sulfat nothwendigen Schwefelsäure ist daher eine vollständige Analyse nicht zu umgehen.

Man löst zu dem Zweck 10 g Chlorkalium in 500 ccm Wasser und verwendet vom Filtrat:

- 10 ccm zur Kalibestimmung,
- 10 ccm zur Chlorbestimmung,
- 50 ccm zur Schwefelsäurebestimmung
- und 50 ccm zur Bestimmung von Alkalinität.

Die Bestimmung selbst führt man nach den unter „Potasche“ angeführten Methoden aus; beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kali über 10 Proc. und kommt es bei der Analyse auf einen hohen Grad von Genauigkeit an, so wird das Kali in der sub „Sulfat“ beschriebenen Weise bestimmt.

Wasser und eventl. Rückstand bestimmt man wie im Stassfurter Chlorkalium.

B. Kalisulfat.

I. Aus Stassfurter Chlorkalium.

Die alltäglich wiederkehrenden Bestimmungen von Chlorkalium und freier Säure werden in derselben Weise ausgeführt, wie im Natronsulfat (S. 298). Da man aus dem Gehalt an beiden Körpern wegen des noch als Verunreinigung auftretenden schwefelsauren Natrons auf die Güte des Kalisulfates nicht schliessen kann, machen sich Bestimmungen des schwefelsauren Natrons und, da dasselbe nur indirect bestimmt werden kann, vollständige Analysen oft nothwendig. Man verfährt dabei folgendermaassen:

1. Gesamt-Kali. Man bringt 10 g Sulfat in einen 500 ccm-Kolben, kocht mit ca. 200 ccm Wasser, wobei sich das Eisen als Oxyd abscheidet, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf und filtrirt. Vom Filtrat pipettirt man 50 ccm in einen 250 ccm-Kolben ab, setzt ca. 10 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser zu und erhitzt zum Kochen. Zu der siedenden Flüssigkeit tröpfelt man so lange Chlorbariumlösung (1 : 10), bis auf weiteren Zusatz davon eine nur noch schwache Trübung entsteht, d. h. bis ein nur noch kleiner Theil der Schwefelsäure ungefällt ist. Nach jedesmaligem Zusatz einer neuen Portion Chlorbarium lässt man den Niederschlag sich absetzen; in der darüberstehenden klaren Flüssigkeit kann man mit ziemlicher Schärfe erkennen, wann man mit dem Zufügen von Chlorbarium innezuhalten hat. Hat man einmal den richtigen Zeitpunkt überschritten, so setzt man je nach der Menge des überschüssigen Chlorbariums mehr oder weniger verdünnte Schwefelsäure zu und beginnt die Operation von Neuem oder man fällt frische 50 ccm Sulfatlösung; letzterem ist, wenn der Ueberschuss an Chlorbarium ein einigermaassen bedeutender ist, entschieden

der Vorzug zu geben, da der schwefelsaure Baryt stets geringe Mengen von Chlorkalium mit sich niederreisst¹⁾ und mit der Menge desselben auch die Unrichtigkeit des Resultates wächst. Ist die Fällung beendet, so füllt man nach dem Erkalten der Flüssigkeit den 250 ccm-Kolben bis zur Marke mit Wasser, schüttelt um und filtrirt. Vom Filtrat dampft man 50 ccm (entsp. 0,2 g Sulfat) auf ca. 10 ccm ein, versetzt mit Platinchlorid und wägt schliesslich das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Die Methode liefert leicht etwas zu niedrige Resultate, da, wie bereits bemerkt, der schwefelsaure Baryt stets geringe Mengen von Chlorkalium mitreisst.

Als sehr zweckmässig und äusserst genau hat sich folgendes Verfahren bewährt, welches zuerst von Correnwinder und Contamine²⁾ empfohlen wurde und jetzt fast allgemein an Stelle der Fällungsmethode mit Chlorbarium in Anwendung ist: Man dampft 10 ccm des Filtrats (entspr. 0,2 g Sulfat) mit Platinchlorid zur Trockne und verfährt im Uebrigen wie bei der Kalibestimmung im Chlorkalium bis auf das Wägen des getrockneten Kaliumplatinchlorids. Dasselbe löst man in heissem Wasser und versetzt nach sorgfältigem Auswaschen des Filters die kochende Lösung mit ca. 10 ccm einer mässig concentrirten Lösung von ameisensaurem Natron. Sofort tritt Reduction des Kaliumplatinchlorids zu metallischem Platin ein. Ist dies geschehen, so giebt man ca. 15 ccm conc. Salzsäure zu und erhält das Ganze so lange im Sieden, bis sich das Platin vollständig abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Das erhaltene Platin wird auf ein Filter mit bestimmtem Aschegehalt filtrirt, geglüht und gewogen und aus dem gefundenen Gewicht der Gehalt an Gesamtkali berechnet.

2. Die Gesamtschwefelsäure bestimmt man in 50 ccm (entspr. 1 g Sulfat) durch Ausfällen mit Chlorbarium. Nach Zusatz von ca. 10 ccm Salzsäure verdünnt man mit etwa 50 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen, nimmt das Becherglas, in dem man die Fällung vornimmt, vom Feuer weg, fügt Chlorbarium tropfenweise in mässigem Ueberschuss zu — je mehr man Chlorbarium anwendet, um so schwieriger setzt sich der Niederschlag ab und um so leichter bekommt man ein zu hohes Gewicht, da schwefelsaurer Baryt das Chlorbarium hartnäckig zurückhält — und erhitzt nochmals unter beständigem Umrühren bis zum ersten Aufwallen. Der Niederschlag setzt sich alsdann sehr rasch und vollständig zu Boden.

3. Freie Säure und Chlorkalium bestimmt man, wie angegeben und verwendet zu jeder Bestimmung je 50 ccm (entspr. 1 g Sulfat).

4. Feuchtigkeit und Rückstand ermittelt man wie im Natron-sulfat.

¹⁾ Vergl. West, Fresenius, Z. anal. Ch. 1881, 357.

²⁾ C. r. 89, 907.

5. Das gefundene Chlor berechnet man auf Chlorkalium, subtrahirt die äquivalente Menge Kali von der gefundenen Gesamtmenge und rechnet den hierbei bleibenden Rest auf schwefelsaures Kali um. Die Summe der freien und der im gefundenen schwefelsauren Kali enthaltenen Schwefelsäure subtrahirt man von der durch Ausfällen mit Chlorbarium bestimmten und findet dadurch die an Natron gebundene, mit andern Worten das schwefelsaure Natron.

II. Aus Schlempekohle.

Das aus Schlempekohle dargestellte Kalisulfat enthält keine freie Säure, sondern an deren Stelle oft kohlen-saures Kali und kohlen-saures Natron. Man bestimmt in demselben Kali und Schwefelsäure in gleicher Weise, wie im sauren Sulfat. Ein Kochen der Lösung vor dem Auffüllen zur Marke wie beim sauren Sulfat ist überflüssig, da das Eisen bereits durch die vorhandenen kohlen-sauren Alkalien gefällt ist. Die Alkalinität bestimmt man durch Kochen mit einem Ueberschuss von $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure und Zurücktitriren der nicht neutralisirten Säure mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Natron; man wendet dazu 50 ccm Sulfatlösung (= 1 g Sulfat) an. Das Chlor wird in 50 ccm Lösung durch Titiren mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung bestimmt; bei Anwesenheit von Kalium- und Natriumcarbonat kocht man vorher mit der gleichen Menge $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure, welche man bei der Festsetzung der Alkalinität zum Neutralisiren gebraucht hat. — Die gefundene Schwefelsäure sowohl, wie das Chlor berechnet man auf die entsprechenden Kalisalze, das in denselben enthaltene Kali subtrahirt man von dem gefundenen Gesamtkali und rechnet den Rest auf kohlen-saures Kali um; die Differenz des letzteren und der Gesamtalkalinität ergiebt den Gehalt an kohlen-saurem Natron.

C. Potaschschmelzen.

Einen Anhaltcpunkt für die Güte der Potaschschmelzen bildet neben der Prüfung auf Schwefelkalium und schwefelsaures Kali und wie bei der Rohsoda neben der Prüfung mit dem blossen Auge

1. Die Bestimmung der Gesamtalkalinität; sie wird täglich mehrere Male ausgeführt. Man digerirt zu dem Zweck 10 g Schmelze mit ca. 300 ccm 30° warmen Wassers in einem 500 ccm-Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde lang, füllt zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Alkalinität durch Kochen mit einer abgemessenen Menge $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure und Zurücktitriren mit $\frac{1}{2}$ Normal-Natron mit der Vorsicht, dass man Lackmus erst nach dem Kochen zusetzt, da die Farbe desselben durch den Schwefelwasserstoff der Lösung zerstört werden würde. Die gefundene Alkalinität drückt man in Procenten kohlen-sauren Kalis aus.

2. Schwefelkalium und schwefelsaures Kali bestimmt man auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Natriumverbindungen in der Rohsoda (S. 352) und verwendet man zu jeder Bestimmung 50 ccm des Filtrates (= 1 g Schmelze).

3. Zur Bestimmung von unterschwefligsaurem Kali neutralisirt man 50 ccm mit Essigsäure, scheidet das Schwefelkalium mit essigsaurem Zink ab, filtrirt und titirt das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung.

4. Behufs der seltener auszuführenden Bestimmung des wasserlöslichen Kali kocht man weitere 50 ccm (= 1 g Schmelze) in einem 250 ccm-Kolben mit Salzsäure, um die Schwefelwasserstoff-, schwefligsauren Verbindungen etc. zu zerstören, lässt, wenn die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, erkalten, füllt zur Marke auf, filtrirt in einen trocknen Kolben, dampft vom Filtrat 50 ccm (= 0,2 g Schmelze) zur Trockne, nimmt den Verdampfdruckstand mit wenig Wasser auf, setzt Platinchlorid im Ueberschuss zu und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

5. Zur Bestimmung des Gesamt-Kali kocht man in einem 500 ccm-Kolben 10 g Schmelze mit verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs, filtrirt nach dem Auffüllen zur Marke ab und verdampft vom Filtrat 10 ccm (entspr. 0,2 g Schmelze) zur Trockne unter nachherigem Zusatz von Platinchlorid.

D. Potaschlauge.

Man bestimmt das spec. Gewicht mittelst Baumé-Aräometers und bringt 10 ccm oder bei genaueren Analysen eine dem entsprechend abgewogene Menge Potaschlauge in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und verwendet je 50 ccm zu den Bestimmungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, Schwefelkalium, unterschwefligsaurem Kali, Gesamt-Kali und Gesamt-Titer; die Bestimmungen selbst führt man wie in den Schmelzen aus; das Chlor bestimmt man durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung.

Zur Bestimmung des Aetzkali fällt man 50 ccm (= 1 ccm Lauge) in einem $\frac{1}{4}$ l-Kolben heiss mit Chlorbarium, füllt nach beendeter Fällung und dem Erkalten der Flüssigkeit mit Wasser zur Marke auf, schüttelt um, verstopft den Kolben und lässt so lange stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Dann pipettirt man von der klaren überstehenden Lösung 50 ccm ab und titirt möglichst rasch nach Zusatz einiger Tropfen Lackmus mit $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure bis zur violetten Färbung. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern berechnet man den Gehalt an Kalihydrat.

Zur Bestimmung von Ferrocyankalium titirt man 50 ccm Lauge mit $\frac{1}{20}$ Normal-Kupferlösung in der auf S. 360 dieses Bandes angegebenen

Weise. — Eine Methode, welche allerdings nicht Anspruch auf die grösste Genauigkeit machen kann, jedoch häufig da angewandt wird, wo es gilt, Vergleichsresultate zu erhalten, ist folgende: Man säuert 50 ccm Lauge in der Kälte mit Salzsäure an, filtrirt den abgeschiedenen Schwefel ab und fällt im Filtrat das Ferrocyankalium mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid. Durch längeres Stehen auf dem Dampfbad lässt man das gefällte Berlinerblau absitzen, decantirt so lange mit heissem Wasser, bis alles Eisenchlorid entfernt ist, und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Das getrocknete Blau wird in einem Porzellantiegel geglüht und aus dem erhaltenen Gewicht von Eisenoxyd das Ferrocyankalium berechnet.

Die dem gefundenen Aetzkali, Chlorkalium, schwefelsauren Kali, Schwefelkalium, unterschwefligsaurem Kali, äquivalente Menge Kali subtrahirt man von dem gefundenen Gesamt-Kali und berechnet den Rest auf kohlen-saures Kali; den Titer von Schwefelkalium, unterschwefligsaurem s. Kali, Aetzkali, kohlen-saurem Kali subtrahirt man von dem bestimmten Gesamt-Titer und berechnet den Rest auf kohlen-saures Natron.

E. Potasche.

Nur in seltenen Fällen interessirt den Potaschfabrikanten der Gehalt an Chlorkalium und schwefelsaurem Kali allein; von wenigstens gleich grossem Interesse ist gewöhnlich der Sodagehalt und da dieser, wie im Sulfat das schwefelsaure Natron, nur indirect festgestellt werden kann, gehören vollständige Analysen zu den alltäglich wiederkehrenden Arbeiten, und umfassen dieselben gewöhnlich die Bestimmungen von kohlen-saurem und schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlen-saurem Natron, Wasser und Unlöslichem. Phosphorsaures und kieselsaures Kali vernachlässigt man gewöhnlich; man bestimmt es nur ausnahmsweise, namentlich in den aus Schlempekohle dargestellten Potaschen. Bei den Betriebsanalysen fasst man Wasser und Rückstand gewöhnlich zusammen und giebt dafür die Differenz von 100 und der Summe der gefundenen Procente an. Angenommen, es seien alle genannten Körper zu bestimmen, so verfährt man folgendermaassen.

Man bringt 10 g der fein gepulverten Potasche auf die bei Chlorkalium angegebene Art und Weise in einen 500 ccm-Kolben, welcher zum vierten Theil mit kaltem Wasser angefüllt ist, schwenkt, um ein Zusammenbacken der Potasche zu vermeiden, unmittelbar nach dem Einbringen bis zum Gelöstsein, füllt zur Marke auf und filtrirt. Vom Filtrat werden

1. 50 ccm mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt, nachdem alle Kohlensäure ausgetrieben ist, mit Chlorbarium gefällt und im Kochen so lange erhalten, bis sich nach dem Entfernen von der Flamme der schwefelsaure Baryt rasch und vollständig absetzt. Nach dem Filtriren und Auswaschen bringt man das ungetrocknete Filter in einen glühenden

Platintiegel und berechnet aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt den Gehalt an schwefelsaurem Kali.

2. Zu 50 ccm setzt man 7—8 ccm Salpetersäure, dargestellt durch Verdünnen von 200 ccm Säure von 1,2 spec. Gew. mit 800 ccm Wasser, fügt zu der neutralen Flüssigkeit einige Tropfen chromsaurer Kali zu und titrirt das Chlor mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung. Die verbrauchten Cubiccentimeter rechnet man auf Chlorkalium um.

3. 10 ccm werden in einer Porzellanschale mit Salzsäure zur Trockne gedampft, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, mit Platinchlorid versetzt und das Kaliumplatinchlorid nach der bei Chlorkalium angegebenen Methode bestimmt. Aus der Menge desselben berechnet man das Gesamt-Kali als kohlen-saures Kali.

4. 50 ccm werden mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure versetzt, 5—10 Minuten lang gekocht und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ Normal-Natron zurücktitrirt. Unter den Indicatoren hat Lackmuspinctur ihren alten Platz bislang noch immer behauptet; sie ist, namentlich für das an sie gewöhnte Auge, reichlich so scharf wie die übrigen neuerdings empfohlenen Indicatoren und hat vor denselben noch den Vorzug einer gewissen Beständigkeit, besonders gegenüber geringen Mengen von Schwefelwasserstoff. Die gefundene Alkalinität wird auf kohlen-saures Kali berechnet.

5. 10 g Potasche werden in ca. 50 ccm kochenden Wassers gelöst, die Lösung durch ein bei 130° getrocknetes Filter filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird durch behutsames Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem grössten Theil der anhängenden Flüssigkeit befreit, bei 130° getrocknet und aus dem Mehrgewicht der Gehalt an Unlöslichem berechnet.

Im Filtrat scheidet man die Kieselsäure ab durch Eindampfen mit Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes im Trockenschrank bis zum Verschwinden der sauren Gase; nach dem Aufnehmen mit heissem Wasser filtrirt man und wägt nach dem Trocknen und Verbrennen des Filters die Kieselsäure als solche; sie wird auf neutrales kieselsaures Kali berechnet.

Das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure macht man schwach ammoniakalisch, versetzt mit Magnesiamixtur, lässt einige Stunden stehen, bis sich der Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia klar abgesetzt hat, filtrirt und wägt die pyrophosphorsaure Magnesia. Durch Umrechnung findet man den Gehalt an drei basisch phosphorsaurem Kali.

Subtrahirt man von dem gefundenen, auf kohlen-saures Kali berechneten Gesamt-Kali die den gefundenen Mengen schwefelsauren, kieselsauren, phosphorsauren Kalis und Chlorkaliums äquivalente Menge kohlen-saures Kali, so erhält man das in der Potasche als solches enthaltene kohlen-saure Kali.

Dasselbe wird von der gefundenen Alkalinität subtrahirt und der bleibende Rest von kohlen-saurem Kali auf kohlen-saures Natron umgerechnet.

6. Der Wassergehalt wird durch schwaches Glühen von 10 g Potasche in einem Platintiegel ermittelt.

Vorausgesetzt, dass man nur kohlen-saures und schwefel-saures Kali, Chlorkalium und Soda zu bestimmen hat, wie es im Betrieb thatsächlich der Fall ist, so ist man bei Einhaltung dieser Methode bequem im Stande, drei Analysen neben einander auszuführen. Bei einiger Uebung und richtiger Ausnutzung der Zeit sind dazu nicht mehr als drei Stunden Zeit erforderlich. — Die Resultate sind bei einigermaßen sicherem Arbeiten vollkommen genau; die einzelnen Manipulationen sind so einfacher Art und die ganze Analyse ist so rasch ausgeführt, dass die Methode wohl nicht leicht durch eine andere vereinfachte, dabei aber weniger genaue, wie beispielsweise die Gintl'sche¹⁾ verdrängt werden dürfte.

F. Schmelzrückstand.

Der beim Auslaugen der Potaschschmelzen zurückbleibende Rückstand enthält noch Kali, und zwar zum Theil in Form von wasserlöslichen Salzen, zum Theil in Form von unlöslichen Kalisilicaten, letztere vom Schmelzprocess herrührend, bei welchem die Kieselsäure aus der Asche der Schmelzkohle ihre Bildung verursachte.

1. Zur Ermittlung des Gesamt-Kalis bringt man 10 g Rückstand in einen 500 ccm-Kolben, setzt so lange verdünnte Salzsäure zu, bis ein Aufbrausen nicht mehr erfolgt, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen und oxydirt die Eisenoxydulsalze mit einigen Tropfen Salpetersäure. Alsdann fällt man im Kolben mit Ammoniak das Eisen aus, lässt erkalten, füllt zur Marke auf, filtrirt und fällt vom Filtrat 100 ccm mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat hiervon dampft man in einer geräumigen Platinschale (80—100 mm Durchm.) zur Trockne, trocknet den Verdampfrückstand scharf und verjagt die Ammonsalze durch schwaches Glühen (bis das zurückbleibende KCl + NaCl eben anfängt zu schmelzen). Den Glührückstand nimmt man mit Wasser auf, filtrirt etwa noch vorhandenes Unlösliches ab, dampft die klare Flüssigkeit mit Platinchlorid zur Trockne und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

2. Zur Bestimmung des wasserlöslichen Kalis kocht man anstatt mit Salzsäure mit Wasser aus, kocht vom Filtrat 100 ccm mit Salzsäure, fällt, nachdem man ammoniakalisch gemacht hat, mit oxalsaurem Ammon und verfährt im Uebrigen wie bei der Bestimmung des Gesamt-Kalis.

Der in dem Schmelzrückstand enthaltene Schwefel wird in ganz ähnlicher Weise regenerirt, wie der des Sodarückstandes. Die Untersuchung

¹⁾ Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 5, 123.

der hierbei auftretenden oxydirten Schwefellaugen ist dieselbe, wie die auf S. 365 Nota 1 dieses Bandes citirte. Der resultirende oxydirte Schmelzrückstand wird auf Gesamt-Kali, Schwefel und Chlorcalcium untersucht.

Das Gesamt-Kali bestimmt man in der bereits angegebenen Weise.

Zur Bestimmung des Schwefels schmilzt man $\frac{1}{2}$ g Rückstand mit der acht- bis zehnfachen Menge eines Gemisches von 20 Th. chlorsaurem Kali, 20 Th. kohlensaurem Natron und 60 Th. Chlornatrium, löst die Schmelze in Wasser und fällt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbarium. Aus dem Gewicht des abfiltrirten und geglühten schwefelsauren Baryts berechnet man den Schwefelgehalt.

Um den Gehalt an Chlorcalcium zu constatiren, kocht man 10 g Schmelzrückstand in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben mit Wasser auf, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf und filtrirt. Von dem Filtrat kocht man 50 ccm (= 1 g) mit einigen ccm Salpetersäure, lässt erkalten, neutralisirt mit Natriumbicarbonat und titirt das Chlor mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung.

Schlempekohle.

Die calcinirte Schlempekohle, wie sie aus den Spiritusbrennereien bezogen und in den Potaschfabriken einem Auslaugprocess unterworfen wird, wird im Allgemeinen analog der Potasche untersucht; nur löst man nicht kalt, sondern kocht mit ca. 200 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Behufs genauere Analyse kocht man die abgewogenen 10 g Schlempekohle nicht in dem $\frac{1}{2}$ l-Kolben, sondern in einem gewöhnlichen Kolben ohne Marke, filtrirt und bringt nach dem vollständigen Auswaschen des Rückstandes Filtrat incl. Waschwasser auf 500 ccm. Die Schlempekohle enthält zuweilen Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, welches beides nach der unter „Potaschschmelzen“ angegebenen Weise bestimmt wird. In diesem Falle ist es zu empfehlen, die Kalibestimmung, wie unter „Kalisulfat“ angegeben ist, auszuführen, da durch Bildung von Schwefelplatin das Gewicht des Kaliumplatinchlorid-Niederschlags zu hoch ausfallen würde. Auch muss bei der Chlortitration erst mit Salpetersäure oxydirt und darauf mit Natriumbicarbonat neutralisirt werden.

Die Beschreibung des aus Schlempekohle dargestellten Kalisulfats und Chlorkaliums ist bereits unter „Sulfat“ und „Chlorkalium“ gegeben worden.

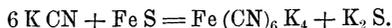
VIII. Blutlaugensalz¹⁾.

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemein-Technisches²⁾.

I. Das alte Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation, nach welchem noch Fabriken in England und Oesterreich-Ungarn³⁾ arbeiten, ist kurz folgendes: Man erhitzt stickstoffhaltige thierische Abfälle: Blut, Leder, Horn, Haare, Wolle mit viel Potasche und Eisenspänen (früher in eisernen Schalen, jetzt allgemein in Chamotteschmelzschalen) bei möglichstem Luftabschluss auf starke Rothglut zum Schmelzen; es entsteht aus Kohle, Stickstoff und Kali Cyankalium, welches in der Schmelze beständig ist, sich aber beim Auslaugen mit dem aus dem Eisen und dem Schwefel der Thierstoffe und der Potasche entstandenen Schwefeleisen leicht in Ferrocyankalium und Schwefelkalium umsetzt:



Beim Eindampfen krystallisirt Blutlaugensalz aus. Die letzten, an Pottasche reichen Mutterlaugen werden zum Schmelzen öfter wieder benutzt;

¹⁾ Verf. spricht A. Gawalowski in Brünn für eingehend ertheilte technische und analytische Auskunft über Blutlaugensalz auch an dieser Stelle seinen besten Dank aus. Ueberall, wo in diesem Abschnitte Gawalowski ohne Literaturcitat erwähnt ist, sind darunter solche Privatmittheilungen an den Verf. zu verstehen.

Bekanntlich ist in Deutschland das alte Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation ganz durch das neue (siehe oben unter „Allgemein-Technisches“) verdrängt worden. Wenn trotzdem in diesem Abschnitte nur die analytische Controle des alten Verfahrens besprochen werden konnte, so liegt die Ursache hierfür nicht an dem Mangel an Bemühungen des Herausgebers, für dieses in der technisch-analytischen Literatur bis jetzt noch nicht bearbeitete neue Capitäl (Blutlaugensalz aus Gasreinigungsmasse) einen geeigneten Mitarbeiter zu finden. Aus denselben Gründen, welche dem Herausgeber die Besprechung der analytischen Controle der Ammoniaksodafabrikation verbieten, haben auch die vom Herausgeber befragten Chemiker die Bearbeitung des fraglichen Abschnittes ablehnen müssen.

²⁾ Unter Benutzung der Privatmittheilungen von Gawalowski und von Ost's „Lehrbuch der technischen Chemie“ (S. 279 u. 280).

³⁾ Gawalowski, Chem. Z. 7, 781.

der Auslaugerückstand, „Schwärze“ oder „Satzpulver“, reich an Kohle und Salzen, wird zur Entfärbung von Ozokerit, Paraffin, Vaseline und Ölen benutzt.

Nachfolgende Tabelle (S. 512) möge die Fabrikation des Blutlaugensalzes nach dem alten Verfahren veranschaulichen.

Gawalowski hat den Missgriff, dass früher nicht immer qualitativ gleichwerthige Laugen der alten Blutlaugensalzfabrikation wieder vereinigt, recte in den Betrieb zurückgeführt wurden, vor einigen Jahren durch eine neue, rationelle Laugenvertheilung beseitigt, bei welcher eben nur jene Laugen- und Schmelzproducte, in denen Blutlaugensalz und Nebensalze in gleichem Verhältnisse stehen, wieder vereinigt werden. Hierbei wurde also der seit langer Zeit in der Zuckerindustrie durchgreifend beachtete Grundsatz befolgt, wonach Zuckersäfte gleichen Reinheitsquotientes zusammen gehören.

So hat z. B. die 4^{er} Lauge I. Qualität¹⁾ einen Reinheitsquotient von 17, d. h. 100 Theile fester Gesamtsalze enthalten 17 Theile Blutlaugensalz. Die Berechnung ist sehr einfach, indem der 100fache Blutlaugensalzgehalt durch die Menge der Gesamtsalze dividirt wird.

Demgemäss besitzt:

4 ^{er} Lauge II. Qualität	14—15	Reinheit
Trockenlauge	6—7	-
Feinlauge	76—78	-
Feinsalz	98,8—99,5	-
0 ^{er} Lauge	8—12	-
Rohsalz	93—96	-
Schmiersalz	78—83	-

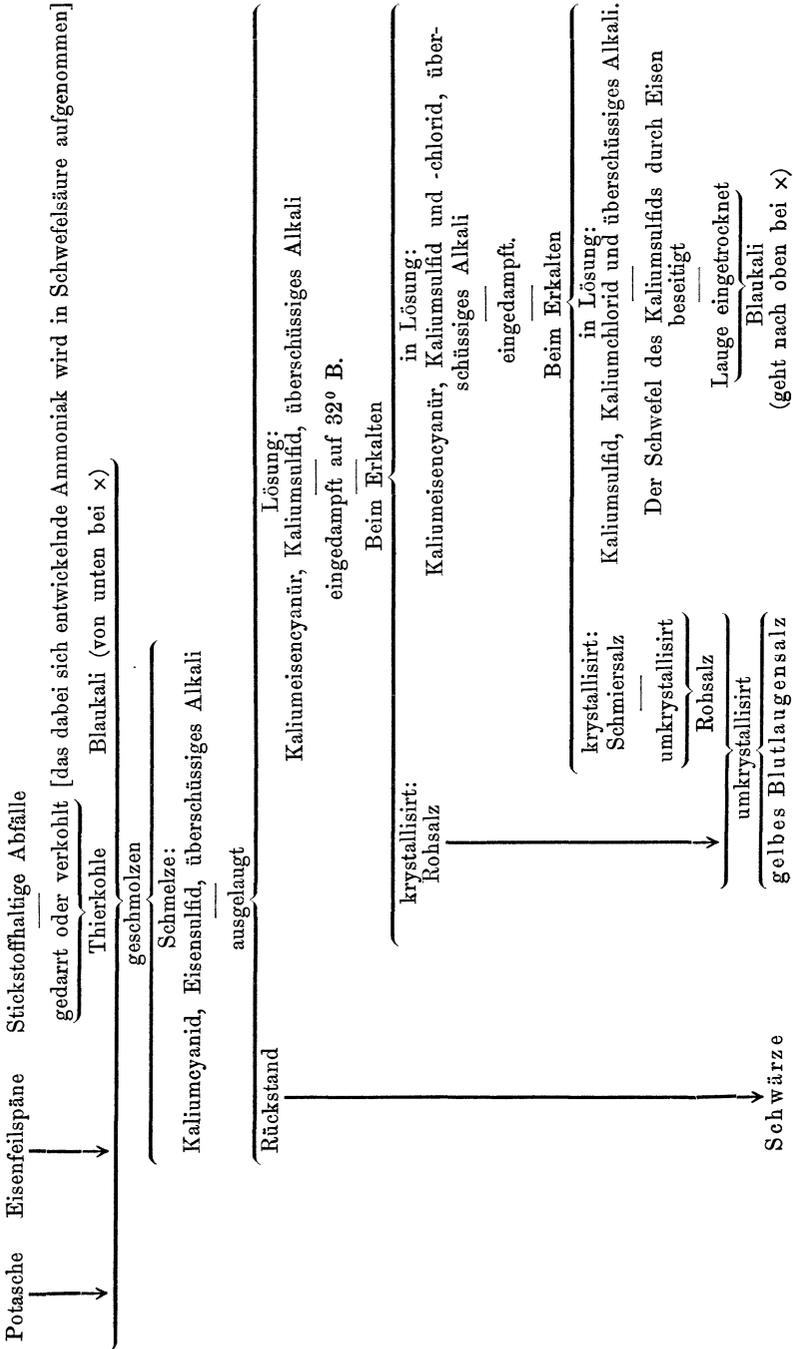
Es ist sonach nach Gawalowski der herrschende Usus, beide 4^{er} Laugen und die Mutterlauge vom Rohsalz vereinigt zu verkochen, als ein technischer Missgriff anzusehen.

Zwar sind die in den einzelnen Blutlaugensalzfabriken eingehaltenen Schmelzverfahren je nach den angewandten Rohstoffen und den dabei auftretenden oft sehr störenden Nebenproducten verschieden²⁾. Es soll deshalb auch die nachfolgende, von Gawalowski in der „Oesterr. Chem. u. Techn. Zeitung“ gelegentlich der Besprechung eines neuen Schmelzverfahrens mitgetheilte Calculation der Betriebsverluste und der Ausbeute an Feinkali nur zur Orientirung auf diesem Gebiete dienen.

¹⁾ Es kann hier nicht näher auf die Erklärung der verschiedenen in nachfolgender Tabelle sich findenden Bezeichnungen für Laugen und Salz verschiedener Reinheitsgrade eingegangen werden. Diese Tabelle soll vielmehr nur dem Specialisten Dienste leisten.

²⁾ Gef. Privatmittheilung von Hochstetter u. Schickardt, Fabrik chem. Producte in Brünn.

Uebersicht der Fabrikation.



Der Gehalt der Schmelzen an Feinkali variirt etwa zwischen 12 und 20 Proc., beträgt durchschnittlich nicht ganz 15 Proc. und geht selten über 17 Proc. Feinkaligehalt. Nach Gawalowski (l. c.) werden nun, mit Berücksichtigung der erwähnten neuen Schmelze, welche bei $19\frac{3}{4}$ Proc. Feinkaligehalt ausserdem $32\frac{1}{3}$ Proc. kohlen-saures Kali, 5 Proc. Fremdsalze und $42\frac{3}{4}$ Proc. Rohsatz aufweist, ferner mit Berücksichtigung darauf, dass der Rohsatz durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Feinkali zurückhält und auf je 30 Th. kohlen-saures Kali 2 Th. Feinkali in die schwarze Potasche übergehen, bei dieser Schmelzqualität verloren gehen:

in dem Satz rund	1 Proc.
in der Trockenlauge, resp. der schwarzen Potasche	2 -
in Form von Betriebsverlusten (Verspritzung)	0,5 -

sonach in Summa 3,5 Proc.¹⁾

Feinkali bei der ersten Ronde, demnach diese Schmelze bei der ersten Ronde, einschliesslich der Ausbeute aus dem Roh- und Schmiersalz, einen Effectivgewinn von 16 Proc. Feinkali ergeben müssen.

Zum Feuern der Schmelzöfen verwendet man nach Gawalowski fast ausschliesslich sehr gut gewaschene schwefelarme Steinkohle (Gries) oder Koks, seltener Holz. Die Versuche mit entschwefelter Theerfeuerung wurden als zu theuer und zu viele Schwierigkeiten verursachend aufgegeben. Für die anderen Heizungen (Pfannen, Kessel etc.) sind in Brünn Lohheizungen als sehr billiges Brennmaterial eingeführt.

Man macht im Handel einen wesentlichen Unterschied zwischen citrongelbem und orange-gelbem Salz²⁾. Soll das Blutlaugensalz zur Cyankaliumerzeugung dienen, so kann nach Gawalowski nur das orange-gelbe offerirt werden.

Als Nebenproducte der alten Blutlaugensalzfabrikation sind folgende zu nennen:

1. Das Satzpulver. Dasselbe bildete bis in die letzten Jahre einen wichtigen Factor im Absatzconto der Fabriken. Wenn man bedenkt, dass nach Gawalowski eine mittelgrosse Blutlaugensalzfabrik per Jahr erzeugt:

3000 Meter-Centner Blutlaugensalz à 90 fl. = 270,000 fl.

und 4—5000 - - - Satzpulver à 12 - = 54,000 -

so wird die richtige Würdigung des Satzpulvers ersichtlich. Früher waren die Erdwachsraffinerien sichere Abnehmer des Satzpulvers. Seit einigen Jahren bleichen aber diese Raffinerien (z. B. Offerheim und Ziffer in Böh.-Brod, Böhmen) zum Theile das Erdwachs mit chemischen Mitteln

¹⁾ Nach einer Abhandlung von Gawalowski „Die Kali- und Stickstoffverluste bei der Blutlaugensalzfabrikation und deren möglichste Verhütung“. (Oel- und Fett-Ind.)

²⁾ Vergl. Nöllner in Muspratt's „technische Chemie“, Bd. II, S. 260.

und haben sich thatsächlich vom Satzpulver vollständig emancipirt. Es ist sonach nur eine Frage der Zeit, bis wann das Satzpulver seine einzige Absatzquelle, die Erdwachsraffinerien, vollständig einbüsst.

Als Düngemittel ist das Satzpulver heute bereits gar nicht mehr zu betrachten, weil es zu theuer und zu unwirksam wäre, indem durch die neuere viel erschöpfendere Auslaugung der Schmelze der Kaligehalt bedeutend reducirt ist¹⁾.

Das Satzpulver ist eisenhaltig. Die Refination desselben, wodurch solches bis zu 80 Proc. entfärbende Thierkohle erhält, wurde von Gawalowski²⁾ beschrieben.

2. Chlorkalium, etwas rhodanhaltig, wird von chemischen Fabriken erst gereinigt.

3. „Doppelsalz“, d. i. gemeinsam krystallisirendes $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ mit wechselndem Gehalt an Krystallwasser, hat nach Gawalowski Zukunft in der Email- und Glasfabrikation.

4. Soda, krystallisirte. Dieselbe ist rhodanhaltig, wird desshalb nur schlecht bezahlt, ist für Seifensieder nicht brauchbar und wird hauptsächlich nur zu Fussbodenwäsche benützt.

5. Ammoniumsulfat. Die Gewinnung desselben wird, weil das von den Gasanstalten gelieferte Salz billiger ist, nach Gawalowski nur dort betrieben, wo die Sanitätsbehörde den Fabrikanten aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten zur Abfangung des Ammons zwingt.

II. Das neue Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation wird in der Kunheim'schen Fabrik zu Berlin nach dessen Patent wie folgt ausgeführt. Man laugt zunächst die löslichen Ammonsalze systematisch mit warmem (nicht siedendem) Wasser aus und gewinnt aus dieser Lösung die einzelnen Salze, namentlich Rhodanammonium, durch Krystallisation. Der Rückstand wird etwas abgetrocknet, mit Aetzkalk gemengt und in geschlossenen Kästen mit Dampf erhitzt; dadurch werden die Eisencyanide unter Abscheidung von Eisenhydroxyd in lösliches Ferrocyancaesium übergeführt und etwas Ammoniak entwickelt (zum Theil durch Zersetzung des Cyans gebildet), welches aufgefangen wird. Nun wird das Ferrocyancaesium, $Fe(CN)_6Ca_2$ mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand in Schwefelsäurefabriken, in Plattenöfen, ähnlich den Malétraöfen abgeröstet und die schweflige Säure in Bleikammern geleitet.

Die concentrirte Lösung des Ferrocyancaesiums scheidet auf Zusatz von Chlorkalium bei Siedehitze das fast unlösliche Ferrocyankaliumcaesium $Fe(CN)_6K_2Ca$ aus; dieses giebt, mit Kaliumcarbonat erhitzt, kohlen-sauren

¹⁾ Analysen des Satzpulvers von Gawalowski finden sich im 3. Bande dieses Werkes.

²⁾ Chem. Z. 2, 293 u. 444.

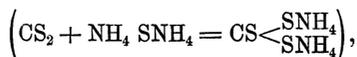
Kalk und Ferrocyankalium, welches aus der filtrirten Lösung rein auskrystallisirt.

Die verdünnten Lösungen von Ferrocyankalium (Mutterlaugen) werden im Robert'schen Vacuumapparat zur Verhütung von Zersetzung eingedampft.

Es ist zu beachten, dass unreines (namentlich durch Kaliumsulfat verunreinigtes) Ferrocyankalium nicht in grossen, gelben, monoklinen Prismen $[\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4 + 3 \text{H}_2 \text{O}]$, sondern in Nadelchen krystallisirt.

III. Sonstige Verfahren. a) Fleck's Vorschlag geht dahin, durch Einwirkung eines Gemisches von Ammoniumsulfat, Schwefel und Kohle auf schmelzendes Schwefelkalium Rhodankalium zu erzeugen, letzteres in der Schmelze selbst durch Eintragen von Eisenfeilspänen in Cyankalium und Eisensulfid umzusetzen und so endlich durch Auslaugung der Schmelze Blutlaugensalz zu gewinnen.

b) Das Verfahren von Gélis, welches darauf hinausläuft, aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniumsulfid Ammoniumsulfocarbonat



aus letzterem durch Behandlung mit Kaliumsulfid Rhodankalium zu erzeugen, aus diesem durch Erhitzen mit Eisen Kaliumcyanid und Eisensulfid zu bilden, woraus dann wie beim gewöhnlichen Verfahren durch Auslaugung Blutlaugensalz hergestellt wird, hat sich bislang ebensowenig Eingang zu verschaffen gewusst, wie

c) die Gewinnung von Cyan mit Hülfe des Stickstoffes der atmosphärischen Luft durch Bindung des Cyans an Barium.

Was die Verwendungen des gelben Blutlaugensalzes betrifft, so wird es vielfach auf Cyankalium verarbeitet durch Schmelzen in eisernen Tiegeln bei Abschluss der Luft:



Aus dem weingeistigen Auszug der Schmelze wird das Cyankalium durch Abdestilliren des Alkohols und Umschmelzen gewonnen.

Das meiste Ferrocyankalium wird auf Berlinerblau (Bd. II dieses Werkes S. 155 u. 156) verarbeitet. Letzteres wurde in jüngerer Vergangenheit nach Gawalowski sehr stark mit alkaliechtem Anilinblau (Bd. II dieses Werkes S. 98) gemischt, als Ersatz für Indigblau in der Deckfärberei. Doch auch hier ist das Berlinerblau nach und nach durch das säureechte Anilinblau verdrängt. In der Zeugfärberei ist Campecheextract und Anilinblau als Aufsatzfarbe erfolgreicher Concurrent des Berlinerblaus, das bekanntlich schon vor über vier Jahrzehnten im Ultramarin einen bedeutenden, in vielen Anwendungen es ersetzenden Rivalen erhalten hatte.

Ausserdem findet das Ferrocyankalium Anwendung in der Seiden- und Sammtfärberei (blau und schwarz; in letzterem Falle nur, um blauschwarze

Nüancen hervorzubringen); dieser Zweck ist aber in neuerer Zeit vorzüglich durch die alkaliechten Anilinblaupigmente und durch das säureechte Methylenblau erreicht. Wenn aber dennoch einige Seiden- und Sammfärbereien zu dem bedeutend theuereren und weniger ausgiebigen Blutlaugensalz greifen, so geschieht es nach Gawalowski eben nur, in Folge des nicht ganz reellen Vortheiles der künstlichen Beschwerung.

B. Die analytische Controle.

Wir folgen hier ganz der sehr praktischen Anleitung, welche Gawalowski¹⁾ zu diesem Zwecke für die Betriebscontrole der Blutlaugensalzfabriken aufgestellt hat.

I. Die Herstellung der Lösungen.

1. Normalnatron und
2. Normalschwefelsäure werden auf bekannte Weise dargestellt.
3. Empirische Zinkchloridlösung, hergestellt nach Fresenius aus:
 - 10 g chem. reinstem Zink,
 - 43 - conc. chem. reinster Salzsäure,
 - 260 ccm Wasser (destillirtem), dann
 - 50 - Salmiak und abermals
 - 240 - chem. reinster conc. Salzsäure, alles in einem Literkolben zuletzt mit kaltem destillirtem Wasser bei $+17,5^{\circ}$ C. auf die Marke (1000 ccm) gebracht, gut geschüttelt und in wohl verschlossener Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt.
4. Empirische Blutlaugensalzlösung nach Gawalowski. 41 g chemisch reinstes, nicht verwittertes, gelbes Blutlaugensalz werden in einem Literkolben mit ca. 500 ccm destillirtem Wasser in Lösung gebracht, dann 5 g chemisch reinstes kohlen-saures Kali hinzugefügt, und bis alles gelöst ist, mit destillirtem Wasser bei $17,5^{\circ}$ C. auf die Marke (1000 ccm) ergänzt, gut durchgeschüttelt und in einer blauen Glasflasche, mit paraffinirtem Korkstöpsel verschlossen, im dunklen Schranke aufbewahrt.
5. Uranacetatlösung. ad libitum wird essigsäures Uran in destillirtem Wasser gelöst und in einer Tropfflasche zum Gebrauche bereit gehalten.
6. 6 proc. Natronlauge. 75 g Stangennatron werden in einem Liter destillirtem Wasser gelöst und in einer mit paraffinirtem Stöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt.
7. $\frac{1}{2}$ proc. Natronlauge. 6 g Stangennatron in einem Literkolben mit destillirtem Wasser in Lösung gebracht und wie vorbeschrieben aufbewahrt.

¹⁾ Oest. Chem. u. Techn. Z. 1889, 133, 170 u. 200.

8. 64 proc. Schwefelsäure. 1 Th. Wasser wird vorsichtig, und zwar derart mit 4 Th. englischer 66 proc. Schwefelsäure gemischt, dass die Säure in das Wasser geschüttet wird. Dieselbe ist in Flasche mit Glasstöpsel aufzubewahren.

9. 2 proc. Schwefelsäure. 22 g englische Schwefelsäure in einem Liter Wasser gelöst und wie oben aufbewahrt.

10. $\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure. 6 g englische Schwefelsäure in einem Liter destillirtem Wasser gelöst und wie oben verwahrt.

11. Phenolphthaleinlösung. 1 g Phenolphthalein Trommsdorff in 100 ccm Alkohol gelöst und 50 ccm destillirtes Wasser zugemischt.

12. Eisenfeilspäne oder Eisenpulver. Dieses, sowie die obigen Lösungen werden vortheilhaft von verlässlichen Chemikalien-Handlungen bezogen.

Diese Eisenfeilspäne werden aus einem weiter unten angegebenen Grunde von Gawalowski dem Lösungswasser der Schmelze (S. 519 Nota 1) zugegeben.

II. Die stickstoffhaltigen Rohstoffe. Wir fassen hier besonders in's Auge Horn, Haare, Wolllappen und Leder.

1. Feuchtigkeit und Asche. Die Rohmaterialien werden zu diesen beiden nach einander mit derselben Substanzmenge vorgenommenen Bestimmungen erst zerkleinert. Horn und Leder wird in kleine, dünne Stückchen geschnitten, Haare und Wolle werden mit der Scheere zerkleinert. Alsdann trocknet man 3 g der zerkleinerten stickstoffhaltigen Substanz im Porzellantiegel bei 100° im Trockenschrank, worauf man nach Feststellung des Trockengewichtes verascht.

2. Stickstoffhaltige Substanz. a) Bei Horn und Haaren findet man dieselbe per Differenz aus den beiden Bestimmungen von No. 1. Man habe beispielsweise für Horn gefunden:

Feuchtigkeit	7,13	Proc.
Asche	1,37	-
<hr/>		
zusammen 8,50 Proc.		

so hat man per Differenz 91,5 Proc. organische Stoffe, welche man bei Horn und Haaren füglich als stickstoffhaltige ansehen kann. Theilt man diese Zahl rund und für technische Zwecke hinreichend genau mit 6, so bekommt man einen Stickstoffgehalt von 15,25 Proc.

b) Bei Leder bestimmt man zunächst das Gewicht des entgerbten Leders, verascht dasselbe und findet nach Abzug der Asche die stickstoffhaltige Substanz.

5 g des klein geschnittenen Leders wiegt man in ein Bechergläschen ab und giesst zuerst 6 proc. Natronlauge (Bereitung siehe oben) darüber, lässt es 10 Stunden stehen, giesst die Lauge vorsichtig ab, wäscht das

Leder zuerst mit Wasser ab, dann mit 2 proc. Schwefelsäure (Bereitung siehe oben), zuletzt wieder mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, bringt alsdann das Leder in einen tarirten Porzellantiegel und trocknet es 10 Stunden bei 100° im Trockenschrank, worauf man es wiegt und verascht.

Hat man beispielsweise 70,24 Proc. aschenfreie stickstoffhaltige Substanz gefunden, so kann man den Stickstoffgehalt des betreffenden Leders rund zu $\frac{70,24}{6} = 11,70$ Proc. annehmen.

c) Wolllappen, welche ausser Schafwolle meist auch noch Baumwolle, Zwirn, Zwilch etc., kurz diverse stickstofffreie Substanz enthalten, werden wie folgt auf stickstoffhaltige Substanz (Gehalt an Schafwolle) untersucht.

5 g der Wolllappen werden mit 20 ccm einer 64 proc. Schwefelsäure (Bereitung siehe oben) übergossen und 6—8 Stunden stehen gelassen, sodann die Säure vorsichtig abgegossen, die Wolllappen mit Wasser abgospült, dann mit $\frac{1}{2}$ proc. Kalilauge (Bereitung siehe oben) übergossen, diese nach 1—2 Stunden abgegossen und wiederum mit Wasser gespült; nun mit $\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure (Bereitung siehe oben) übergossen, nach 1 bis 2 Stunden auch diese abgegossen, die Lappen zuerst mit Wasser, dann mit starkem Spiritus abgospült, in einem tarirten Tiegel 10 Stunden bei 100° getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen.

Angenommen, man habe auf diese Weise 55,8 Proc. Schafwolle gefunden, so kann man ihren Stickstoffgehalt technisch hinlänglich genau zu $\frac{55,8}{6} = 9,3$ Proc. annehmen.

III. Potasche. Ihre Prüfung wurde bereits S. 497 eingehend besprochen. Für die Verwendung zur Blutlaugensalzfabrikation ist namentlich ein Gehalt an Kieselsäure schädlich. In Blutlaugensalzfabriken ermittelt man die potassimetrischen Grade bei weisser und schwarzer Potasche nach Gawalowski wie folgt.

a) Weisse Potasche. 2 g des gut gemischten, griesartig fein gepulverten Durchschnittsmusters werden abgewogen und in einer geräumigen Porzellanschale mit 50—100 ccm Wasser übergossen und unter Umrühren und schwachem Erwärmen gelöst. Nun setzt man 2—3 Tropfen obiger Phenolphthaleinlösung (S. 517) hinzu und lässt so lange Normalsäure zulaufen, bis die rothe Farbe verschwindet und auch kein Aufschäumen mehr eintritt; kocht dann nochmals auf und setzt noch Normalsäure zu und beobachtet, ob nicht nochmals Aufbrausen eintritt und ob die Flüssigkeit bleibend sauer auf neutrales Lackmuspapier (S. 146) reagirt. Als dann lässt man so lange Normalkali hinzufliessen, bis die Flüssigkeit eben wieder roth wird. Diese neuerliche Rothfärbung nimmt man mit einem Tropfen

Normalsäure aus der Säurebürette weg. Nun liest man die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure und Normalkali ab. Zum Beispiel:

Verbrauchte Säure	21,2 ccm
Verbrauchtes Kali	1,2 -
<hr/>	
Rest-Säure	20,0 ccm

Vorhandenes kohlen-saures Kali in 2,000 g Substanz = $20 \times 0,087 = 1,74$ g oder 87,0 Proc. kohlen-saures Kali.

b) Schwarze Potasche. Man wägt 1 g zur Titeration ab, verdünnt mit 200 ccm Wasser und verfährt im Uebrigen wie oben. Beispielsweise habe man gefunden:

Verbrauchte Säure	7,1 ccm
Verbrauchtes Kali	1,0 -
<hr/>	
Rest-Säure	6,1 ccm

Also vorhanden $6,1 \times 0,087 \times 100 = 53,07$ Proc. kohlen-saures Kali.

IV. Die Schmelzen werden untersucht auf ihren Gehalt an schwarzer Potasche, an Rohsatz, Satzabfall und Feinsatz und an Feinkali. Gawalowski (l. c.) verfährt hierbei wie folgt.

Nachdem ein grösseres Durchschnittsmuster der Schmelzen in einem wohl gereinigten Eisenmörser auf hirsegrosse Stückchen geklopft wurde, wiegt man 25 g dieses groben Schmelz-pulvers in einem 250 ccm-Kolben ein, füllt den Kolben zur Hälfte mit Wasser an, schüttet 5 g reine Eisen-feilspäne¹⁾ dazu, erwärmt gelinde, bis Alles gut gelöst ist, und lässt 10—12 Stunden stehen; sodann füllt man mit Wasser bis auf die Marke an, schüttelt kräftig und gründlich durch und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas.

¹⁾ Gawalowski (Oel- u. Fett-Ind. 1889, 487) begründet diesen von ihm angewendeten Zusatz von 5 g Eisenfeilspänen zu dem Lösungswasser der Schmelze damit, dass im Betriebe die Schmelze, resp. die nachherige Schmelzelösung immer noch von den Wandungen der Auflösgefässe, Kochpfannen erfahrungsgemäss Eisen aufnimmt, daher es erklärlich ist, wesshalb die Schmelzelösungen in ihrer Gesamtquantität analytisch mehr Feinkaligehalt aufweisen, als wie die Schmelze selbst bei der Analyse ohne Eisenzusatz erhoffen liess. Ist dies doch leicht dadurch erklärt, dass der Analytiker die Schmelze in Glasgefässen auflöst, während selbe im practischen Betriebe in Eisengefässen aufgelöst werden. Um nun die analytischen Daten der Schmelzuntersuchung der Praxis möglichst anzupassen, empfiehlt Gawalowski die erwähnte Zuthat von Eisenfeile. Hier ein practisches, von Gawalowski gegebenes Beispiel:

Eine Schmelze mittlerer Qualität ergab	
ohne Eisenfeilezusatz	14,62 Proc. Feingehalt
mit - - -	14,97 - - -

Dies anscheinend geringe Plus von 0,35 Proc. kann aber in der Betriebscalculation eine nicht unwesentliche Rolle spielen, wenn man bedenkt, dass $\frac{1}{3}$ Kilo Feinkali ca. 30 Kr. österr. Währung repräsentirt.

a) Schwarze Potasche. Von obiger Schmelzlösung werden 10 ccm (= 1 g Schmelze) mit 200 ccm Wasser verdünnt und, wie S. 519 bei der schwarzen Potasche angegeben, titirt. Das gefundene kohlen-saure Kali $\times 100$ giebt den Procentsatz an kohlen-saurem Kali in der Schmelze. Letzterer $\times 2$ ergiebt den Procentgehalt an schwarzer Potasche in der trockenen Schmelze.

b) Rohsatz. Weitere 10 g der trockenen Schmelze werden in 100 bis 150 ccm siedendem Wasser gelöst, durch ein Filter filtrirt und der auf dem Filter bleibende Satz mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis die Ablauflüssigkeit Phenolphthaleinlösung nicht mehr roth färbt; man trocknet dann das Filter 3—4 Stunden bei 100° , staubt den schwarzen Satz in ein tarirtes Porzellanschälchen, trocknet ihn darin noch weitere 3—4 Stunden bei 100° und wiegt nach dem Erkalten.

c) Satzabfall. Der sub b) erhaltene Rohsatz, durch ein feinmaschiges Eisensieb gesiebt, lässt den Feinsatz (Verkaufswaare) durchlaufen, während der Satzabfall auf dem Siebe bleibt. Dieser wird, wie früher der Rohsatz, in einem Porzellanschälchen getrocknet und gewogen.

d) Den Feinsatz findet man durch b—c.

e) Feinkaligehalt (Blutlaugensalz).

In ein hochwandiges Becherglas bringt man 25 ccm der Zinkchlorid-Titerlösung (S. 516), welche noch mit 2 ccm starker Schwefelsäure übersäuert wird, und setzt nun 50 ccm der früher erwähnten Schmelzelösung zu, rührt mittelst eines Glasstabes gut durch und versucht, ob ein herausgehobener, auf eine Porzellanplatte auffallender Tropfen des Becherglasinhaltes mit einem danebengesetzten Tropfen Uranacetatlösung an der Zusammenflussungsstelle (Zone) noch eine bräunliche Färbung annimmt.

Ist dies nicht mehr der Fall, so lässt man aus einer Bürette eine genau auf ihren Gehalt fixirte chemisch reine Blutlaugensalzlösung so lange tropfenweise einfließen, bis bei den immer wieder vorzunehmenden Tropfenproben (Tüpfelreaction) die Braunfärbung genau eingetreten ist.

Nun zieht man die verbrauchten ccm Blutlaugensalzlösung von den 25 ccm Zinklösung ab und multiplicirt die ccm des Restes der Zinklösung mit 0,041. Das Product der Multiplication ergiebt die Gramme Feinkali in 5 g Schmelze.

Das gefundene Feinkali $\times 20$ ergiebt die Procente an theoretisch erzielbarem Blutlaugensalz in 100 Theilen Schmelze.

Zum Beispiel:

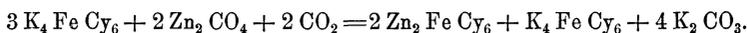
$$\begin{array}{r}
 \phantom{\text{zurück}} \phantom{} \text{25,0 ccm Zinklösung} \\
 \text{zurück} \phantom{} \text{5,0 „ Blutlaugensalztiterlösung, ab} \\
 \text{Rest} = \phantom{} \text{20,0 ccm} \\
 \phantom{\text{Rest} =} \phantom{} \frac{20 \times 0,041}{} \\
 \phantom{\text{Rest} =} \phantom{} \frac{0,820 \times 20}{16,400}
 \end{array}$$

demnach die Schmelze 16,40 Proc. Feinkali, das ist theoretische Ausbeute, giebt.

Es sei hier noch die sehr praktische Methode von Zaloziecki¹⁾ mitgetheilt. Man wägt 10 g Schmelze ab, löst in 100 ccm Wasser²⁾, bestimmt in 25 ccm davon die Alkalinität mit Normalsäure und Methylorange, nimmt 50 ccm in ein Kölbchen zur Untersuchung, versetzt mit 10 g feuchtem Zinkcarbonat³⁾ (diese Menge sollte für alle Fälle, selbst für die reichsten Blutlaugensalzschnmelzen genügen) und leitet $\frac{1}{2}$ Stunde unter Erhitzen Kohlensäure ein, füllt den Inhalt nach dem Erkalten in einen 100 ccm-Kolben um und titrirt die Hälfte davon mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure, nachdem man zuvor die für die Alkalinität des Schmelzeauszuges gefundene Anzahl ccm Säure (welche, weil bei Einhaltung dieser Volumenverhältnisse derselbe Grad der Verdünnung vorhanden, der für 25 ccm Schmelzelösung gefundenen gleich ist) zugesetzt hat.

Statt dessen könnte man, bei gefärbten Schmelzelösungen, wenn der Farbenumschlag nicht deutlich zu erkennen wäre, auch so verfahren, dass die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutral gemacht wird und derselben vor der Zersetzung mit Zinkcarbonat 20 ccm normalkohlensaures Alkali zugesetzt werden. Das Zurücktitriren bietet gar keine Schwierigkeiten, weil die Flüssigkeit nach der Zersetzung vollständig farblos geworden ist.

Die Zersetzungsgleichung dieser Methode ist folgende:



Hat man die Säure so gestellt, dass 1 ccm derselben 0,001 g Kaliumcarbonat beansprucht, so werden die Anzahl ccm der beim Zurücktitriren verbrauchten Säure mit den Coëfficienten 0,23 für wasserhaltiges oder mit 0,2 für wasserfreies $K_4 Fe Cy_6$ multiplicirt und geben vervierfacht die Procente $K_4 Fe Cy_6$ in der Schmelze an, sonst müssten die ccm auf Gramme Kaliumcarbonat und weiter auf Blutlaugensalz umgerechnet werden.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass Rhodankalium sich mit Zinkcarbonat nicht umsetzt und gegen Methylorange sich indifferent verhält; dagegen wandelt sich in der alkalischen Lösung das Schwefelkalium um in Schwefelzink und Kaliumcarbonat. Diese Umsetzung hat jedoch

¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 210.

²⁾ Bei genauerem Arbeiten müsste man das Volumen des Rückstandes in Betracht ziehen. Nach Zulkowsky (Jahresber. 1883) ist dasselbe bei Anwendung von viel Schrenz zur Blutlaugensalzschnmelze bedeutend und wurde von ihm zu 8 ccm gefunden.

³⁾ Das verwendete Zinkcarbonat stellt man durch Fällen von Zinksulfat mit Soda unter Erhitzen als basisches Carbonat dar, in welcher Form es sich leicht absetzt und auswaschen lässt.

insofern keinen Einfluss auf die Resultate, als dadurch die Gesamttalkalinität, mit Methyloange bestimmt, nicht verändert wird, weil dasselbe, wie bekannt, nur die Basis indicirt.

Vor dem von Zulkowsky¹⁾ angegebenen, dem es insofern sich anschliesst, als dasselbe auch auf Bildung von Zinkdoppelsalzen sich gründet, jedoch in der Ausführung von demselben grundverschieden ist, hat es den Vorzug, dass es keine besonderen Normalflüssigkeiten erfordert und die immerhin missliche Tüpfelbestimmung vermeidet.

Leschhorn²⁾ zersetzt die ferrocyanhaltige Lösung mit carbonatfreiem Zinkoxydhydrat und bestimmt das dabei gebildete Aetzkali mit einer neutralen, titrirten Lösung von Zinkkaliumsulfat und Phenolphthalein. Die Vorbereitungen zur Analyse sind umständlich und eine alkalimetrische Bestimmung mit Zinksulfat sogar bedenklich, so dass dieses Verfahren sich nicht eingeführt hat.

Vgl. auch S. 359 dieses Bandes die von Lunge und Schäppi modificirte Hurter'sche Kupfervitriol-Methode zur Bestimmung des Ferrocyanatriums in Rohsodalaugen, sowie den Abschnitt „Reinigungsmasse“ unter „Steinkohlengas“, wo auch die Anwendung der Zaloziecki'schen Methode für diesen Fall besprochen ist.

V. Die Betriebslaugen (Rohlauge, Sudlauge, Centrifugenlauge, Krystallwaschwasser, Potaschlauge, Trockenlauge) werden wie folgt untersucht.

a) Feinkali. 10 ccm der betreffenden Lauge werden mittelst einer Pipette abgemessen und in 10 ccm der Zinklösung einfließen gelassen und, wie bei der Schmelzelösung beschrieben wurde, titirt und aus der Restzinklösung der Gehalt an Feinkali berechnet. Das Resultat $\times 100$ ergibt den Gehalt an Feinkali in Grammen in einem Liter der betreffenden Lauge.

b) Schwarze Potasche. 1 ccm der betreffenden Lauge wird, wie bei der schwarzen Potasche beschrieben, mit Normalsäure austitirt; das gefundene kohlen saure Kali, mit 1000 multiplicirt, giebt den Gramminhalt

¹⁾ Nach gefl. Privatmittheilung der Fabrik chemischer Producte von Hochstetter u. Schickardt in Brünn arbeitet man dort bei Untersuchung der Fabrikslaugen gerne nach der Zulkowsky'schen Zink-Methode, die sehr präcise Resultate giebt. Genannte Fabrik bemerkt mir jedoch, dass in ihren Laugen (auch bei der von Zulkowsky vorgeschriebenen Verdünnung) die Umsetzung nicht nach dessen Formel:

$$10 \text{ Zn SO}_4 + 7 \text{ K}_4 \text{ Fe Cy}_6 = 10 \text{ K}_2 \text{ SO}_4 + (5 \text{ Zn}_2 \text{ Fe Cy}_6 + 2 \text{ K}_4 \text{ Fe Cy}_6),$$

sondern nach der einfacheren Formel:

$$6 \text{ Zn SO}_4 + 4 \text{ K}_4 \text{ Fe Cy}_6 = 6 \text{ K}_2 \text{ SO}_4 + (3 \text{ Zn}_2 \text{ Fe Cy}_6 + \text{ K}_4 \text{ Fe Cy}_6),$$

also derselben erfolgt, welche ursprünglich (Chem. Z. 1888, No. 70) als Umsetzungsformel angesehen wurde.

²⁾ Z. angew. Ch. 1888, 616.

an kohlsaurem Kali in einem Liter der betreffenden Lauge. Diese Zahl, mit 2 multiplicirt, giebt den Gehalt in Grammen an schwarzer Potasche in einem Liter der Lauge.

VI. Feinlauge. a) Feinkali. Von Feinlauge nimmt man nur 2 ccm zur Blutlaugensalzbestimmung und multiplicirt das gefundene Feinkali mit 500, wodurch man die Menge in Grammen an Feinkali in einem Liter der Feinlauge findet.

b) Weisse Potasche. Ferner werden 2 ccm der Feinlauge separat abgemessen, wie bei der weissen Potasche beschrieben wurde, mit Normal-säure austitirt und das Resultat an kohlsaurem Kali mit 500 multiplicirt, wo dann der Gehalt in Grammen an kohlsaurem Kali (100 grädiger Potasche) in einem Liter Wasser der Feinlauge resultirt.

VII. Rohsalz, Schmiersalz und Feinsalz werden auf ihren Gehalt geprüft, indem 10 g hiervon abgewogen werden und in einem Halbliterkolben (500 ccm-Kolben) mit Wasser bis zur Marke gelöst und dann gut durchgeschüttelt werden.

a) Feinkali. Hiervon hebt man 50 ccm mittelst einer Pipette heraus, bringt sie in ein geräumiges Becherglas zu 25 ccm der Zinklösung und führt sonst die Titration, wie früher beschrieben wurde, aus.

Die gefundene Menge Feinkali, mit 100 multiplicirt, ergibt den Procentgehalt an Feinkali in 100 Gewichtstheilen des betreffenden Salzes.

b) Potasche. Zur Ermittlung des kohlsauren Kali in den oben erwähnten Betriebssalzen hebt man von der Lösung des betreffenden Salzes 50 ccm heraus und titirt, wie bei der Potasche beschrieben wurde, aus.

Das Ergebniss der Titration $\times 100$ ergibt den Procentgehalt an kohlsaurem Kali in 100 Gewichtstheilen des betreffenden Salzes.

VIII. Durchschnittsgehalte der Betriebsproducte.

Schmelze:

Feinkaligehalt = 14 bis 18 Proc.

Potaschegehalt = 30 - 40 -

Rohsalzgehalt = 18 - 22 -

Feinsalzgehalt = 16 - 19 -

Rohsalz:

Feinkaligehalt = 90 bis 97 Proc.

Potaschegehalt = $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ -

je nachdem, bis zu welchem Grade es gewaschen wurde.

Schmiersalz:

Feinkaligehalt = 50 bis 80 Proc.

Potaschegehalt = $\frac{1}{2}$ - 2 -

Sudlauge:

Feinkaligehalt = 2 bis 7 Proc.

Potaschegehalt = 10 - 20 -

Centrifugenwasser:

Feinkaligehalt = 12 bis 15 Proc.

Potaschegehalt = 1 - 2 -

Schwachlaugen:

Feinkaligehalt = 2 bis 3 Proc.

Potaschegehalt = 3 - 5 -

Krystallwaschwasser:

Feinkaligehalt = 20 bis 22 Proc.

Potaschegehalt = 0 - $\frac{1}{4}$ -

Potaschelauge:

Feinkaligehalt = $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Proc.

Potaschegehalt = 40 - 50 -

Trockenlaugen:

Feinkaligehalt = $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Proc.

Potaschegehalt = 20 - 40 -

Sümpfwässer:

Feinkaligehalt = 1 bis 2 Proc.

Potaschegehalt = 1 - 2 -

Feinlaugen:

Feinkaligehalt = 30 bis 35 Proc.

Potaschegehalt = 12 - 15 -

Rohsätze, nass (ca. 50 Proc. Wasser enthaltend):

Feinkaligehalt = $\frac{1}{4}$ bis $5\frac{1}{2}$ Proc.Potaschegehalt = $\frac{1}{2}$ - 13 -

Feinsatzgehalt = 20 - 26 -

Rohsatz (lufttrocken, von Haufen):

Feinsatz = 25 bis 35 Proc.

IX. Kalisalpeter.

Von

C. Kretzschmar,

Chemiker der Farbwerke zu Höchst und ehem. Chemiker der Potasche- und Salpeterfabrik
von Vorster u. Grüneberg in Kalk bei Köln.

A. Untersuchung der Rohstoffe.

1. Chlorkalium. Das zur Kalisalpeterfabrikation verwendete Chlorkalium ist Stassfurter mit 80—85 Proc. KCl. Die Analyse erstreckt sich auf die Bestimmungen von Chlorkalium, Kalk und Magnesia, sie werden in der im Abschnitte „Potasche“ (S. 497) angegebenen Weise ausgeführt. Bei der Kalibestimmung zerreibt man behufs vollständiger Entfernung des anwesenden Calcium- und Magnesiumplatinchlorids zweckmässig den Platinniederschlag nach vorherigem Zusatz von zwei Tropfen Wasser und der gewöhnlichen Menge Alkohol mittelst eines rundgeschmolzenen Glasstabes zu Pulver. — Der Gehalt an Chlorcalcium und Chlormagnesium soll möglichst gering (max. ca. 0,5 Proc.) sein, da sich beide Salze in den Mutterlaugen der Fabrikation ansammeln und ein Aufarbeiten derselben um so eher nothwendig machen, in je grösseren Mengen sie in die Fabrikation eingeführt werden.

2. Chilisalpeter. Prüfung desselben s. S. 315.

B. Prüfung der Laugen.

Eine ausserordentlich wichtige Rolle in der Salpeterfabrikation spielt, einen theilweisen Ersatz für die Controle durch die chemische Analyse bildend, die Ermittlung des specifischen Gewichtes der bei den verschiedenen Operationen auftretenden Laugen durch Messen mit dem Baumé-Aräometer. Das specifische Gewicht giebt Aufschluss darüber, ob eine Lauge gesättigt ist sowohl mit salpetersaurem Kali als auch mit Chlornatrium oder nur mit einem der beiden Salze und demnach von dem anderen Salze noch zu lösen im Stande ist.

Nach ihrem specifischen Gewicht und damit der Art ihrer weiteren Verwendung lassen sich die Laugen in folgende drei Hauptklassen gruppiren:

1. Die sogenannte schwere Lauge (32—40° B.) ist gesättigt sowohl mit salpetersaurem Kali als auch mit Chlornatrium, wenigstens soweit ge-

sättigt, dass sie keine wesentlichen Mengen von einem der beiden Salze mehr zu lösen vermag. Sie wird theils zum Lösen neuen Rohstoffs (Chlorkalium und Chilisalpeter) verwendet, theils behufs weiterer Krystallisation eingedampft.

2. Die leichte Salpeterlauge (15—32° B.) ist gesättigt mit salpetersaurem Kali, noch nicht gesättigt mit Chlornatrium, vermag also noch Chlornatrium in sich aufzunehmen und wird demgemäss zum Waschen des Rohsalpeters verwendet behufs Befreiung desselben von dem ihm anhaftenden Chlornatrium.

3. Die leichte Salzlauge (25—30° B.) ist gesättigt mit Chlornatrium, jedoch noch ungesättigt mit salpetersaurem Kali und wird benutzt zu den ersten Waschungen des Abfallsalzes, um dasselbe von dem anhängenden Kalisalpeter zu befreien.

Die Lösefähigkeit dieser verschiedenen Laugen in richtiger Weise zu erkennen und rationell weiter zu benutzen, ist von grosser Wichtigkeit, aräometrische Messungen sind dazu unentbehrlich. — Dass die Mutterlauge von den Krystallisationen des Rohsalpeters gesättigt ist mit salpetersaurem Kali und auch mit Chlornatrium und demnach zum Eindampfen reif ist, ist selbstverständlich, da aus der vorherigen heissen Lösung Chlornatrium sich abgeschieden hat, entweder während des Lösens von Rohstoff oder während des Eindampfens: man braucht sich daher nicht erst durch Messen davon zu überzeugen. Anders verhält es sich mit den beim Waschen des Rohsalpeters auftretenden Laugen. Es wird dasselbe vorgenommen mit leichter Salpeterlauge von früheren Waschoperationen (20—30° B.) unter schliesslicher Benutzung der nur ca. 2 Proc. Chlornatrium enthaltenden Mutterlauge des raffinierten Salpeters (17—20° B.) und des noch reineren Waschwassers desselben (je nach der Temperatur 10—15° B.). Man hat nun von jeder der ablaufenden Waschlaugen das specifische Gewicht zu constatiren: die Laugen, welche über 30—32° B. wiegen (je nach Bedarf), werden zu späteren Waschungen nicht mehr verwendet, sondern gelangen zur schweren Lauge; die Laugen unter 32 bis 30° B. (leichte Salpeterlaugen s. oben) dienen als erste Waschlaugen bei späteren Waschungen. Das Waschen kann als beendet angesehen werden, wenn die Lauge durch dasselbe nicht mehr wesentlich an specifischem Gewicht zunimmt; zeigt sie 20° B. und weniger, so hat der gewaschene Rohsalpeter die zum Raffiniren nöthige Reinheit von $\frac{1}{2}$ —1 Proc. Chlornatrium.

In ähnlicher Weise benutzt man das Aräometer bei dem Waschen des Abfallsalzes. Man verwendet zunächst heissgemachte leichte Salzlauge, d. i. Lauge von früheren Waschungen von 30° B. und darunter (s. oben), und laugt damit so lange, bis die abfliessende Lauge 31—30° B. wiegt; alsdann laugt man mit heissem Wasser und zwar so lange, bis es beim

Ablaufen $25-24\frac{1}{2}^{\circ}$ B. (heiss gemessen) zeigt. Durch je zweimaliges Aufgiessen von leichter Salzlauge und Wasser wird dies in der Regel erreicht; das Kochsalz enthält alsdann nach vollständigem Abtropfen nur ca. 0,25 Proc. salpetersaures Kali und ca. 0,5 Proc. andere Kalisalze.

Einen Aufschluss über die beim Lösen verwendeten Mengen Chilisalpeter und Chlorkalium giebt das specifische Gewicht der Mutterlauge der ersten Krystallisation vom Rohsalpeter (Salpeterlöselauge). Sind die beiden Rohmaterialien im richtigen äquivalenten Verhältniss gelöst worden, so enthält dieselbe natürlich nur salpetersaures Kali und Chlornatrium; sie zeigt alsdann bei einer Temperatur von 18° C. 37° B. Man löst immer eher etwas Chilisalpeter im Ueberschuss, als Chlorkalium und hält die Lauge zwischen 37 und 38° ; ein zu grosser Ueberschuss äussert sich so fort in dem höheren specifischen Gewicht von $38-40^{\circ}$ B. Durch das Eindampfen der Löselauge wird dieselbe natürlich an allen den Rohstoffen beigemischt gewesenen, verunreinigenden Salzen angereichert, und das specifische Gewicht der eingedampften Löselauge nach dem Erkalten (sogen. Salpeterverdampflauge) ist bei in normalem Verhältniss gelösten Mengen Chilisalpeter und Chlorkalium $38-39^{\circ}$ B. bei 18° C. Von Einfluss hierbei ist das Alter der Lauge, mit anderen Worten die Mengen von Rohmaterialien, welche durch die Lauge hindurchpassirt sind und an dieselbe ihre Verunreinigungen, in erster Linie Chlormagnesium und schwefelsaure Salze, abgegeben haben; dieselben können eine Zunahme des specifischen Gewichtes bis zu 44° B. zur Folge haben, ohne dass ein allzugrosser schädlicher Ueberschuss von salpetersaurem Natron in der Lauge enthalten wäre¹⁾.

Fig. 65.



Die aräometrischen Messungen nimmt man in cylindrischen Gefässen von Kupfer- oder Eisenblech mit angenieteter Handhabe vor (s. nebenstehende Abbildung) von ca. 30 cm Höhe und 40 mm lichter Weite. Die Baumé-Aræometer, deren man sich bedient, sind von der gewöhnlichsten Art, in $\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{2}$ Grade getheilt, mit nicht zu kurzer Scala, um ein deutliches Ablesen zu ermöglichen.

Die einzige Lauge, welche man, hauptsächlich zur Constatirung ihres Gehaltes an salpetersaurem Natron, neben der Ermittlung ihres specifischen Gewichtes ab und zu einer Analyse unterwirft, ist die Salpeterverdampflauge (s. o.). Man verfährt dabei folgendermassen:

Man verdünnt 30 g Lauge im Messkolben auf 500 ccm, dampft 10 ccm der verdünnten Lösung drei bis vier Mal mit concentrirter Salzsäure im

¹⁾ Nach Pick (Wagner, Jahresber. 1875, 514) enthielt eine Lauge, durch welche 5 Millionen Kilo Chilisalpeter gegangen waren, 8% Chlormagnesium.

Wasserbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, setzt Platinchlorid zu und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Weitere 50 ccm dampft man zur Entfernung der Salpetersäure ebenfalls mit Salzsäure mehrmals zur Trockne, löst den Verdampfrückstand in ca. 100 ccm heissen Wassers und fällt in der Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

In 10 ccm bestimmt man das Chlor durch Titiren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung.

In 50 ccm bestimmt man nach Zusatz von Ammoniak und Chlorammon den Kalk durch Fällen mit oxalsaurem Ammon und im Filtrat hiervon die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

Weitere 50 ccm endlich verwendet man zur Bestimmung der Salpetersäure in der beim Abfallsalz (s. dieses) angegebenen Weise durch Reduction mittelst Zinkstaub und Eisendrehspänen in alkalischer Lösung und Absorption des frei gemachten Ammoniaks mit $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure.

Die gefundene Schwefelsäure nimmt man zunächst als an Kalk, dann als an Magnesia gebunden an und berechnet die übrigbleibende Menge Magnesia auf Chlormagnesium. Die gefundene Salpetersäure sowohl, wie das gefundene Kali rechnet man zunächst auf salpetersaures Kali in Procenten um; ist die aus der Salpetersäure berechnete Menge grösser als die aus dem Kali berechnete, so enthält die Lauge die der gefundenen Differenz äquivalente Menge Natronsalpeter. Sind die beiden durch Rechnung gefundenen Mengen salpetersaures Kali gleich gross, so enthält die Lauge keinen Natronsalpeter, in beiden Fällen ist der durch Subtraction der dem gefundenen Chlormagnesium äquivalenten Chlormenge von dem gefundenen Gesamtchlor bleibende Rest Chlor als Chlornatrium in der Lauge zugegen. Ist die aus dem Kali berechnete Menge salpetersaures Kali grösser, als die aus der Salpetersäure berechnete — was jedoch nur bei falsch geleitetem Betrieb der Fall sein kann —, so ist das Plus von salpetersaurem Kali auf Chlorkalium umzurechnen und die letzterem äquivalente Menge Chlornatrium von derjenigen zu subtrahiren, welche aus dem gefundenen Gesamtchlor und dem Chlormagnesium durch Subtraction berechnet wurde; der bleibende Rest ist das in der Lauge enthaltene Chlornatrium.

C. Abfallsalz.

Von dem als Abfallproduct auftretenden Kochsalz werden Wochen-durchschnittsproben genommen und in denselben das salpetersaure Kali und Gesamt-Kali in folgender Weise bestimmt:

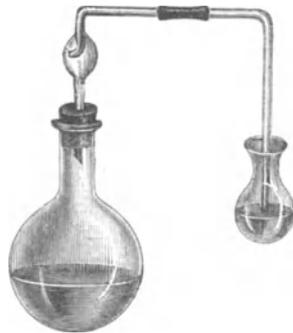
1. Bestimmung des salpetersauren Kalis. Es sind verschiedene Methoden derselben in Anwendung, von denen ich die bereits oben

erwähnte vereinfachte nach Harcourt¹⁾ wegen ihrer überaus einfachen Ausführung und der genauen Resultate, welche sie liefert, allen übrigen vorziehe. Man verfährt dabei folgendermaassen:

Man wägt auf einer Handwage 100 g des fein zerriebenen Salzes ab, digerirt es längere Zeit in einem auf dem Wasserbad stehenden Kolben mit 50—100 ccm Wasser und filtrirt die Lösung unter 4 bis 5 maligem Nachwaschen mit wenig heissem Wasser in einen ca. $\frac{3}{4}$ l fassenden Kolben. In die Flüssigkeit, welche allen Salpeter gelöst enthält, trägt man 10 bis 20 g salpeterfreies Aetznatron, 15—20 g Zinkstaub oder fein granulirtes Zink und etwa 10 g staub- und fettfreier Eisenfeilspäne ein, verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein rechtwinklig gebogenes Kugelrohr geht; das freie Ende des Kugelrohrs verbindet man mittelst Gummischlauch mit einem zweiten gebogenen Glasrohr und lässt dessen verticalen Schenkel in in einem Kölbchen befindliche $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure tauchen. Durch Einwirkung des Aetznatrons auf das Zink und das Eisen entwickelt sich langsam Wasserstoff, welcher die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reducirt; man lässt die Entwicklung 12—24 Stunden in der Kälte gehen, destillirt alsdann das freie Ammoniak ab, lässt es von der vorgelegten Schwefelsäure absorbiren und titrirt nach beendiger Destillation und dem Erkalten des Kölbchen-Inhaltes die unverbrauchte Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ Normal-Natron. Die gefundene Salpetersäure berechnet man auf salpetersaures Kali (vgl. auch S. 318—330).

Dr. Culp, Chemiker in Dellbrück a. Rhein, bestimmt die Salpetersäure durch Titration mit einer wässrigen Lösung von reinem Indigotin, deren Wirkungswerth er durch eine Lösung von 1,6 g chemisch reinem Kalisalpeter in 1 l Wasser festgesetzt hat. Die Concentration der Indigolösung soll so sein, dass 2—2,5 ccm Lösung 0,016 g KNO_3 entsprechen. Dr. Culp lässt zu der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Kochsalzlösung so lange von der Indigolösung zufließen, bis die blaue Farbe nicht mehr verschwindet, und empfiehlt, so viel Abfallsalz zur Titration zu verwenden, dass ca. 2—3 ccm Indigolösung gebraucht werden, da bei grösseren Mengen der Uebergang aus dem Gelb in Tiefblau an Schärfe verliert. Man wird demnach zweckmässig 100 g Salz in oben angegebener Weise extrahiren, den wässrigen Extract auf 500 ccm bringen und davon 20 ccm nach dem

Fig. 66.



¹⁾ Vergl. Fresenius, Quant. Anal. Bd. I, S. 526.

Versetzen mit ca. 30 ccm 50 procentiger Schwefelsäure zur Titration verwenden. Dieselbe muss rasch ausgeführt werden. — Eine etwaige Zersetzung der Indigolösung erkennt man daran, dass die tiefblaue Farbe derselben in Grünlichblau übergeht. Die Methode liefert befriedigende Resultate und ist, wo es auf den höchsten Grad von Genauigkeit nicht ankommt, wegen ihrer raschen Ausführbarkeit wohl zu empfehlen.

Eine weitere oft empfohlene, in der Praxis jedoch weniger angewendete Methode ist die von Schlösing mit ihren verschiedenen Modificationen. Sie beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd. Dasselbe wird entweder durch Luft bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure zurückübergeführt und die letztere titrimetrisch bestimmt (Schlösing)¹⁾, oder es wird dem Volumen nach gemessen (Schulze)²⁾ oder endlich durch Chromsäure-Lösung absorbirt und gewogen (Böhmer)³⁾.

Das Lunge'sche Nitrometer ist zur Erlangung von genauen Resultaten wegen der beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure sich entwickelnden Salzsäuredämpfe nicht empfehlenswerth.

2. Zur Gesamt-Kalibestimmung dampft man das klare Filtrat von 2 g Abfallsalz mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne und reducirt das meist unreine Kaliumplatinchlorid nach der unter „Kalisulfat“ angegebenen Weise mit ameisensaurem Natron.

3. Von dem gefundenen Gesamt-Kali subtrahirt man die dem gefundenen salpetersauren Kali äquivalente Menge und berechnet den Rest auf Chlorkalium.

Precht⁴⁾ empfiehlt zur Bestimmung geringer Mengen von Kali (bis zu 2 Proc.) neben viel Natron, und dieser Fall liegt hier vor, eine Lösung von 10—100 g des Salzes mit Natriumplatinchloridlösung von bekanntem Gehalt einzudampfen, wodurch das Kali gefällt wird; aus dem Verdampfrückstand wird das überschüssig zugesetzte Natriumplatinchlorid durch absoluten Alkohol ausgewaschen und im Filtrat das Platin durch Reduction abgeschieden, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Differenz des so gefundenen und des in der angewandten Natriumplatinchloridlösung enthaltenen Platins ist die durch die Kalisalze als Kaliumplatinchlorid gefällte Menge Platin, aus welcher man den Kaligehalt des Kochsalzes berechnet.

D. Kalisalpeter.

Die Prüfung des fertigen Kalisalpeters erstreckt sich fast ausschliesslich auf die Festsetzung des Chlornatriumgehaltes. Gewöhnlich wird

¹⁾ Z. anal. Ch. Bd. 1, S. 38.

²⁾ Dasselbst 9, 401.

³⁾ Dasselbst 22, 20.

⁴⁾ Dasselbst 18, 521.

seitens des Fabrikanten ein Maximalgehalt an Chlornatrium garantiert (z. B. 1/10000, d. h. 10 000 Th. Salpeter enthalten 2 Th. Na Cl = 0,01 Proc.). Man bringt 3–5 g Salpeter in ein Probirglas, löst in destillirtem Wasser unter Erwärmen auf und fügt einige Tropfen Silbernitrat zu. Bei einiger Uebung erkennt man an der entstehenden schwachen Trübung mit ziemlicher Sicherheit, ob der Salpeter die gewünschte Reinheit besitzt. Die Prüfung nimmt man mit einer dem Waschkasten entnommenen Probe vor, vor dem Trocknen des Salpeters also, damit man das Waschen eventuell weiter fortsetzen kann. Ist man genöthigt, das Chlornatrium quantitativ zu bestimmen, so wägt man auf einer kleinen Handwage 10 g Salpeter ab, löst sie in ca. 50 ccm heissen Wassers und titirt nach dem Erkalten mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung. Zur Erlangung eines absolut genauen Resultates schlägt man den gewichtsanalytischen Weg ein und verwendet dazu 200 bis 300 g Salpeter.

Durch das systematische Laugen des Rohsalpeters und das Waschen des raffinirten Salpeters mit Wasser bis fast zum Verschwinden der Chlorreaction ist man sicher, dass von den leicht löslichen Magnesiasalzen und von salpetersaurem Natron der Kalisalpeter frei ist, oder wenigstens davon nur minimale, bei der Weiterverarbeitung des Salpeters zu Schiesspulver etc. unschädliche Mengen enthält. Eine Prüfung auf diese Verunreinigungen ist demnach meist überflüssig. Will man sicher gehen, so bedient man sich zur Prüfung auf salpetersaures Natron der Methode von Nöllner¹⁾. Man laugt eine grössere Menge Kalisalpeter mit wenig kaltem Wasser aus, dampft die so an salpetersaurem Natron angereicherte Lauge zur Krystallisation, filtrirt das ausgeschiedene Salpetermehl ab und wäscht es mit wenig Wasser nach. Das mit der filtrirten Mutterlauge vereinigte Waschwasser dampft man abermals zur Krystallisation, filtrirt, wäscht aus und wiederholt dies so oft, bis man eine an Natronsalpeter relativ reiche Flüssigkeit erhält, die man krystallisiren lässt. Die Krystalle lassen, wenn der Kalisalpeter salpetersaures Natron enthielt, unter dem Mikroskop deutlich rhomboëdrische Formen erkennen.

Zur Prüfung auf Magnesia versetzt man eine wässrige Lösung von ca. 100 g Salpeter mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron und lässt mehrere Tage stehen. Es darf sich erst am zweiten Tage ein geringer Niederschlag abscheiden.

Die Prüfung auf in Wasser unlösliche Substanzen nimmt man in der Weise vor, dass man eine grössere Menge Salpeter, etwa 500 g, in heissem Wasser löst und die Lösung in einem grossen Becherglas mehrere Tage an einem warmen vor Staub geschützten Orte stehen lässt. Etwaige Unreinigkeiten setzen sich zu Boden; organische Substanzen, von

¹⁾ Dingl. 186, 333.

dem beim Raffiniren verwendeten Leim herrührend, geben sich durch eine an der Oberfläche der Lösung sich bildende graufarbene Haut zu erkennen.

Die Feuchtigkeit bestimmt man durch Trocknen von 10 g Salpeter bei 130—150°.

Handelt es sich um eine genaue quantitative Analyse, so verfährt man nach Fresenius, Quant. Anal. Bd. II § 226.

E. Empirische Salpeterproben.

Die sogenannten empirischen Salpeterproben zur Prüfung des Rohsalpeters sind wegen der nur annähernd richtigen Resultate, welche sie liefern, fast nicht mehr, in den deutschen Fabriken wenigstens, in Anwendung. Es sei daher nur kurz das Princip der verschiedenen Methoden angedeutet; eine ausführlichere Beschreibung derselben s. Bolley, Cap. „salpetersaures Kali“.

Nach Riffault wird der zu untersuchende Salpeter mit einer gesättigten Lösung von reinem salpetersauren Kali gewaschen, wodurch die Verunreinigungen, wie Natronsalpeter und Chlornatrium, in Lösung gehen und reines salpetersaures Kali zurückbleibt, welches nach dem Abpressen und Trocknen gewogen wird.

Nach der Methode von Anthon, welche hauptsächlich nur zur Prüfung auf salpetersaures Natron dient, wird das specifische Gewicht der Lösung bestimmt, welche man sich durch Schütteln des zu untersuchenden Salpeters mit der halben Menge Wasser herstellt. Je mehr salpetersaures Natron der Salpeter enthielt, um so höher ist das specifische Gewicht der erhaltenen Lösung. In einer von Anthon aufgestellten Tabelle findet man die den specifischen Gewichten entsprechenden Procente an salpetersaurem Natron.

Die Methode von Huss beruht auf der Ausscheidung von Salpeterkrystallen aus einer Lösung von 40 Th. des zur Untersuchung vorliegenden Salpeters in 100 Th. Wasser, wenn die erwärmte Lösung sich abkühlt. Je höher der Gehalt an salpetersaurem Kali war, bei um so höherer Temperatur beginnt die Krystallisation. Nach einer Tabelle wird aus der beobachteten Temperatur, bei der die erste Ausscheidung von salpetersaurem Kali begann, der Gehalt festgestellt.

Die Schwarz'sche Prüfung gründet sich auf die Thatsache, dass der Bruch von geschmolzenem Salpeter nach dem Erkalten um so grobstrahliger ist, je reiner er ist. Zusätze bis zu 2½ Proc. Chlornatrium nehmen ihm das strahlige Gefüge beinahe ganz.

Explosivstoffe.

Von

Oscar Guttman,

technischer Aufsichtsrath der National Explosives Company Lim. (London).

Prüfung der Rohstoffe.

1. Salpeter. a) Kalisalpeter. Guter Salpeter darf auf Zusatz einiger Tropfen reiner Salpetersäure und salpetersauren Silbers höchstens ein ganz schwaches Opalisiren zeigen. Er kommt gewöhnlich mit $\frac{1}{10\ 000}$ Reinheit in den Handel. In Frankreich¹⁾ begnügt man sich mit $\frac{1}{3000}$; man bereitet eine Lösung von 0,96 g salpetersaurem Silber in 100 ccm Wasser, von welcher 1 ccm 0,0033 g Chlornatrium entspricht, und versetzt damit eine lauwarme Salpeterlösung, wobei keine Trübung erfolgen darf, diese jedoch durch einige Tropfen Chlornatriumlösung erscheinen soll. Reiner Salpeter muss sich ferner in lauem Wasser vollkommen klar lösen und darf weder auf Chlorbarium, noch auf oxalsaures Ammon reagiren. Einen Gehalt an salpetersaurem Natron erkennt man an der gelb umsäumten Flamme unter dem Löthrohre, oder indem man den Salpeter mit Alkohol übergiesst und anzündet. Auch durch 24stündige Aussetzung gleicher Mengen des zu untersuchenden und eines Normalsalpeters neben einem Schälchen Wasser unter der Glasglocke erkennt man an der ungleich grösseren Gewichtszunahme den Gehalt an Natronsalpeter.

b) Natronsalpeter. Derselbe soll gleichfalls vollkommen rein sein, also dieselben Proben bestehen, wie Kalisalpeter. Grosser Chlorgehalt in Salpeter ist gefährlich wegen möglicher Bildung von Chlorstickstoff²⁾, aber selbst ein geringer Antheil macht das Pulver durch Bildung von Chlorcalcium empfindlicher gegen Feuchtigkeit³⁾. Für die Erzeugung von Salpetersäure zur Dynamitfabrikation werden höchstens 0,75 Proc. Chlornatrium geduldet. Man wiegt 10 g eines Durchschnittsmusters, löst in Wasser, fügt einige Tropfen Kaliumchromat hinzu und titrirt mit Silberlösung

1) Désortiaux, la poudre, les corps explosifs et la pyrotechnie.

2) Guttman in Dingl. J.

3) Cronquist, Sonderbruck.

(1 g im Liter), wovon dann 1 ccm entspricht 0,005414 g Chlornatrium. Der Gehalt an reinem Salpeter wird mit dem Lunge'schen Gasvolumeter bestimmt. Die Menge des zur Bildung von Salpetersäure verfügbaren Salpeters wird gefunden, indem man von der im Gasvolumeter erhaltenen Menge a für jedes Atom Chlornatrium ein Atom Salpeter abzieht, also

$$a - \left(\frac{b \times 85}{58,5} \right) = a - (b \times 1,453).$$

c) Ammoniaksalpeter. Derselbe reagirt immer sauer und wird wie die anderen Salpeter geprüft; er ist noch hygroskopischer als Natronsalpeter.

d) Barium- und andere Nitrate kommen selten vor. Barytsalpeter ist sehr feuchtebeständig und giebt grüne Färbung der Löthrohrflamme.

2. Schwefel. Gewöhnlich geläuterter Stangenschwefel; die meist verunreinigten Schwefelblumen kommen nur in Pulvernachahmungen vor. Fein gepulvert und mit Wasser gekocht, darf der Auszug Lackmuspapier nicht röthen. Beim Verbrennen im Tiegel darf kein Rückstand bleiben. Eine Verunreinigung durch Arsen wird gefunden, indem man den feingepulverten Schwefel längere Zeit mit Schwefelsäure kocht, absitzen lässt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, wonach auf salpetersaures Silber kein gelber Niederschlag von Arsensilber entstehen darf. Oder man behandelt den Schwefel mit Ammoniak und dann mit Salzsäure, wonach kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen sich bilden soll. Oder man mischt den Schwefel mit der vierfachen Menge von Salpeter, schmilzt in einem Tiegel, nimmt mit Wasser auf, setzt Schwefelsäure zu, verdampft das Wasser, fügt Alkohol hinzu und legt einen Zinkstreifen ein, auf welchem dann kein Arsenspiegel sich bilden darf¹⁾.

3. Kohle. Die Untersuchung derselben beschränkt sich meist auf die physikalischen Eigenschaften. Rothkohle sowie die Kohle aus Roggenstroh löst sich fast vollständig in kochender Kali- oder Natronlauge, um so weniger, je höher die Verkohlungs-temperatur war. Schwarzkohle soll innen und aussen gleichförmig gebrannt sein, rein klingen, gleichförmigen Bruch mit Holzstructur und Quersprünge zeigen.

4. Salpetersäure. Die zur Herstellung von Nitroglycerin, Schiessbaumwolle u. s. w. zu verwendende Salpetersäure muss ein spezifisches Gewicht von mindestens 1,50 (92,6 Proc. Monohydrat) haben, frei von Chlor sein und so wenig als möglich Untersalpetersäure (zwischen 0,5 und 3 Proc.) enthalten; da letztere stets vorhanden ist, so prüft man nur quantitativ. Man titrirt mit $\frac{1}{10}$ Normalsodalösung und Phenolphthaleïn als Indicator auf Gesamttacidity. Der Gehalt an Untersalpetersäure wird bestimmt, indem man in einen Kolben etwas Wasser vorlegt, die unge-

¹⁾ Vergl. auch S. 222.

fähre Menge von $\frac{1}{10}$ Normalchamäleonlösung hinzufügt, aus einer nahe über dem Flüssigkeitsspiegel gehaltenen Pipette 1 ccm Säure Tropfen für Tropfen unter Umschütteln einfließen lässt, und dann mit Chamäleonlösung aus einer Bürette zu Ende titirt. 1 Theil $N_2 O_4$ entspricht 0,6847 Theilen HNO_3 , welche von der Gesamtcacidität abzuziehen sind. Verfälschungen des specifischen Gewichtes durch Schwefelsäure (Prüfung mit Chlorbarium) oder Nitate sind natürlich nicht angenommen. Die Salpetersäure für die Erzeugung von Collodiumwolle, Nitrobenzol u. s. w. kann je nach dem Erzeugungsverfahren von geringerem specifischen Gewichte, muss jedoch gleichfalls rein sein.

5. Schwefelsäure. Diese muss mindestens 1,842 spec. Gew. zeigen, soll bis zu 97 Proc. Monohydrat enthalten, je mehr, desto besser für das Ergebniss. Da sie gewöhnlich rein, höchstens mit Spuren von Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen oder Zink geliefert wird, so ist eine andere Untersuchung ausser der Titrirung mit $\frac{1}{10}$ Normalsoda und Phenolphthalein nur dann erforderlich, wenn man eine absichtliche Fälschung vermuthet.

6. Glycerin. Dasselbe muss klar und durchsichtig, möglichst licht gefärbt sein, darf, auf der Hand verrieben, keinen Geruch von Butter- oder sonstigen Fettsäuren zeigen, soll rein süss schmecken (mineralische Bestandtheile machen sich sofort bemerkbar, Geschmack nach gebranntem Zucker ist ohne Bedeutung), chlor-, kalk- und schwefelsäurefrei sein. (Prüfung einer Lösung mit salpetersaurem Silber, bezw. oxalsaurem Ammon und Chlorbarium.) Man prüft quantitativ durch Abdampfen von 25 g in einer Platinschale über einen Gasbrenner (vorsichtig erwärmen wegen Verspritzen; leichtes Blasen über die Oberfläche mit einem zugespitzten Glasrohre beschleunigt) und schliessliches Eindampfen zur Trockne im Vacuum. Der Rückstand ergibt den Gehalt an organischen und unorganischen Bestandtheilen zusammen; man glüht sodann und erhält durch den Unterschied die beiden Bestandtheile getrennt. Weiter wird die Untersuchung gewöhnlich nicht getrieben, da man jetzt schon ein Unbedeutendes an fremden Bestandtheilen bedingt.

7. Baumwolle. Dieselbe darf weder Sand, Nägel u. dgl., keine unzerfaserten oder gefärbten Fäden enthalten, soll möglichst vollkommen gekrempelt sein, nicht zu lange und nicht zu kurze Fasern haben, rein weiss, höchstens mit einem Stich in's Gelbliche sein und kein Fett oder andere fremde Körper, auch keine Soda von der Waschung enthalten. Auf Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung darf keine Rothfärbung (Sodagehalt) erfolgen; in Wasser gegeben und mit einem Glasstabe vertheilt, soll sie untersinken, wenn vollkommen entfettet. Die deutsche Militärverwaltung verlangt¹⁾, dass sie binnen 2 Minuten im Wasser

¹⁾ A. Hertzog, Centralblatt f. d. Textil-Industrie 1890.

untersinke, beim Nitriren keinen Brei erzeuge, höchstens 0,9 Proc. Fett in Aether erweise, und nur geringste Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia. Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeige.

8. Von sonstigen Rohstoffen, wie **Cellulose, Benzol, Carbonsäure, Mehl, Stärke, chloresures Kali** u. s. w., wird einerseits in Folge der vereinzelt Anwendung, andererseits wegen der grossen Verschiedenheit im Vorkommen vorläufig noch keine besondere Reinheitsprobe verlangt; man stellt sich meist selbst, je nach seinen Zwecken, besondere Bedingungen auf.

Prüfung der Explosivstoffe.

Man untersucht zuerst nach dem äusseren Ansehen, der Form, der Härte (Plasticität), unter Umständen mit der Loupe und dem Mikroskop, welcher Gattung der zu prüfende Explosivstoff angehört. Ist ein geringer Zusatz von Nitroglycerin oder Nitrobenzol zu vermuthen, so übergiesse man eine kleine Menge auf einem Filter wiederholt mit Aether und verdunste letzteren aus dem Auszuge, wonach die Erkennung leicht ist.

A. Schiesspulver und seine Verwandten.

Specificisches Gewicht, Korngrösse und Staubgehalt werden nach gewöhnlichen Methoden bestimmt; zu ersterem bedient man sich jetzt meist des Bianchi'schen Dichtigkeitsmessers, für prismatisches Pulver auch der Bodchen Quecksilberwage. Die eigentliche Prüfung wird stets nur auf trockenes Pulver bezogen; man trocknet durch Aussetzen im Exsiccator oder durch einen auf 60° erwärmten trockenen Luftstrom (nicht höher, weil sonst der Schwefel zum Theile verflüchtigt).

Für nicht zu genaue Untersuchungen kann man, besonders bei Schiess- oder Sprengpulver, sämtliche Bestandtheile auf einmal bestimmen. Man behandelt das Pulver mit reinem Schwefelkohlenstoff in einem stetigen Extractionsapparate (der Szombathy-Soxhlet'sche ist vorzuziehen) und dampft den Auszug auf dem Wasserbade, schliesslich im erwärmten trockenen Luftstrom ab, wobei der Schwefel zurückbleibt. Den Rückstand vom Auszuge befreit man in einem Trockenschranke bei 70 bis 80° vom Schwefelkohlenstoffe und giebt ihn auf ein gewogenes Filter. Durch wiederholtes Aufgiessen kleiner Mengen von kochendem Wasser löst man den Salpeter, während der Rückstand nach vollkommener Trocknung die Kohle und sonstige unlösliche Bestandtheile (Sand, Graphit, Metallstaub) ergibt; die Salpeterlösung wird vorsichtig eingedampft und auf etwa 280° erhitzt (über 350° entsteht theilweise Zersetzung, oft auch Verpuffung).

Zu genauen Untersuchungen bestimmt man jeden Bestandtheil für sich. Der Salpeter wird durch Auslaugen mit kochendem Wasser, all-

mähliches Abdampfen der Lösung in einer Platinschale und Erhitzung auf 280° bestimmt. Kleine Kohlenpartikelchen kriechen stets durch das Filter und färben den Salpeter mehr oder weniger braun. Zur Bestimmung des Schwefels mischt man nach Gay-Lussac 5 g Schiesspulver mit ebensoviel kohlensaurem Kali und fügt 5 g Salpeter und 20 g Chlornatrium hinzu, behandelt das Ganze innig im Mörser, erhitzt allmählich in einem Platintiegel, bis die Masse weiss wird, nimmt sie mit Wasser auf-säuert mit Salzsäure an und titirt mit Chlorbarium, bis keine Trübung mehr erfolgt; 152,63 krystallisirtes Chlorbarium entsprechen 20 Schwefel. Zur Bestimmung der Kohle giebt man nach Bromeis das vom Salpeter befreite und trockene Gemisch von Schwefel und Kohle auf ein Filter, steckt den Trichter mit einem gut schliessenden Korkpfropfen in einen Kolben, übergiesst mit auf 120 bis 140° erwärmtem Photogen, bedeckt mit einer Glasplatte, lässt nach 5 Minuten durch Lüften des Pfropfens die Schwefellösung in den Kolben laufen und wiederholt dies mehrfach. Das Filter wird zwischen Löschpapier gepresst und bei 100° getrocknet, bis aller Geruch von Photogen verflüchtigt ist, worauf man die Kohle durch Wägung, den Schwefel aus dem Unterschiede bestimmt.

Will man die Kohle als Kohlensäure bestimmen, so muss eine organische Elementaranalyse durchgeführt werden, worüber Näheres bei Fresenius und a. a. O.

Sind im wässerigen Auszuge fremde Bestandtheile zu vermuthen, so verdampft man einen Theil der Flüssigkeit und schmilzt den Rückstand auf Platinblech. Verpuffung deutet auf eine organische Substanz; man prüft auf Zucker durch Erhitzen der Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure (im Salzbad 1 Stunde lang) und Erwärmung mit Fehling'scher Lösung; Gerbstoff weist man durch den schwarzblauen Niederschlag mit Eisensalzen, Ferrocyankalium durch die Bildung von Berlinerblau bei Zusatz von Eisenchlorid nach. Chlorsaures Kali erkennt man auf dem Platinbleche an dem schäumenden, Barytsalpeter an dem schwierigen Schmelzen und der grünen Flamme. In Theilen des Auszuges prüft man auf Kalisalpeter mit Platinchlorid (Ammoniaksalpeter giebt dieselbe Reaction), auf Barytsalpeter mit Schwefelsäure, auf chlorsaures Kali durch Eindampfen und Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure (grüngelbe Dämpfe), auf Pikrate durch den bitteren Geschmack und die lebhafte Gelbfärbung von eingehängter Seide oder Wolle (ohne Beize), sowie (bei Kaliumpikrat) durch Bildung von rothem, isopurpursaurem Kali bei Zusatz von Cyankalium. Bei Gegenwart von Natronsalpeter prüfe man auch auf kohlen-saures und schwefelsaures Natron, welche bei Substanzen zur Verminderung der Feuchteempfindlichkeit des Natronsalpeters derartigen Pulvermischungen zugesetzt sein können.

Im Rückstande lassen sich fremde Körper, wie Holzmehl, Lohe, Stein-

kohle, leicht durch das Mikroskop erkennen. Einen Theil des Rückstandes verbrennt man auf Platinblech, wobei Holzkohle und Russ leichter als mineralische Kohle, Nitrocellulose besonders rasch verbrennt. Harz ist durch Ausziehen mit warmem Alkohol oder Kochen mit Sodalösung und nachheriges Fällen mit Salzsäure zu finden. Mineralische und vegetabilische Kohle lassen sich durch Schlämmen trennen.

Ein regelrechter Gang für die quantitative Untersuchung der Verwandten des Schiesspulvers ist zur Zeit nicht bekannt, viele der in denselben vorkommenden Stoffe wird man überhaupt nur annähernd bestimmen können. Kennt man im Voraus die Zusammensetzung, wie dies bei amtlichen Untersuchungen meist der Fall ist, so wird es nicht schwer sein, sich für den besonderen Fall den Gang der Prüfung selbst zu bestimmen.

B. Feste Nitrokörper und ihre Verwandten.

Gegenwärtig kommen in der Praxis vor: Schiessbaumwolle, Collodiumwolle, Holz- und Stroh-Nitrocellulose, vereinzelt auch Nitromannit u. dgl. Dieselben enthalten meist Neutralisationsmittel, oft grosse Mengen von Salpeter und wechselnde Mengen von verschiedenen nebensächlichen Zusätzen.

Nach Prüfung der äusseren Eigenschaften, des specifischen Gewichtes (wie bei Pulver) etc. mache man sich vor Allem einen Auszug mit warmem Wasser und dampfe einen Theil ab, wonach man durch Verpuffung auf Platinblech prüft, ob überhaupt ein anderer explosiver Körper beigemischt ist. Die qualitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erfolgt sodann auf den beim Schiesspulver angegebenen Wegen.

Den ausgezogenen Sprengstoff trocknet man und prüft ihn unter der Loupe, wenn nöthig, unter dem Mikroskop. Die verschiedenen Arten von Nitrokörpern lassen sich hierbei leicht unterscheiden. Ist vorwiegend nitrirte Cellulose vorhanden, so macht man einen Auszug mit Aetheralkohol und dunstet ihn ab, wobei etwa vorhandene Mono- und Binitrocellulose sich zeigt. Eine neuerliche Prüfung des verbliebenen Explosivstoffes unter der Loupe zeigt dann, ob noch Trinitrocellulose vorhanden ist, und von welcher Natur.

Für die quantitative Untersuchung verfährt man am besten wie folgt¹⁾:

Man bereitet sich durch sorgfältige Zerkleinerung und Abmischung, wenn nöthig, indem man durch ein feines Metallsieb gehen lässt, ein gleichförmiges Muster von etwa 100 g, lässt es bei 40°, zuletzt im Exsiccator vollständig trocknen, und bewahrt es entweder unter diesem oder in einem

¹⁾ Die methodischen Vorgänge für die Untersuchung von Nitropräparaten sind fast ausschliesslich Herrn Major Philipp Hess vom k. k. österr.-ungar. Militär-Comité zu verdanken.

entsprechenden Gefässe auf. Den so ermittelten Feuchtigkeitsgehalt merkt man besonders an, da auch hier auf Trockengewicht gerechnet wird. Einen Theil (man arbeitet gewöhnlich mit 5 g) übergiesst man in einem Glaskölbchen mit Aetheralkohol (2 Th. wasserfreien Aether auf 1 Th. wasserfreien Alkohol), verschliesst mit einem Korke, lässt unter häufigem Schütteln lösen, filtrirt wiederholt, bis es klar abläuft, wäscht das Filter wiederholt mit Aetheralkohol aus, trocknet in einem trockenen Luftstrome bei 40° und bestimmt aus dem Gewichtsunterschiede die Mono- und Binitrocellulose. Der Rückstand wird in einem Kölbchen wiederholt mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelnatriumlösung gekocht, auf einem gewogenen Leinenfilter mit Wasser gewaschen, bis der Ablauf Bleizuckerpapier nicht mehr bräunt, mit etwas verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser von den Resten der Salzsäure befreit und bei 40° im trockenen Luftstrome getrocknet; oder man löst den getrockneten Rückstand (von der Behandlung mit Aetheralkohol) in Essigäther, filtrirt und trocknet wie vorher. Der gewogene Rückstand wird eingeäschert, und man hat sodann durch Berechnung der Unterschiede Trinitrocellulose, nicht nitrirte Cellulose und Unlösliches (Sand u. dgl.). Ist Salpeter oder dgl. vorhanden, so muss der zu untersuchende Körper vorher auf einem gewogenen Filter wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt und dann getrocknet worden sein.

Eine zweite Probe behandelt man mit verdünnter Salzsäure, trocknet, und bestimmt aus dem Unterschiede den Gehalt an kohlen saurem Kalk.

Eine dritte Probe übergiesst man in einer Platinschale mit reinem geschmolzenen Paraffin und äschert ein, um die Gesamttasche zu finden.

An einer vierten Probe bestimmt man den gesammten Stickstoffgehalt und an einer fünften, vorher mit heissem Wasser von Salpeter u. dgl., dann durch Salzsäure und wiederholte Auswaschung mit Wasser von kohlen saurem Kalk befreiten Probe den reinen Stickstoffgehalt der Nitrocellulose, beides mittelst des Lunge'schen Gasvolumeters. Die Handhabung desselben wird als bekannt vorausgesetzt¹⁾, es ist jedoch zu beachten, dass die zweite und etwaige dritte Nachspülung mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen ist.

Mit einer sechsten Probe bestimmt man in der später beschriebenen Weise die chemische Stabilität und mit einer siebenten im Oelbade die Explosions-Temperatur.

Es sei hier noch erwähnt, dass man beim Trocknen der Patronen von Schiessbaumwolle u. dgl. sehr vorsichtig sein soll, um ein Aufblättern und Anschwellen zu vermeiden. Man lässt sie am besten einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und trocknet dann im Luftbade bei 40°.

¹⁾ Siehe S. 92.

C. Flüssige Nitrokörper und ihre Verwandten.

Im flüssigen Zustande kommen Nitrokörper nur äusserst selten in Verkehr; meist sind sie mit Saugstoffen verschiedener Art zu plastischen Stoffen abgemischt. An flüssigen Nitrokörpern werden hierbei hauptsächlich Nitroglycerin und Nitrobenzol verwendet, andere, wie Nitromelasse u. dgl. sind vorläufig noch Versuch; von Saugstoffen einerseits die passiven, wie Kieselguhr, Bergkreide, kohlensaure Magnesia, Schwespath (als Zusatz) etc., andererseits die activen, wie Holzmehl, Holzmoder, Holz- und mineralische Kohle, Mehl, Zucker, Salpeter aller Art und häufig eine Menge der verschiedensten Zusätze, schliesslich Colloidiumwolle, Schiessbaumwolle, Pikrinsalze, Kampher, Ocker, Schwefel, Harz u. dgl.

Zur qualitativen Prüfung macht man einen Auszug mit Aetheralkohol bei gelatinösen und einen solchen bloss mit Aether, wenn es ein gewöhnliches Dynamit ist (man umfasst mit dem Namen Dynamite in der Regel diese Gattung von Nitropräparaten). Im ersteren Falle fällt man vorerst mittelst Chloroform die Mono- und Binitrocellulose und entfernt sie durch Abscheidung. Sie löst sich beim Kochen mit Schwefelnatriumlösung und giebt, wie alle Nitrokörper, beim Kochen in einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Eisenvitriol die Stickoxyd-Reaction.

Den Auszug dunstet man in beiden Fällen auf dem Wasserbade (30 bis 40°) ab; Nitrobenzol und Kampher werden sich sofort durch ihren Geruch verrathen. Nimmt man (bei Abwesenheit von Nitrobenzol, was die Regel ist, da Nitroglycerin und Nitrobenzol gemischt bisher nicht vorkommen) einen Tropfen des Oeles mit Fliesspapier auf und detonirt auf dem Amboss, und scheidet sich Schwefel aus, wenn man das Oel in Alkohol löst und mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium versetzt, so beweist beides das Vorhandensein von Nitroglycerin. Nach dem Abdunsten des Auszuges erkennt man enthaltenen Schwefel mit freiem Auge; schüttelt man den Auszug mit kaltem Alkohol, so scheidet sich das Paraffin aus; Harz ist durch Kochen mit Sodalösung zu verseifen und aus der Seifenlösung durch Salzsäure zu fällen.

Aus dem Rückstande kann man mit der Loupe etwaige Trinitrocellulose auslesen und durch Verbrennung sowie durch Schlagen auf dem Amboss bestimmen. Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure löst kohlensauren Kalk u. dgl. Untersucht man ihn schliesslich unter dem Mikroskop, so kann man die Holz- und Kohlenbestandtheile leicht unterscheiden.

Das specifische Gewicht solcher gewöhnlich in Papierhülsen vorkommender Explosivstoffe bestimmt man volumetrisch. Man bestimmt ferner die äusseren Eigenschaften, die Entmischbarkeit in einer Rüttelvorrichtung, das Ausschwitzen (bei Nitroglycerin) durch mehrtägige Aussetzung

bei 40⁰, den Explosionspunkt im Trauzl'schen oder Bein'schen Apparate¹⁾, die Explodirbarkeit durch Schlag mittelst eines Fallgewichtes etc.

In der quantitativen Untersuchung bestimmt man über Chlorcalcium die Feuchtigkeit, löst in einem Kölbchen mit Aether, filtrirt und wäscht den Rückstand wiederholt mit Aether, bis ein Tropfen, abgedunstet, keine Spur mehr lässt, dampft den Aether im Wasserbade bei 30 bis 40⁰ ab, lässt unter der Luftpumpenglocke über Chlorcalcium stehen, bis aller Geruch verschwunden ist, und wiegt. (Es ist nicht gerathen, mit einem Extractionsapparate zu arbeiten, da das Nitroglycerin dabei theilweise verdunstet, und die Operation oft länger als einen Tag dauert.) Hat man mit einem gelatinirten Producte zu thun, so löst man mit Aetheralkohol in einem Kölbchen auf, fällt die Mono- und Binitrocellulose mittelst Chloroform, filtrirt und wiegt das Filter, sowie den wie vorhin abgedunsteten Rückstand. Man bestimmt so die Nitrokörper (Nitroglycerin, Nitrobenzol, Collodiumwolle), wenn sie die alleinigen in Aether oder Alkohol löslichen Körper sind. Enthält der Auszug noch Schwefel, Harz oder Paraffin, so erwärmt man mit Sodalösung, um das Harz zu verseifen, scheidet und wäscht, setzt dem verbliebenen Auszuge Alkohol zu, welcher das Nitroglycerin löst, scheidet wieder, erwärmt das rückständige Gemenge von Paraffin und Schwefel mit Schwefelammonlösung und hebt nach dem Erkalten die Paraffinschicht ab. Aus den Gewichtsunterschieden ergeben sich die Mengen der Bestandtheile. Kampher wird aus dem abgedunsteten Aetheralkoholauszuge durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff getrennt.

Den beim Ausziehen gebliebenen Rückstand trocknet und wiegt man und zieht ihn mit heissem Wasser aus. Ist sodann nur noch ein mineralischer Saugstoff vorhanden, so trocknet und wiegt man abermals und glüht endlich, um den Gehalt an organischen Bestandtheilen zu finden. Im wässrigen Auszuge wird sodann Soda (durch Ueberführung eines Theiles in Nitrat mittelst Salpetersäure, oder durch Fällung als Calciumcarbonat mittelst salpetersauren Kalks), ferner Salpeter (durch Umwandlung eines Theiles in Ammoniak mittelst nascirenden Wasserstoffes), weiters Pikrinsäure, chlorsaures Kali u. dgl. bestimmt. Chlorsaure Salze werden bestimmt, indem man zu einem Theile des Auszuges einige Tropfen Schwefelsäure und einen Zinkstreifen giebt, erwärmt, salpetersaures Silber zusetzt und das gefällte Chlorsilber bestimmt.

Ist Trinitrocellulose im Rückstande, so wird ein Theil mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium gekocht, oder mit Essigäther behandelt, der Rückstand filtrirt, gewaschen und getrocknet und der Gewichtsunterschied bestimmt.

¹⁾ Vergl. Dingl. J.

Rauchloses Pulver, sofern es hauptsächlich aus Schiesswolle besteht, wird wie unter B geprüft; enthält es auch Nitroglycerin, so prüft man es nach C. Andere rauchlose Pulver, z. B. solche mit Nitrostärke, chlorsaurem Kalium u. dgl. untersucht man nach den obigen Angaben mit entsprechenden Veränderungen.

D. Knallsätze.

Hauptsächlich angewendet ist das Knallquecksilber, jedoch selten allein, sondern mit Salpeter, Schwefel, chlorsaurem Kali oder Mehlpulver vermengt. Ist der Knallsatz in Zündhütchen eingeladen, so löse man denselben durch leichtes Drücken mit einer Flachzange vorsichtig von der Kupferhülse ab, wobei man zum Schutze des Körpers die rechte Hand, welche allein diese Arbeit besorgt, mit einem Handtuche mehrmals umwickelt, Zange und Zündhütchen mit dem Ende desselben mehrfach bedeckt und, die Oeffnung des Zündhütchens nach unten haltend, den losgelösten Knallsatz sofort fallen macht. Man bestimmt das Knallquecksilber durch Auflösen in Ammoniak bei 30 bis 35°. Die Bestandtheile des Rückstandes sind dann nach den beim Schiesspulver angegebenen Verfahren einzeln zu finden.

Die Trennung und Bestimmung des aus Antimon und chlorsaurem Kali bestehenden Knallsatzes erfolgt einfach durch Lösen des chlorsauren Kalis.

Die übrigen Knallsätze haben nur geringe industrielle Bedeutung.

Anhang: Das Celluloid.

Von

Dr. Böckmann.

Zur Herstellung des Celluloids¹⁾ wird Pyroxylin entweder unter Druck mit schmelzendem Kampher, oder mit einer alkoholischen Lösung von Kampher behandelt, oder man lässt auf das Pyroxylin eine Mischung von Kampher mit Aetheralkohol beziehentlich Methylalkohol einwirken. Letztere beide Methoden werden gegenwärtig vorzugsweise angewendet, das Aetheralkoholverfahren von der Celluloidfabrik von Magnus u. Comp. in Berlin, das Methylalkoholverfahren von der Celluloidfabrik zu Stains bei Paris. Die Fabrik zu Stains stellt unbestritten das beste Celluloid unseres Continentes her. Lebhaftere transparente Farben und angenehme Verarbeitung sind seine Vorzüge, welche den um $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ höheren Preis reichlich aufwiegen.

¹⁾ Vergl. Böckmann, „das Celluloid“, Wien 1880 und desselben Verf. Abhandlung in Dingl. 1881, 239, 62.

Das Celluloid wird gewöhnlich in Platten von etwa 30×75 cm oder in Form runder Stäbe von 1 m Länge verarbeitet. Es dient zur Herstellung von Celluloid- (Gummi-) Wäsche, von Schmuckwaaren, Kämmen, künstlichen Zahngebissen u. dgl. m.

1. Eigenschaften. Das rohe Celluloid besitzt Hornfarbe, gewöhnlich jedoch wird es im gefärbten Zustande (meist in Korallenimitation) verarbeitet. Ungefärbtes sowohl als gefärbtes Celluloid besitzt in nicht unbedeutendem Maasse die Eigenschaft, durchscheinend zu sein. Weder durch directes Erhitzen, noch durch Stoss, Schlag oder Reibung kann es explodiren. Wirkt eine concentrirte Wärmequelle, z. B. Lampenlicht, auf es ein, so entzündet sich dasselbe in einer Entfernung von etwa 20 cm von der oberen Cylinderöffnung, d. h. in demselben Abstand, in welchem auch Papier sich unter Entwicklung von Rauchwolken zu bräunen beginnt.

Bläst man die Flamme von brennendem Celluloid aus, so glimmt dasselbe weiter fort, indem der Kampher unter Entwicklung starker Rauchwolken abdestillirt, während das Pyroxylin eine unvollständige Selbstverbrennung auf Kosten des eigenen Sauerstoffgehaltes erleidet. Ein Theil des Kohlenstoffes des Pyroxylicins bleibt unverbrannt, in Form eines feinen gitterförmigen Kohlenskeletts zurück, welches jedoch theilweise verascht. Schlägt man von glimmendem Celluloid den glimmenden Theil ab, so markirt sich die Grenzlinie des letzteren durch eine scharf abgeschnittene Linie.

Durch Eintauchen in kochendes Wasser oder durch Erwärmen in mit Dampf geheizten Wärmeplatten wird Celluloid plastisch und lässt sich alsdann in jede beliebige Form bringen sowie mit anderen Celluloidplatten und mit eingelegten Metalltheilchen verbinden.

Durch Erwärmen mit Aether und auch (wiewohl nicht so vollständig) mit Methylalkohol wird der Kamphergehalt des Celluloids gelöst. In Aetheralkohol ist es, mit Ausnahme der zugesetzten Farbstoffe, völlig löslich. Ebenso löst es sich (unter Zersetzung) in concentrirter kochender Natronlauge und in warmer Salpetersäure, welche auf 1 Vol. concentrirte Säure nicht mehr als 1,5 Vol. Wasser enthält. Ferner wird es gelöst durch Kochen mit concentrirter Essigsäure am Rückflusskühler und durch mässig verdünnte warme Schwefelsäure; durch concentrirte warme Schwefelsäure wird es verkohlt.

Für die Verarbeitung und den Gebrauch des Celluloids (namentlich auch zu künstlichen Zahngebissen) ist seine Eigenschaft des „Wurfens“ unangenehm. Es bleiben nämlich die Celluloidplatten, wie sie aus den Kalandervalzen und den Pressen herauskommen, nicht vollkommen eben, sondern sie ziehen sich an den beiden Enden in die Höhe.

2. Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf Ermittlung des specifischen Gewichtes, des Aschengehaltes und des Gehaltes an Pyroxylin. Der Kampher wird aus der Differenz berechnet.

Das specifische Gewicht variirt nach Böckmann etwa zwischen 1,30 und 1,40, der Aschengehalt zwischen ca. 1 und 4 Proc.

Zur technischen Bestimmung des Pyroxylyns¹⁾ bringt Böckmann²⁾ das geraspelte Celluloid auf ein bei 100° getrocknetes Filter und wäscht es auf demselben mit erwärmtem Aether aus. Man giesst hierauf die abfiltrirte Aetherlösung nach abermaligem Erwärmen zweimal auf das Filter zurück und erneuert den Aether etwa 3 mal, so dass man im Ganzen ungefähr 12 mal auswäscht. Das abermals getrocknete Filter enthält das Pyroxylyn und die Aschenbestandtheile. Zieht man letztere ab, so ergibt sich der Gehalt an Pyroxylyn und aus der Differenz der Gehalt an Kampher.

Die Zusammensetzung des Celluloids von Stains (I) und eines Celluloids von London (II) fand Böckmann nach dieser Methode zu:

	I.	II.
Pyroxylyn	64,89	73,70
Kampher	32,86	22,79
Asche	2,25	3,51
	100,00	100,00

¹⁾ Eine wirklich genaue Bestimmung des Pyroxylyns im Celluloid existirt bis jetzt noch nicht. Auch die vorgeschlagene Bestimmung mittelst des Lunge'schen Nitrometers liefert in diesem Falle keine absolut zuverlässige Zahlen.

²⁾ In der citirten Abhandlung in Dingler's Journal.

Zündwaaren.

Von

Dr. Böckmann.

Die Fabrikation der Zündhölzer¹⁾ zerfällt im Wesentlichen in sechs verschiedene Operationen: die Herstellung des Holzdrahtes, das Einlegen, Schwefeln und Tunken, das Trocknen der getunkten Rahmen und das Ausnehmen der Hölzchen. Zum Hobeln des Holzdrahtes nimmt man am besten junges, zartes, nicht auf Sandboden gewachsenes, im Winter gefälltes²⁾, lufttrockenes Fichten-, Tannen- oder Föhrenholz. Der fertige gehobelte Holzdraht muss kurz vor dem Einlegen gedörst und sofort verarbeitet werden. Unterlässt man — wie es häufig geschieht — dieses vorherige Dörren, so löst sich nachträglich sehr leicht der Schwefel und das Köpfchen von dem Drahte ab oder beim Anzünden brennt nur die Zündmasse, ohne das Hölzchen zu entzünden. Die Hölzchen werden nun mittelst Einlegemaschinen in die Rahmen gelegt, letztere hierauf nochmals auf gusseisernen Platten vorgewärmt und dann in die geschmolzene Schwefel- (resp. Stearin- oder Paraffin-) Masse einen Moment eingetaucht und von dem Ueberschuss der geschmolzenen Flüssigkeit durch „Abschwingen“ oder durch eine Abstreichvorrichtung befreit. Der Unterschied zwischen geschwefelter, stearinirter und paraffinirter Waare besteht hauptsächlich darin, dass bei der ersteren, zu der meist härterer Holzdraht verwendet wird, zuerst nach Entzündung des Kopfes der Schwefel abbrennt, ehe das Holz zur Entzündung kommt, wodurch also ein langsames Feuer entsteht, während bei den beiden anderen das Stearin oder Paraffin fast gleichzeitig mit dem Holze und daher ein viel rascheres Feuer gebend brennen. Die sog. Salonhölzer werden in ein (beim Brennen der Hölzchen stark rauchendes und russendes) Gemisch von Stearin und Colophonium getaucht.

Nun folgt das (mit grösster Sorgfalt auszuführende) Tunken auf der Tunkplatte oder mittelst des Walzentunkapparates und das Trocknen der getunkten Rahmen mit nach abwärts hängenden Köpfen in den Trocken-

¹⁾ Vergl. Jettel's und Kellner's Zündwaaren-Fabrikation.

²⁾ Weil dieses am saftärmsten ist. Saftreiches Holz wäre zu hygroskopisch.

ständern oder Stellagen bei 25—30°. Das Ausnehmen der Hölzchen aus den Rahmen beendet die Reihe der Operationen.

Die Zündmasse-Mischung, in welche die Hölzer getunkt werden, besteht aus Phosphor, Sauerstoff abgebenden Metallverbindungen, aus eine schärfere Reibung hervorrufenden, die feine Vertheilung des Phosphors bezweckenden Körpern („Füllstoff“) und dem Bindemittel. Je nach dem Bindemittel unterscheidet man die Zündmassen in Gummi-, Dextrin- und Leimmassen, ausserdem hat man kalt und warm zu tunkende Zündmassen.

Gummi wendet man wegen seines hohen Preises und der vielen Verfälschungen nur noch selten als Bindemittel an. Er theilt mit Dextrin den Vortheil ein kaltes Tunken zu erlauben. In der Regel wendet man jetzt Leim an, welcher ein warmes Tunken bedingt. Die versilberten und lackirten Brillanthölzchen müssen Dextrinmasse als Bindemittel haben, welche allerdings das Trocknen etwas verlängert.

Als Sauerstoff abgebende Körper werden hauptsächlich verwendet: Bleisuperoxyd, salpetersaures Bleioxyd, mit Salpetersäure abgebrannte Mennige, Braunstein, chlorsaures Kali, saures chromsaures Kali und Kalisalpeter.

Unter den „Füllstoffen“ sind namentlich geschlämmte Kreide, Kieselerde, Glas und Bimsstein zu nennen.

Zur Bereitung der Zündmasse lässt man zunächst das Bindemittel in knapp der nöthigen Menge Wasser einige Stunden quellen und schmilzt es alsdann in dem mit Rührwerk versehenen und völlig abgeschlossenen Masse-Kochapparat. Alsdann trägt man den Phosphor und weiterhin der Reihe nach die übrigen Substanzen ein. Zuletzt giebt man venetianischen Terpentin zu. Derselbe wirkt firnissartig als Schutz gegen die Feuchtigkeit und benimmt der Masse fast vollständig den Phosphorgeruch.

Die nun hier folgende Prüfung der Rohmaterialien wird sich der Reihe nach befassen mit 1. Schwefel, Stearin, Paraffin und Wachs; 2. mit gewöhnlichem und rothem Phosphor; 3. mit den sauerstoffabgebenden Körpern; 4. mit den Füllstoffen und 5. mit den Bindemitteln.

A. Schwefel, Stearin, Paraffin und Wachs.

Die Prüfung des Schwefels wurde bereits S. 222 besprochen. Zu Sicherheitszündmassen soll man nur feinst pulverisirten Stangenschwefel oder sorgfältig gewaschene Schwefelblumen verwenden. Ein Gehalt der Schwefelblumen an schwefeliger Säure, welche an der Luft in Schwefelsäure übergeht, kann den Leim der Zündmasse zum Gerinnen bringen, wodurch letztere unbrauchbar wird.

Der zum Schwefeln der Hölzchen bestimmte geschmolzene Schwefel darf selbstverständlich nicht bis zu der Temperatur von ca. 160° erhitzt

werden, da bei solcher bekanntlich der Schwefel sich in eine zähe, fadenziehende Masse verwandelt.

Die eingehendere Prüfung von Stearin und Wachs siehe im 2. Bande dieses Werkes in der Abhandlung von Benedikt (S. 449 und S. 471); von Paraffin in diesem Bande im späteren Abschnitte „Beleuchtungs-Industrie“.

Das Stearin findet statt des Schwefels bei den sogen. Salonhölzchen Verwendung, wobei man ihm, um seine Sprödigkeit zu mindern, einen Zusatz von ca. 15 % weissem Wachs und ca. 1 % venetianischem Terpentin giebt. Zuweilen giebt man auch Colophonium als Zusatz. Man wendet die billigeren (und für diesen Zweck geradezu besseren) Stearinsorten an, welche man nicht selten auch mit bis zu 5 % Carnaubawachs zur Erzielung grösserer Härte versetzt.

Das Paraffin wird ebenfalls nur in seinen billigeren Sorten (Schuppenparaffin) angewendet.

Das Wachs wird hauptsächlich zur Erzeugung der bekannten Wachstreichhölzer und zwar in der Regel als Mischung von 1 Th. Wachs und 2 Th. Stearin oder (hartes, besseres) Paraffin verwendet. Man kann in Anbetracht des hohen Preises von Bienenwachs mit dem Zusatze des letzteren so weit herabgehen, dass auf 90 Th. Paraffin nur 10 Th. Wachs kommen. Zur Erhöhung der Härte kann auch hier ein geringer Zusatz von Carnaubawachs erfolgen.

B. Der gewöhnliche und rothe Phosphor.

Der gewöhnliche Phosphor kommt als Stangenphosphor in 5-Kilo-Büchsen und als Keilphosphor in grösseren, mit Wasser, resp. im Winter mit weingeisthaltigem Wasser gefüllten Blechbüchsen in den Handel. Die beiden einzigen Fabriken, welche weissen und auch rothen Phosphor im Grossen fabriciren, sind: Coignet Père, Fils et Co., Paris und Lyon und Albright u. Wilson in Oldbury bei Birmingham. Der von der erstgenannten Fabrik gelieferte rothe Phosphor enthält meist einen nicht unbedeutenden Procentsatz von weissem Phosphor, wovon auch der englische rothe Phosphor nicht ganz frei zu sein pflegt.

Der weisse Phosphor darf beim Oeffnen der Büchsen kein grünliches oder bräunliches, von einer Verunreinigung mit Arsen herrührendes Aussehen haben. Zum Nachweise des Arsens löst man eine kleine Probe Phosphor in Salpetersäure auf. Ein nach der Auflösung in der Flüssigkeit schwimmendes schwarzes Pulver ist Arsen.

Rother (amorpher) Phosphor soll beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem Porzellantiegel keinen festen Rückstand hinterlassen.

Um den rothen Phosphor von einem Gehalt an weissem Phosphor zu befreien, kann man ihn in einer gut verschliessbaren weithalsigen grossen

Stöpselflasche so lange mit Schwefelkohlenstoff schütteln, bis der weisse Phosphor aufgelöst ist. Man filtrirt alsdann und wäscht den amorphen Phosphor auf dem Filter mit Wasser von 40° vollständig aus, worauf man ihn an der Luft zum Trocknen ausbreitet.

Diese Methode ist jedoch wegen der sehr feuergefährlichen Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff weniger zu empfehlen als die von Nicklé¹⁾. Man bringt den rothen Phosphor in eine Chlorcalciumlösung von 1,9 spec. Gewicht, schüttelt und lässt das Ganze ruhig stehen. Der weisse Phosphor, dessen spec. Gewicht 1,83 beträgt, scheidet sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumlösung ab und lässt sich leicht abheben, während der rothe Phosphor darin zu Boden sinkt.

C. Sauerstoff abgebende Körper.

1. Bleisuperoxyd. In der Zündwaarenfabrikation wendet man dasselbe meist in feuchtem Zustande an, wie es durch Zersetzen von Mennige mit chemisch reiner Salpetersäure erhalten wird. Es bildet sich hierbei bekanntlich gleichzeitig salpetersaures Blei, dessen Gegenwart indessen meist nicht schadet. Man wiegt nach Kellner²⁾ 20 Pfund Mennige ab, bringt sie in eine steingutene, grosse Schüssel, die mindestens das 4—6fache von dem fassen könnte, was man hineinthut, befeuchtet mit Wasser, rührt die Masse gleichmässig durcheinander, damit keine trockenen Knoten mehr darin sind, und schüttet in einem gut ziehenden Abzuge nach und nach 10 Pfund chemisch reine 40 gradige Salpetersäure zu, wodurch die Masse stark aufschäumt, aufsteigt und rothe Dämpfe ausstösst. Beim jedesmaligen Einschütten der Säure muss mittelst Holzrührers scharf und tüchtig umgerührt werden, damit die Mennige gleichmässig „gebrannt“ wird und Weichselfarbe annimmt, worauf man erkalten lässt.

Auf keinen Fall darf mehr Säure zugesetzt werden, als dass das Ganze sich wie fettiger Formsand oder höchstens wie ein recht steifer Brei anfühlt, da es sonst als „ersäuft“ weggeworfen werden muss.

Wurde zu viel Salpetersäure verwendet, so nehmen die Köpfe der Hölzchen nach Kellner in Folge der feinen krystallinischen Ausscheidung des im Ueberschusse vorhandenen salpetersauren Bleioxydes eine graue Farbe an. Ist aber gar freie Salpetersäure vorhanden, oder wird das frisch bereitete „Gemenge“ noch warm oder heiss in die Phosphorlösung eingebracht, so wird die Zündmasse in Folge der Zersetzung des Gummi oder namentlich des Dextrins und dadurch, dass sich der Phosphor durch die Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt, dünnflüssig und zum Tunken unbrauchbar.

¹⁾ Heinzerling, Phosphor und Zündhölzer (Gefahren und Krankheiten der Industrie), S. 355.

²⁾ Zündwaarenfabrikation S. 34.

Gewöhnlich ist dieses unreine Bleisuperoxyd (mit Salpetersäure abgebrannte Mennige) für die Zwecke der Zündwaarenfabrikation schon vollkommen geeignet. Will man es aber frei von salpetersaurem Blei haben, so wäscht man es auf einem Spitzbeutel bis zum Verschwinden der Bleireaction im Waschwasser mit siedendem Wasser aus und trocknet das ausgewaschene Superoxyd auf Horden, worauf es noch verrieben wird.

Die zu verwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein (vgl. S. 341), weil das mit entstandene Chlorblei oder schwefelsaure Blei den Verbrennungsprocess sehr beeinträchtigen würde.

Um den Gehalt des Bleisuperoxydes an letzterem zu finden, wendet man nach Ebell¹⁾ folgende Methoden an: 0,5 g Bleisuperoxyd werden in einem Kölbchen mit Wasser übergossen und gut aufgeschlemmt. Alsdann fügt man conc. Salzsäure im grösseren Ueberschusse hinzu und schliesst den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, dessen Röhre in einen vorgelegten, mit Jodkaliumlösung gefüllten Varrentrapp'schen Kugelapparat mündet. Hierauf erwärmt man mässig bei gutem Umschwenken. Das Bleisuperoxyd löst sich zu Tetrachlorid (PbCl_4), von welchem nur geringe Spuren in die Jodkaliumlösung gelangen. In das in kaltem Wasser gekühlte Kölbchen lässt man nun rückwärts aus der Vorlage die Jodkaliumlösung fliessen. Es scheidet sich Jod ab und lässt sich dieses, nachdem man die Flüssigkeit auf etwa 300 ccm im Becherglase verdünnt hat, mit Natriumthiosulfat direct titriren. Angenommen man habe für 0,5 g 40 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung verbraucht, so sind 95,6 Proc. PbO_2 vorhanden.

Oder man lässt mit Salpetersäure angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd auf das Bleisuperoxyd einwirken, wobei folgende Zersetzung eintritt:



Das nicht zersetzte Wasserstoffsuperoxyd wird mit Chamäleon zurückgemessen.

Beispiel. 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchten 35,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Chamäleon. Sodann wurden 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit Salpetersäure gut angesäuert, mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 0,5 g gepulvertem Bleisuperoxyd digerirt. Nachdem alles Bleisuperoxyd sich gelöst hatte, wurde mit 30 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Chamäleon autitriert.

4 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchen . . .	70,2 ccm Chamäleon,
4 „ „ „ mit Bleisuper-	
oxyd behandelt brauchen	30,0 „ „
bleiben für Bleisuperoxyd	40,2 ccm $\frac{1}{10}$ Chamäleon,
	entsprechend 96,08 Proc. Pb O_2 .

¹⁾ Rep. anal. Chem. 1886, 141.

2. Das salpetersaure Bleioxyd, welches in der Zündwaarenfabrikation öfters als Ersatz des Kalisalpeters oder chlorsauren Kalis angewendet wird, erhält man am einfachsten durch Auskrystallisiren der bei Reindarstellung von Bleisuperoxyd aus mit Salpetersäure abgebrannter Mennige (siehe oben) resultirenden Waschlauge.

3. Braunstein. Die Prüfung desselben siehe S. 440. Zu beachten ist, dass der im Handel vorkommende Braunstein oft mit bedeutenden Mengen von kohlsaurem Kalk, Gangart etc. verunreinigt ist. Es ist deshalb eine Bestimmung des Gehaltes an Mangansuperoxyd dringend geboten, da stark verunreinigter Braunstein auch eine schlecht zündende und brennende Masse liefern muss. Ausserdem muss der Braunstein in Form eines möglichst feinen Pulvers angewendet werden, was überhaupt für alle zur Zündmasse bestimmten Substanzen gilt.

4. Chlorsaures Kali wird nach S. 493 geprüft.

5. Saures chromsaures Kali. Man prüft dasselbe auf einen Gehalt an schwefelsaurem Kali. Das im Handel sich findende gemahlene Salz ist nicht selten mit Chromgelb gefälscht.

Mit einer Lösung von Kaliumbichromat getränkte Papierstreifen glimmen nach dem Trocknen beim Anzünden wie Zunder (auch im heftigsten Winde) fort.

6. Kalisalpeter. Seine Prüfung wurde bereits auf S. 525 besprochen. Er darf unbedingt nur in chemisch reinem Zustande (namentlich absolut frei von Chlornatrium und Chlorkalium) in der Zündwaarenfabrikation angewendet werden, da er durchaus nicht hygroskopisch sein darf.

D. Die Füllstoffe.

Ueber die Prüfung derselben ist so gut wie Nichts zu bemerken. Sehr mit Unrecht ziehen noch manche Zündwaaren-Fabrikanten als Füllstoff die Kreide vor, welche als chemisch activer Körper das Bestreben hat, mit anderen Substanzen der Zündmasse sich umzusetzen, wobei denn oft genug hygroskopische Verbindungen (wie Chlorcalcium, salpetersaurer Kalk etc.) entstehen.

Gute Füllstoffe sind Kieselguhr und Glaspulver, welches als Abfall der Glaspapier-Fabriken am billigsten bezogen wird. Das Glaspulver trägt bei Phosphormassen durch sein hartes, scharfes und nicht wie die Kreide „schmierendes“ Korn zur besseren Entflammung des Köpfchens bei; bei den Sicherheitszündhölzern dient es als Verdickungsmittel und die sonst explosionsartige Verbrennung der Zündmassen mildernder Körper (Kellner).

Neuerdings wird auch Zinkweiss als Füllstoff für Phosphor- und für farbige Sicherheits-Zündmassen angewendet.

E. Bindemittel.

1. Der Leim. Man unterscheidet bekanntlich drei Hauptleimarten Haut-, Knochen- und Fischleim. Ersterer, welcher aus Haut, Sehnen Gerberei-Abfällen, alten Handschuhen, Thierfellen etc. bereitet wird, ist als Bindemittel für Zündmassen den beiden anderen Arten vorzuziehen.

Der Leim muss frei von Säure und von der Klärung herrührendem Alaun sein, weil sonst die Zündmasse gerinnen kann oder im letzteren Falle wenig bindend ist.

Ein guter Leim ist nach Kellner¹⁾ gelblich bis hellbraun, nicht zu dunkel gefärbt, lässt sich nur schwer und sehnig brechen und zeigt dabei Elasticität, zieht nicht Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet in der Regel viereckige Tafeln, die an der einen Fläche die Eindrücke des Netzes, auf dem sie getrocknet sind, zeigen. Der Bruch muss glasartig glänzend sein (ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Theile). In kaltem Wasser darf guter Leim, ohne die Form zu verändern, nur gross aufquellen und selbst nach 48 Stunden noch nicht zerfliessen (reiner Hautleim wird etwas zerfallen). Bei einer Wärme von 48° fängt der aufgequollene Leim an flüssig zu werden und ist bei 50° völlig flüssig. Die Klebkraft des Leimes ist um so grösser, je weniger seine Lösung erhitzt wurde und je besser das dazu verwendete Material war.

Eine praktische, durchaus zuverlässige Leimprobe besteht darin, dass man mit der Zunge den Leim prüft. Schmeckt er salzig oder sauer, so ist er nur zu den allergewöhnlichsten Arbeiten, keinesfalls aber für Zündmassen zu nehmen. Dasselbe gilt auch, wenn er schlecht schmeckt, bei längerem Anhauchen an einer Stelle.

Ebenfalls zuverlässig ist die folgende Probe. Man legt eine genau abgewogene Menge trockenen Leimes 24 Stunden lang in kaltes Wasser, lässt ihn wieder trocken werden und wiegt abermals. Je näher er nun seinem vorigen Gewicht kommt, desto besser ist er und umgekehrt.

Flüssigen Leim erhält man durch Behandeln von 100 Th. Leim mit 140 Th. Wasser und 16 Th. Salpetersäure. Derselbe besitzt noch die Klebkraft des angewendeten Leimes, hat aber die Eigenschaft zu gelatiniren verloren. Flüssige Leime eignen sich indessen nicht gut für Zündmassen.

Die augenblicklichen hohen Gummipreise erzeugen manchen Schwindel auf dem Gebiete der Klebmittel. So führt Jaksch²⁾ an, dass ein von ihm untersuchter „gebleichter Büreauleim“ aus — Wasserglas und Zuckersyrup bestand.

¹⁾ Zündwaarenfabrikation S. 51.

²⁾ Chem. Z. 1891, 78.

Die an die Beschaffenheit einer Leimsorte zu stellenden Anforderungen wechseln natürlich mit dem Zwecke, zu welchem der Leim verwendet werden soll. Bald wird vorzugsweise möglichste Geruchlosigkeit des Leimes gewünscht, bald kommt in erster Linie die neutrale Beschaffenheit in Betracht, bald handelt es sich um die Trockenfähigkeit, bald wird endlich vom Käufer das Hauptgewicht auf die Klebkraft einer Leimsorte gelegt. Da nun die Bestimmung der Klebkraft ihre grossen Schwierigkeiten und Unzuträglichkeiten hat, so erschien es Kissling¹⁾ zweckmässig, eine nicht allzu umständliche Methode der Leimprüfung auszuarbeiten, welche es ermöglicht, auf Grund einer Reihe von leicht auszuführenden Bestimmungen ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob eine Leimsorte den vernünftiger Weise an sie zu stellenden Anforderungen genüge, ob sie also etwa als gut, mittelmässig oder schlecht zu bezeichnen sei.

1. Die Wasserbestimmung. Mit Hülfe einer groben Holzraspel wird von den Leimtafeln eine gewisse Menge abgeraspelt und 2—3 g davon auf einer grösseren Uhrschaale rasch abgewogen und bei 110—115° C. im Trockenschrank bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Es ist durchaus erforderlich, den Leim in fein geraspeltem Zustande der Trocknung zu unterwerfen, denn aus nur etwas dickeren Stückchen lässt sich sämmtliche Feuchtigkeit bei der bezeichneten Temperatur nicht austreiben und eine höhere anzuwenden erscheint nicht ratsam. Es mag noch bemerkt werden, dass der Wassergehalt des Leimes meistens ein so hoher ist, dass der geraspelte Leim sehr merklich an Gewicht verliert, wenn man ihn einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Arbeitsraume stehen lässt.

2. Die Aschenbestimmung. Zur Ermittlung des Aschengehaltes benutzt man zweckmässig die zur Wasserbestimmung verwendete Leimsubstanz. Man verascht im bedeckten Platintiegel und giebt sofort die volle Hitze des Bunsenbrenners. Die Spuren von Mineralbestandtheilen, welche bei diesem abgekürzten Verfahren der Veraschung etwa mit fortgerissen werden sollten, kann man getrost vernachlässigen, da nur sehr beträchtliche Unterschiede im Aschengehalt bei der Leimuntersuchung Berücksichtigung verdienen. Die letzten, ziemlich schwer zu entfernenden Kohletheilchen verbrennt man am bequemsten durch wiederholtes Abkühlenlassen, Befeuchten und Glühen des Tiegelinhaltes.

3. Qualitative Untersuchung der Asche. Die Beschaffenheit der Asche giebt in den meisten Fällen einen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage, ob ein Knochenleim oder ein Lederleim vorliegt. Die Asche von Knochenleim schmilzt nämlich in der Hitze des Bunsenbrenners, ihre wässrige Lösung reagirt meistens neutral, und in ihrer salpetersauren Lösung lassen sich Phosphorsäure und Chlor nach-

¹⁾ Chem. Z. 1887, 691.

weisen. Wurde sehr stark geglüht, so findet man auf der Unterseite des Tiegeldeckels, eventuell auch am Rande des Tiegels Beschläge von Chloralkalien. Die Asche von Lederleim enthält sehr viel Aetzkalk, sie bleibt daher ungeschmolzen, reagirt stark alkalisch und erweist sich im Allgemeinen als frei von Phosphorsäure und Chlor.

4. Die Bestimmung des Säuregehalts. 30 g Leim werden in einem Rundkolben mit 80 g Wasser übergossen und zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt. Man trifft dann eine Anordnung, welche es gestattet, aus der Leimgallerte die flüchtigen Säuren durch einen Wasserdampfstrom abzutreiben, wobei der Kolben zweckmässig in ein Gefäss mit kochendem Wasser gebracht wird, um eine erhebliche Condensation des eingeleiteten Wasserdampfes zu vermeiden. Sobald 200 g Destillat übergegangen sind, unterbricht man die Destillation und ermittelt den Säuregehalt der erhaltenen Flüssigkeit durch Titration. In vielen Fällen enthält das Destillat erhebliche Mengen schwefliger Säure, so dass es geboten erscheint, stets titrirte Alkalilösung vorzulegen.

5. Die Bestimmung der Trockenfähigkeit. Die von flüchtigen Säuren befreite Leimlösung wird durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150 g gebracht und abermals bei aufgesetztem Steigerrohr auf die Temperatur des kochenden Wassers erwärmt. Man pipettirt dann 10 ccm heraus und bringt dieselben in die Mitte eines Uhrglases von ca. 10 cm Durchmesser, so zwar, dass sich ausserhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit demjenigen des Uhrglases zusammenfallen muss, kein Leim am Uhrglase befindet. Das Uhrglas muss natürlich vor dem Aufbringen des Leimes in wagerechter Lage aufgestellt werden; man wähle dazu einen möglichst staub- und zugfreien Ort, dessen Temperatur keinen allzugrossen Schwankungen unterworfen ist. Die Veränderungen der Leimgallerte werden nun während der nächsten Tage beobachtet; es findet, je nach der Trockenfähigkeit der betr. Leimsorte, ein schnelleres oder langsames Eintrocknen der Gallerte vom Rande aus statt, und aus der Grösse der nach einer bestimmten Zeit noch in der Mitte befindlichen weichen Scheibe lässt sich ein ziemlich zuverlässiger Schluss auf die bezeichnete Eigenschaft der betreffenden Leimsorte ziehen. Da der Vorgang des Trocknens durch den Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der Luft wesentlich beeinflusst wird, und eine Constanterhaltung dieser beiden Factoren sehr umständlich und schwierig sein würde, so erscheint es zweckmässig, stets vergleichende Bestimmungen auszuführen. Es empfiehlt sich also, zwei schon früher untersuchte Leimsorten, und zwar eine von sehr guter und eine zweite von schlechter Trockenfähigkeit, auf die angegebene Weise zu behandeln und neben den zu prüfenden Leimsorten als Vergleichsobjecte aufzustellen. Nach einiger Erfahrung gelingt es leicht, ein ziemlich sicheres Urtheil in der bezeichneten Richtung zu gewinnen.

Lfd. No.	Fabrikant des Leimes	1. Proc. Wassergehalt	2. Proc. Aschengehalt	3. Beschaffenheit der Asche			
				Phosphorsäure-Reaction	Chlor-Reaction	Reaction d. Wasserausuges	Aeusserere Beschaffenheit der Asche
1	K. in L.	15,7	3,05	keine	keine	stark alk.	pulverig
2	K. in L.	—	2,68	keine	Spur	alkalisch	pulverig
3	B. in R.	15,6	1,40	keine	Spur	alkalisch	pulverig
4	B. in R.	18,1	1,40	Spur	keine	alkalisch	pulverig
5	Z. in L.	17,0	2,46	stark	keine	neutral	geschmolzen
6	S. in L.	15,6	1,26	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
7	S. in L.	14,9	1,43	—	—	neutral	geschmolzen
8	P. in M.	—	2,80	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
9	P. in M.	—	2,63	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
10	Z. & S. in N.	16,41	2,66	stark	mässig	neutral	geschmolzen
11	Z. & S. in N.	16,00	1,93	stark	schwach	neutral	geschmolzen
12	Z. & S. in N.	13,24	2,00	sehr stark	schwach	neutral	geschmolzen
13	N. in S.	17,7	5,07	stark	stark	alkalisch	compact, aber ungeschmolzen
14	N. in S.	—	3,04	stark	stark	neutral	geschmolzen
15	Z. & S. in N.	12,28	1,80	stark	keine	neutral	geschmolzen
16	Z. & S. in N.	13,56	2,80	stark	schwach	neutral	geschmolzen

6. Die Bestimmung fremder Stoffe. Um das vorliegende Prüfungsverfahren nicht unnöthiger Weise zu sehr zu compliciren, schlägt Kissling nur eine annähernde quantitative Bestimmung der Gesamtmenge jener Substanzen vor, welche sich bei einer genügenden Verdünnung der Leimgallerte zu Boden setzen. Da eine Abscheidung derselben durch Filtration, selbst nach vorhergegangener Decantation, mühsam und zeitraubend ist, so ermittelt Kissling, da es sich ja nur um vergleichende Bestimmungen handelt, das Volumen des Bodensatzes annähernd. Die sub 5 erwähnte Leimlösung (d. h. also 150 g=10 ccm) wird mit heissem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten in einen 1000 ccm fassenden, mit Cubikcentimeter-Theilung versehenen Cylinder gebracht und nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durchmischen zum Absetzen bei Seite gestellt. Das Volumen, welches der Bodensatz nach 24stündigem Absitzen einnimmt, giebt einen Maassstab ab für die Menge der im Leim enthaltenen wasserunlöslichen „fremden Stoffe“. Dieselbe ist meistens sehr gering, bei manchen Leimsorten jedoch nicht unbedeutend. Diese Stoffe setzen die Klebkraft des Leimes jedenfalls herab, wenn sie, wie K. es in mehreren Fällen fand, zum grösseren Theile aus organischer Substanz bestehen.

7. Die Bestimmung des Geruchs. Der Geruch des Leimes ist je nach der Qualität ausserordentlich verschieden. Den geringsten und am

4. Gehalt an flüchtig. Säure	5. Trocken- fähigkeit	6. Gehalt an wasser- unlös. fremd. Stoffen	7. Geruch		8. Bemerkungen
			der kalten Tafel	der heissen Gallerte	
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	Verkauft als Lederleim
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,022	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,015	sehr gut	3	gut	gut	do.
0,110	schlecht	40,5	schlecht	mittelmässig	Knochenleim
0,331	gut	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,262	mittelmässig	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,487	schlecht	6	sehr schlecht	sehr schlecht	do.
0,172	gut	Spur	mittelmässig	schlecht	do.
0,038	mittelmässig	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
—	—	—	—	—	do.
0,068	sehr schlecht	15	gut	ziemlich gut	do.
0,082	schlecht	20	mässig	schlecht	do.
0,0	mittelmässig	—	sehr gut	gut	do.
0,056	schlecht	Spur	gut	schlecht	do.
0,113	gut	20	gut	gut	do.

wenigsten unangenehmen Geruch haben im Allgemeinen die Lederleime. Bei manchen Leimsorten ist der Geruch der kalten Leimtafel sehr gering, während die heisse Gallerte überaus widerlich riecht. In solchem Falle besitzt dann auch der aufgestrichene Leim nach dem Trocknen einen weit unangenehmeren Geruch als die kalte Tafel. Kissling hat daher in allgemeinen Ausdrücken die Stärke des Geruches angegeben, welchen einerseits die kalte Leimtafel und andererseits die heisse Gallerte besitzt. Selbstverständlich ist auch hier eine sichere Schätzung erst nach Ausführung einer grösseren Reihe von Leimuntersuchungen möglich.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche von Kissling bei Prüfung einer Anzahl der verschiedenartigsten Leimsorten nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Die Procentzahlen der ersten und zweiten Columnen beziehen sich auf frische Leimsubstanz. Die gefundenen Säuremengen (Column 4) sind der Einfachheit wegen als Schwefligsäure in Rechnung gestellt, die betr. Zahlen beziehen sich ebenfalls auf 100 Theile frischer Leimsubstanz. Die Trockenfähigkeit (Column 5) ist nur in allgemeinen Ausdrücken angegeben; hier einen Zahlenausdruck anzuführen, welcher sich beispielsweise auf die Grösse der nach einer gewissen Zeitdauer des Trocknens noch im gallertartigen Zustande befindlichen Leimscheibe beziehen könnte, erschien K.

nicht rathsam. Die wenigen Zahlen der Columne 6 endlich (Gehalt an fremden Stoffen) bedeuten Cubikcentimeter pro 100 g frischer Leims substanz.

Zu den Daten der vorstehenden Tabelle mag Folgendes bemerkt werden: Aus Columne 1 ist zunächst ersichtlich, dass der Wassergehalt des Leimes viel höher ist, als im Allgemeinen angenommen wird. In dem Post'schen Werke „chemisch-technische Analyse“ wird der mittlere Wassergehalt des Leimes zu 5 bis 6 Proc. angegeben; bei den obigen 16 Leimsorten verschiedenster Qualität und Herkunft beträgt derselbe dagegen in minimo 12, in maximo 18 Proc. Der Aschengehalt liegt meistens zwischen den Grenzwerten 1,5 und 3 Proc.; nur in einem Falle (No. 13) wurden über 5 Proc. Asche gefunden. Aus der Columne 3 ist ersichtlich, dass die Frage, ob ein Lederleim oder Knochenleim vorliege, sich aus dem Verhalten der Asche mit hinlänglicher Sicherheit beantworten lässt. Besitzt die Asche nach heftigem Glühen noch pulverige Beschaffenheit, und erweist sie sich gleichzeitig frei von Phosphorsäure, so hat man es ohne Frage mit Lederleim zu thun. Welchen Werth die Zahlen der Columne 4 für die Beurtheilung einer Leimsorte besitzen, darüber werden die Ansichten sehr verschieden sein. Uebrigens dürfte ein so starker Gehalt an flüchtiger (schwefliger) Säure, wie ihn die Leimsorten No. 6, 7, 8 und 9 zeigen, bei manchen Anwendungen des Leimes doch störend wirken. Aus den Daten der Columnen 5 und 6 kann man allenfalls entnehmen, dass die Trockenfähigkeit des Leimes durch einen grösseren Gehalt an unlöslichen (organischen) fremden Stoffen wesentlich beeinträchtigt wird; bei einer Leimsorte (No. 16) trifft dies allerdings nicht zu.

Bezüglich der oben unbeantwortet gelassenen Fragen nach dem Werthe des im Vorstehenden beschriebenen Prüfungsverfahrens bemerkt Kissling, dass sich im Allgemeinen eine zufriedenstellende Uebereinstimmung zwischen den Erfahrungen der Praxis und den Ergebnissen seiner Untersuchungen gezeigt hat. Sollte mehrfach nach dieser Methode gearbeitet werden, so wird man ohne Zweifel noch manche Verbesserungen resp. Vereinfachungen an derselben anbringen und so mit der Zeit zu einem genügend durchgebildeten Verfahren der Leimprüfung gelangen.

In einer späteren Abhandlung betont Kissling¹⁾, dass wohl alle Apparate zur Bestimmung der Klebkraft von Leimsorten²⁾ der ersten an ein Prüfungsverfahren zu stellenden Anforderung, dass es nämlich unter gleichen Versuchsbedingungen auch annähernd übereinstimmende Resultate liefere, nicht entsprechen dürften. Diese Erfahrung machte er wenigstens mit seinem eigenen für diesen Zweck angegebenen Apparate (l. c.) und zieht deshalb die Bestimmung der Trockenfähigkeit des Leimes vor.

¹⁾ Chem. Z. 1889, 1667.

²⁾ Einen solchen Apparat hat beispielsweise Horn (Z. chem. Ind. 1887, 297) beschrieben.

Auf die Prüfung des Leimes nach Williams¹⁾ sei hier nur verwiesen. Dieses — wohl kaum für die Praxis befriedigende Resultate gebende — Verfahren ist eine Modification der Löwenthal'schen Methode (Bd. II dieses Werkes S. 518), wobei man den Procentgehalt an Gerbsäure ermittelt, welche durch die betreffende Probe Leim gefällt wird.

2. Dextrin. Wird gewöhnlich durch Rösten von Kartoffelstärke bei einer Temperatur von höchstens 200—210^o oder auch durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärkemehl dargestellt. Dextrin letzterer Herkunft ist in der Regel heller als das durch Rösten erzeugte.

Schädlich für die Zündmasse ist ein Gehalt des Dextrins an Maltose, welche sich schon durch den süßen Geschmack erkennen lässt. Dieselbe macht die Zündmasse hygroskopisch und führt eine allmähliche Oxydation ihres Phosphorgehaltes, d. h. ein Unwirksamwerden der Zündhölzchen herbei.

Gutes Dextrin darf nach Kellner (l. c.) nicht hygroskopisch, sondern soll trocken, geruchlos, schwach fade schmeckend, leicht zerreiblich, dem arabischen Gummi ähnlich, von 1,5 specifischem Gewicht und in einem gleichen Gewichte Wasser völlig löslich, in Weingeist unlöslich sein. Es muss mit Wasser eine farblose, völlig klare, weder sauer noch alkalisch reagirende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, nicht durch Kalkwasser getrübt werden, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt werden (lösliches Stärkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf. Beim Erhitzen auf Platinblech muss es ohne Rückstand verbrennen.

Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, oxalsaures Ammoniak Kalk, Kalkwasser Oxalsäure, Bleiessig Gummi arabicum oder Pflanzenschleim an.

Ueber die Untersuchung der Handelsdextrine hat Hanofsky²⁾ eine Abhandlung veröffentlicht. Nach ihm sind die bisher für die Analyse von Handelsdextrinen vorgeschlagenen Methoden theils unrichtig, theils zu schwerfällig. Er empfiehlt folgendes Verfahren.

Bestimmung des in kaltem Wasser löslichen Antheiles. Man schüttelt 25 g Substanz in einem 500 ccm-Kolben mit kaltem Wasser aus, füllt zur Marke auf, lässt absetzen, filtrirt durch ein Faltenfilter und bestimmt in der Flüssigkeit Maltose, Dextrin und die Acidität. Die Bestimmung der Maltose erfolgt am besten gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung. Die Kochdauer beträgt 4 Minuten. Man arbeitet mit vierfacher Verdünnung (10 ccm Fehling'sche Lösung und 40 ccm Wasser). Durch eine Vorprobe wird bestimmt, wie viel von der Lösung zur Re-

¹⁾ Industries 1887, 204.

²⁾ Mitth. des K. K. technolog. Gewerbemuseums in Wien 1889, 56; Chem. Z. Rep. 1890, 148.

duction von 10 ccm Fehling'scher Lösung nothwendig ist, sodann nimmt man bei einer zweiten Bestimmung nur 1—2 ccm weniger und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Gesamtvolumen 57—58 ccm beträgt. 113 Th. Kupfer entsprechen 100 Th. wasserfreier Maltose; hiernach ergeben sich bei vierfacher Verdünnung für 113 Th. Kupfer 91,3 Th. Maltose, oder für 1 Th. Kupfer 0,808 Th. Maltose, woraus sich für 100 g Substanz M g Maltose berechnet. — Zur Bestimmung des Dextrins verdünnt man 50 ccm der Lösung (oder 100 ccm, wenn die Menge des Unlöslichen gross ist) auf 200 ccm und hält mit 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 zwei Stunden lang unter Rückfluss in gelindem Sieden. Sodann neutralisirt man in einem 300 oder 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und bestimmt die Dextrose mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Menge der ermittelten Dextrose für 100 g Substanz D g, so berechnet sich der Dextringehalt, da 20 Th. Dextrose 19 Th. Maltose entsprechen, zu 0,9 (D—1,05 M). — Die Acidität bestimmt man durch Titiren von 50 ccm der Lösung mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge und Phenolphthalein. Diese Bestimmungen sind mit einem Fehler behaftet, wenn man das Volumen des Rückstandes im Kolben vernachlässigt, was indess in den meisten Fällen geschehen kann. Ist aber die Menge des Unlöslichen sehr gross, so bringt man zweckmässig eine Correctur an. Nimmt man das spec. Gewicht der rückständigen Stärke zu 1,6 an, so ergibt sich das von 500 ccm in Abzug zu bringende Flüssigkeitsvolumen zu $v = \frac{p}{1,6}$, wenn p die Menge der Stärke in 25 g Substanz ist. Bei 40 Proc. Stärke beträgt dieses Volumen nur 6,2 ccm.

Bestimmung des in kaltem Wasser unlöslichen Rückstandes. Derselbe besteht fast ausschliesslich aus Stärke. 2,5—3 g Substanz werden mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 zwei Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, wobei Stärke, Dextrin und Maltose in Dextrose übergehen. Letztere bestimmt man, nachdem neutralisirt und auf 300 oder 500 ccm aufgefüllt ist, mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Dextrose für 100 g Substanz D₁ g, so berechnet sich hieraus die Stärke in Proc. zu 0,9 (D₁—D).

Ist der Wassergehalt durch Trocknen bei 110° C. zu W Proc. und der Aschengehalt zu A Proc. ermittelt worden, so rechnet man die Menge „sonstiger organischer Stoffe“ zu

$$100 - (\text{Maltose} + \text{Dextrin} + \text{Stärke} + W + A).$$

Verf. fand nach vorstehendem Verfahren in mehreren Dextrinen

	Maltose	Dextrin	Stärke	Wasser	Asche	sonstige organ. Substanzen	Acidität	
I	4,25	47,78	35,55	10,11	0,27	2,04	40,0 ccm	$\frac{n}{10}$ -Kalilauge
II	10,90	36,75	43,20	7,02	0,39	1,74	26,6	-
III	3,75	29,46	58,00	6,85	0,60	1,34	25,3	-

3. Gummi¹⁾. In der Zündwaarenfabrikation werden drei Sorten verwendet: das arabische, Senegal- und Tragantgummi.

a) Das arabische Gummi bildet unregelmässige, linsen- bis wallnussgrosse, durchsichtige, glänzende und spröde Stücke von weisser, weingelber bis brauner Farbe, die innen meist von Rissen durchzogen sind, und solche auch an ihrer Oberfläche zeigen, wesshalb sie leicht zu zerbrechen und zu pulvern sind. Sie werden an der Luft nicht feucht, zeigen einen muscheligen, glänzenden Bruch und geben mit kaltem Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwerflüssige, etwas fadenziehende, aber weder zähe, noch gallertartige, schwach opalisirende Lösung, welche schwach sauer reagirt und sehr klebend ist. Der Geschmack des arabischen Gummi, der beim Zerkauen zerspringt und sich im Munde leicht auflöst, ist fade und schleimig.

Es ist seines hohen Preises wegen vielen Fälschungen, meist durch unlösliches Kirschharz, Dextrin u. s. w. ausgesetzt und, um zu einzelnen Zwecken werthvoller zu erscheinen, mit schwefliger Säure gebleicht, wodurch es, weil es davon Schwefelsäure zurückhält, für die Zündmasse unbrauchbar wird. — Besonders seitdem sich die Exportverhältnisse aus dem Sudan so ungünstig gestaltet haben, wird das arabische Gummi mit Senegalgummi verfälscht, ja es wird dieses letztere nach Liebermann²⁾ sehr oft geradezu für arabisches verkauft³⁾.

b) Das Senegalgummi bildet grössere, durchsichtigere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die dasselbe bis in sein Inneres zerklüften, als wie das arabische und hat im Innern häufig thränenartige grosse Lufthöhlen; es ist aussen rau und wenig glänzend, fast weiss bis röthlich gelb und auf dem Bruche grossmuschelig und einen starken Glanz zeigend.

Nach Liebermann⁴⁾ bildet das Senegalgummi entweder farblose, schwach gelbliche oder an der Oberfläche auch weissliche Stücke, vom Aussehen geätzten Glases, die jedoch in ihrem Innern glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, cylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet jedoch auch rundliche, verschieden grosse Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem grösseren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Sie sind also gewissermaassen maulbeerförmig.

Ist das zu untersuchende Gummi nicht künstlich zerkleinert (zerstossen), so genügt schon die Beobachtung dieser angegebenen äusseren Eigenschaften, um arabisches und Senegalgummi von einander zu unter-

¹⁾ Nach Kellner's Zündwaarenfabrikation.

²⁾ Chem. Z. 1890, 665.

³⁾ Eine leichte Unterscheidung beider (Ermittelung der Jodzahl etc.) findet sich in dem späteren Abschnitte „Harze“ angegeben.

⁴⁾ l. c.

scheiden. Auch die Anwesenheit anderer einheimischer Gummiarten erkennt man nach Liebermann in diesem Falle an ihren, von den obigen abweichenden Formen.

Ausser durch sein äusseres Ansehen lässt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, dass es an der Luft allmählich feucht¹⁾, durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird.

Es ist schwerer in Wasser löslich und ist dessen Lösung dabei mehr schleimig und gallertartig und gerinnt leicht mit einer Reihe chemischer Präparate, wesshalb eine damit bereitete Zündmasse unter Umständen wenig Bindekraft besitzt.

c) Tragantgummi kommt in vielen Sorten im Handel vor. Es ist geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe, so dass es sich nur schwer pulvern lässt. Nur ein geringer Theil löst sich wirklich in Wasser, sondern es quillt grösstentheils darin zu einem nicht klebrigen, aber dennoch sehr leimend wirkenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser vertheilen lässt. Es wird den Zünd-, zumal den Sicherheits-Zündmassen hauptsächlich desswegen in kleinen Mengen zugesetzt, um erstens die schwereren Theile derselben mehr in der Schwebelage zu erhalten und zweitens, damit es den Leim- oder Gummimassen nach dem Trocknen mehr Härte und dadurch mehr Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse verleiht; und ausserdem noch, weil man die Leimmassen ohne einen kleinen Zusatz von Tragantgummi warm vertunken müsste.

Es ist zu empfehlen, das Tragantgummi scharf zu trocknen, wodurch es spröder wird und sich leichter pulverisiren lässt, und es dann grob (wie Suppengerste) mahlen zu lassen. Es löst sich dann leichter, resp. quillt gleichmässiger und schneller auf und giebt in folgedessen mehr aus.

Nach Reuter²⁾ ist die Angabe des Arzneibuches, „mit 50 Th. Wasser giebt gepulverter Traganth einen trüben Schleim, der durch Natronlauge gelb gefärbt wird“, dahin zu präcisiren, dass diese Gelbfärbung erst dann

¹⁾ Nach Liebermann und Kramsky (Chem. Z. 1890, 665) ist die Behauptung, dass Senegalgummi hygroskopischer wäre als arabisches, unrichtig. Es wurde der Wassergehalt beider Gummisorten bei 105° bestimmt und die so getrockneten Substanzen nach 24stündigem Stehen in feuchter Luft wieder gewogen. Es erwies sich hierbei das arabische Gummi um ein geringes noch hygroskopischer als das andere. Gefunden:

	Senegalgummi	Arabisches Gummi
Wasser	13,39 Proc.	14,56 Proc.
In 24 Stunden wieder aufgenommenes		
Wasser der getrockneten Probe .	6,15 -	6,34 -

²⁾ Apoth. Z. 1890, 628.

eintritt, wenn die Mischung kurze Zeit im Wasserbade erwärmt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bleiben sowohl gepulverter Tragant, als der daraus bereitete Schleim, auf Zusatz von Natronlauge stundenlang vollkommen farblos.

Ein billiges Ersatzmittel für Tragantgummi wurde von dem Wiener Chemiker Carl Boschan gefunden. Es ist dies ein Gemenge von 20 Th. Stärke, 6 Th. Leim und 2 Th. Glycerin in Wasser gesotten, welches in seiner Leistung dem Tragant vollkommen gleichsteht.

Anhang: I. Unterscheidende gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin.

Liebermann¹⁾ hat hierfür folgenden Gang angegeben.

- | | |
|---|---------------|
| 1. Aeussere Prüfung des nicht künstlich zerkleinerten arabischen Gummis | } siehe oben. |
| 2. Aeussere Prüfung des Senegalgummis | |

3. In Wasser sind beide Gummiarten vollkommen löslich, es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhnlich röthlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind, wie sein Assistent Kramsky bemerkt hat. Diese Holzpartikelchen finden sich auch in den sehr reinen Gummisorten. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, lösen sich nur theilweise in Wasser. Es bleibt eine gequollene Masse zurück, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion löst.

4. Die wässrige Lösung beider Gummiarten giebt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung bläulichen Niederschlag, doch ist dieser beim arabischen Gummi viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der in der Eprouvette befindlichen Flüssigkeit, während der Niederschlag mit Senegalgummi schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit mehr gleichmässig vertheilt bleibt.

Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduction findet auch bei starkem Erhitzen (Kochen) nicht statt.

5. Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol auch bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen lösen, so dass dunkelblaue, klare Flüssigkeiten entstehen. Beim Kochen findet nach einiger Zeit vollständige Reduction des Kupferoxydes statt.

6. Mit verdünnter Kalilauge in einer Eprouvette längere Zeit erhitzt, werden Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder doch nur schwach gelblich.

¹⁾ Chem. Z. 1890, 665.

7. Gemenge von Gummi arabicum und Gummi Senegal verhalten sich gegen Kalilauge und Kupfervitriollösung wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kalilauge (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arabicum-Lösung, d. h. die Flüssigkeit wird bernsteingelb.

8. Lösungen von Gemengen, bestehend aus Gummi arabicum und Dextrin, verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Niederschlages betreffend, wie Gummi arabicum-Lösungen. Beim längeren Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinmenge nicht zu gering war, Reduction statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin.

9. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduction ausbleiben. In solchen Fällen muss der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach vorhergegangenem mässigen Erwärmen der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Das nun von Gummi befreite, aber immer etwas milchig trübe Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul (oder gelbem Hydrat) zeigt Dextrin an.

10. In gleicher Weise muss die Trennung vorgenommen werden, wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt. Der Kupferniederschlag, welcher die Gummisäuren enthält, wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol gefällt. Man lässt $\frac{1}{2}$ —1 Tag absitzen, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht die am Boden des Gefässes befindliche, durchscheinende Gummischeibe mit Alkohol, lässt die zurückbleibenden kleinen Alkoholmengen verdunsten, oder löst gleich in heissem Wasser und prüft nun diese wässrige Lösung auf arabisches resp. Senegalgummi nach Punkt 4, 6 und 7.

Die Untersuchung von arabischem Gummi kann also nach folgendem Schema vorgenommen werden.

- A. Aussehen des Gummi nach Punkt 1 und 2, wenn die Substanz nicht zerstoßen ist.
- B. Lösung der pulverisirten Substanz in lauwarmem Wasser. Beobachtungen nach Punkt 3. Löst sich die Substanz nur theilweise, unter Zurücklassung einer gequollenen gallertigen Masse, so hat man es mit Kirschgummi oder dergl. („Gummi nostras“) oder einem Gemenge zu thun, welches solches enthält. Hat sich die Substanz bis auf eine Trübung und einige Holzpartikelchen gelöst, so wendet man sich zu
- C. Man versetzt die wässrige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach und filtrirt.
 - a) Filtrat, welches Dextrin enthalten kann, wird nach Punkt 9 geprüft.
 - b) Niederschlag wird nach Punkt 10 behandelt. Wird die wässrige Lösung der nach der dort angegebenen Methode dargestellten Gummisäuren mit einem Ueberschusse von Kalilauge und etwas Kupfer-

vitriol versetzt, so entsteht entweder ein Niederschlag, welcher sich zusammenballt und in die Höhe steigt, oder einer, welcher mehr gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt bleibt.

Niederschlag zusammengeballt. Arabisches Gummi. (Die wässerige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.)	Niederschlag ballt sich nicht. Senegalgummi oder Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi. Man kocht die wässerige Lösung mit Kalilauge. Bernsteingelbe Farbe	Färbt sich nicht oder nur schwach gelblich. Senegalgummi.
	 Gemenge von arabischem und Senegalgummi.	

II. Nachweis von Ersatz-Gummis¹⁾.

Seit den bekannten wirren Verhältnissen im Sudan und anderen Ländern Inner-Afrikas kommen gute, klebkräftige Gummisorten nur spärlich und zu hohen Preisen auf den Markt. Die Folge davon ist eine wilde Jagd nach Ersatzmitteln, welche uns in den letzten Jahren aus Süd-Amerika, Australien etc. in grossen Mengen bescheert wurden. Einige dieser Ersatzgummis erwiesen sich für gewisse technische Zwecke als brauchbar; sie waren gut löslich, standen jedoch sämmtlich an Klebfähigkeit dem echten Gummi arabicum nach. Ganz anders verhält es sich mit einzelnen Sorten, welche zwar ein sehr verlockendes Aeussere zeigen, die jedoch, selbst in heissem Wasser, nur aufquellen und vollständig unlöslich sind. Es wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung“ darauf hingewiesen²⁾, dass ein derartiges Gummi durch Kochen unter hohem Druck löslich gemacht werden kann. Das ist wohl richtig, aber abgesehen davon, dass nur in den wenigsten Fabriken geeignete Kochapparate zur Verfügung stehen, muss doch bemerkt werden, dass derartig gelöstes Gummi nur eine ganz minimale Klebkraft besitzt, welche nicht einmal die des Stärkekleisters erreicht. Es bliebe daher nur die Verwendung als Verdickungsmittel, doch ist auch in diesem Falle Stärke und Tragant bei Weitem vorzuziehen.

So lange derartiges Gummi unvermischt in den Handel kam, konnte wohl nur der Unerfahrene getäuscht werden. In neuester Zeit wird jedoch dieses Gummi in ein grobes Pulver verwandelt, mit dem gleichen Theile

¹⁾ Aus der Abhandlung „moderner Gummischwindel“ von Jaksch (Z. angew. Ch. 1891, 78).

²⁾ Chem. Z. 1887, 1566; Chem. Z. Rep. 1888, 203.

Gummi Gheziri gemischt und von Geschäftsreisenden als Gummi in granulis — natürlich als „Gelegenheitskauf“ angeboten. Eine einfache Lösungsprobe ergibt ein günstiges Resultat, da die aufgequollenen, gallertartigen Theilchen des falschen Gummis in der Lösung suspendirt und vollkommen unsichtbar bleiben. Eine event. nachträgliche Reclamation bleibt natürlich unberücksichtigt, da die Sendung laut Muster erfolgt ist. Viele Firmen wurden bereits auf diese Weise geschädigt. Um eine derartige Fälschung sicher zu erkennen, sei folgendes einfache Verfahren empfohlen.

Man übergiesse das verdächtige Gummi mit der 10 fachen Menge heissen Wassers und lasse unter öfterem Umrühren 3—4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandtheile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Procedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Theile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise lässt sich noch ein Zusatz von 5 Proc. genau erkennen.

Handelsdünger.

Von

Dr. T. E. Scheele,

Fabrikdirector der Anglo-Continentale (vorm. Ohlendorff'sche) Guano-Werke. Agentur Emmerich a./R.

I. Probenahme.

Für die Entnahme von Proben in der Fabrik, welche entweder der Betriebscontrole dienen, oder als Durchschnittsmuster verkaufter Waaren gelten sollen, bedarf es keiner Instruction für den leitenden Chemiker. Anders jedoch, wenn die Bemusterung von dem Empfänger des Handelsdüngers zu geschehen hat. Um hier den immer wiederkehrenden Analysendifferenzen vorzubeugen, sind von der Düngerabtheilung der deutschen landwirthschaftlichen Gesellschaft die folgenden Beschlüsse festgesetzt und seit dem 1. Januar 1891 in Kraft:

Die Probenahme hat von dem Empfänger oder dessen Beauftragten an der Bahnstation oder innerhalb zweier Tage nach Eintreffen am Empfangsort, entweder im Beisein eines Vertreters des Lieferanten oder unter Mitwirkung einer unparteiischen, mit diesen Bedingungen bekannt zu machenden Persönlichkeit, nach folgendem Verfahren zu geschehen.

Von jedem Quantum unter 200 Ctr. (10 000 kg) sind aus dem Innern eines jeden auf dem Transport nicht beschädigten fünften, bei 200 Ctr. (10 000 kg) und darüber aus jedem zehnten Sack Muster zu nehmen. Die so gewonnenen Muster jeder Partie sind auf trockener reiner Unterlage innig mit einander zu mischen und aus dieser Mischung drei gleiche Durchschnittsmuster von je etwa $\frac{1}{2}$ kg zu bilden, diese in Glas- und Thongefäße zu verpacken, luftdicht zu verschliessen, gemeinschaftlich zu versiegeln und mit Inhaltsangabe zu versehen. Es ist ein Probenahmeattest, in welchem Fabrikant, Marke, Sackzahl, Gewicht und Gehaltsgarantie angegeben, auszufertigen und gemeinschaftlich zu unterschreiben. In Streitfällen haben nur solche Proben Giltigkeit, bei welchen die Aufnahme dieses Attestes erfolgte.

II. Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium¹⁾.

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung zu beschränken.

3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen. Die eine Hälfte der Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zur Höhe von 1 kg in unvorbereitetem Zustande in dicht schliessenden Gläsern in einem kühlen Raume ein Vierteljahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, so weit nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bei 105 bis 110° bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses ausserdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, dass, soweit es sich um die Feststellung des Gehalts bei der Controle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Glasgefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250 bis 500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesendeten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muss sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

III. Allgemeine Untersuchungsmethoden der Handelsdünger.

1. Die Stickstoffbestimmung.

a) Methode Will-Varrentrapp-Péligot. Dieselbe ist überall da zulässig, wo der Stickstoff nur in Form von Ammoniak- und organischen Verbindungen vorhanden ist. Enthält die Substanz ungefähr $\frac{1}{2}$ Proc. Stickstoff in Form von Salpetersäure, so sind besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig; bei höherem Gehalte an Salpetersäure verliert die Methode an Genauigkeit.

¹⁾ Vereinbarungen der Versuchsstationen und Düngerfabrikanten, verhandelt in Bremen den 18. September 1890.

Ausführung. Ein 35 cm langes, 12 mm weites, an einem Ende in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes Rohr, von schwer schmelzbarem Glase, wird etwa 4 cm weit mit feinkörnigem Natronkalk (Aetzkalk mit Natronlauge gelöscht) beschickt. Hierauf wird in einem Porzellanmörser die Substanz mit Natronkalk innig, unter Vermeidung starken Druckes, gemischt und diese Mischung ebenfalls in das Rohr gebracht. Der Mörser und aufgesetzte Trichter werden nun mit Natronkalk sorgfältig nachgespült und endlich noch eine Schicht Natronkalk so weit vorgelegt, dass noch ein freier Raum von etwa 4 cm Röhrenlänge übrig bleibt. Die Schicht reinen Natronkalkes soll wenigstens 10 cm betragen.

Das Eintragen der Substanz in das Rohr muss so geschehen, dass bei etwaigem Gehalt derselben an Ammoniakverbindungen kein Ammoniakverlust eintreten kann. Um dem vorzubeugen, mischt man entweder die Substanz im Rohre mit Natronkalk mit Hülfe eines korkzieherartig gewundenen Kupferdrahtes, oder man mischt die Substanz im Mörser mit etwa dem gleichen Gewicht bei 110° entwässerter Oxalsäure oder Zucker und trägt dies Gemisch in kleinen Portionen schichtenweise mit Natronkalk in's Rohr ein. Das Ganze wird durch einen Pfropfen aus reinem geblühten Asbest locker verschlossen und nun das Rohr zur Bildung eines Canals gelinde aufgeklopft. Den Verschluss der Röhre bildet ein luftdicht schliessender Gummistopfen, welcher in seiner Durchbohrung den Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat, oder den Péligot'schen Apparat als Vorlage trägt. Auch die Volhard'sche Vorlage, eine Combination des Will'schen Apparates mit dem Erlenmeyer'schen Kölbchen ist sehr empfehlenswerth¹⁾, ebenso die von Arnold²⁾.

Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gelegt, zunächst der vordere Theil, der mit reinem Natronkalk, beschickt wurde, erhitzt bis zum lebhaften Glühen und alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre. Auf diese Weise gelingt es, den Gang der Verbrennung so zu leiten, dass fortwährend Gasentwicklung stattfindet. Hat die Gasentwicklung eben aufgehört und beginnt die Säure in der Vorlage zurückzusteigen, so löscht man die Gasflammen aus, kneift die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt entweder direct oder mit Hülfe eines an die Vorlage angesetzten Aspirators etwa das 10 fache Volumen der Verbrennungsröhre atmosphärische Luft durch, um alles in dem Rohr noch vorhandene Ammoniak in die Säure zu leiten. Die Luft darf jedoch erst durchgesaugt werden, wenn das Rohr nicht mehr glüht.

Der Apparat wird nunmehr auseinander genommen, die Vorlage mit destillirtem Wasser ausgespült, der Inhalt der letzteren mit einigen Tropfen

¹⁾ Z. anal. Ch. **14**, 332.

²⁾ Rep. an. Ch. **5**, 57.

Lackmus, Corallin- oder Cochenilletinctur versetzt und mit Natronlauge, resp. Barythydrat bis zum Eintritt der Endreaction titirt.

Soll die Péligot'sche Modification des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens regelmässig ausgeführt werden, so empfiehlt es sich unter Umständen, die gläserne Verbrennungsröhre durch eine eiserne zu ersetzen. Es geschieht dies bei der Anwendung des Thibault'schen¹⁾, sowie des von Stutzer und Reitmair²⁾ unter Zugrundelegung der Wagner'schen Arbeiten modificirten Verfahrens.

b) Methode Dumas. Die Verbrennung der Substanz geschieht wie bei der Elementaranalyse mit Kupferoxyd. Der entweichende Stickstoff wird über Quecksilber aufgefangen. Die Resultate sind immer zuverlässig, in welcher Form der Stickstoff auch sei, dagegen ist die Ausführung so umständlich, dass das Verfahren in technischen Laboratorien selten in Anwendung kommt. Genaue Beschreibung der Methode weist jedes Lehrbuch der organischen Chemie auf.

c) Methode Ruffle. Eine Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode, welche auch bei Anwesenheit von Oxyden des Stickstoffs anwendbar ist³⁾.

Schon vor Bekanntwerden der Methode Ruffle waren für die Will-Varrentrapp'sche Methode Veränderungen vorgeschlagen, durch welche eine kräftige Reductionswirkung hervorgebracht wird⁴⁾. Besonders gute Resultate lieferte das xanthogensaure Kali.

d) Methode König. Diese Art der Untersuchung⁵⁾, welche besonders für salpeterhaltige Guanos gute Resultate liefert, ist eine combinirte Oxydations- und Reductionsmethode. Die Oxydation geschieht durch Kalilauge mit Permanganat, die Reduction durch Zink und Eisenpulver mit Alkohol zu der alkalischen Flüssigkeit gebracht.

e) Methode Kjeldahl. Selten hat wohl eine Methode so schnell Eingang in die analytische Praxis gefunden, wie die im Jahre 1883 zuerst von dem Kopenhagener Chemiker Kjeldahl⁶⁾ publicirte Stickstoffbestimmung. Das Verfahren hat seitdem wesentliche Verbesserungen durch andere Chemiker erfahren, das Princip ist jedoch geblieben, nämlich Ueberführung der Stickstoffverbindungen der Substanz in schwefelsaures Ammoniak durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart Sauerstoff abgebender Körper. Nach Beendigung der Oxydation wird mit Natronhydrat, event. noch einigen Zusätzen, übersättigt und das Ammoniak ab-

¹⁾ Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl., 2. Bd., 72.

²⁾ Rep. an. Ch. **5**, 333.

³⁾ Z. anal. Ch. **21**, 512; ferner **22**, 433 und **23**, 43.

⁴⁾ Z. anal. Ch. **18**, 106 und 486.

⁵⁾ Rep. an. Ch. **3**, 1.

⁶⁾ Z. anal. Ch. **22**, 366.

destillirt. Kjeldahl wandte zur Oxydation pulverisirtes Permanganat an. Hierauf wurde mit Phosphorsäureanhydrid gearbeitet und weiter auf Vorschlag von Wilfarth¹⁾ mit Metalloxyden (Kupferoxyd, Quecksilberoxyd). Sehr empfehlenswerth für technische Laboratorien ist die von Stutzer²⁾ gegebene Vorschrift (vergl. auch S. 322 dieses Bandes).

Ausführung. Das Aufschliessen der Substanz findet in Kochkolben von 350 ccm Rauminhalt statt, welche aus gut gekühltem Kaligläse hergestellt und mit weitem Halse versehen sind. Ist 1 g der Substanz in den Kolben gebracht, so werden annähernd (nach Augenmaass) 0,7 g HgO zugefügt, dann mit 20—25 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen und auf einem Drahtnetze mittelst eines Bunsen-Brenners erwärmt, anfangs mit schwacher, später mit starker Flamme, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Um ein Verspritzen von Schwefelsäure während des Aufschliessens zu vermeiden, haben sich die zuerst von Kreuzler³⁾ empfohlenen, aus einer weiten Glasröhre herzustellenden Glasstopfen, welche einerseits in eine unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen sind, sehr gut bewährt. Ausserdem ist zu bemerken, dass man den Kolben vor dem Erwärmen (wie schon früher von Morgen, Chem. Z. 1884 S. 434 empfohlen) geneigt auf das Drahtnetz legt, damit nicht die untere oft ungleichmässig starke Fläche des Kochkolbens erhitzt wird, sondern die gleichmässig starke Seitenfläche. Um dem Kolben eine feste Stellung zu geben, ist es nöthig, dem Halse desselben einen festen Ruhepunkt zu bieten. Das Aufschliessen findet in einem gut ziehenden Abzuge statt. Die Tischfläche des Abzuges, auf welcher der Apparat steht, wird mit Sand dick bestreut, damit bei etwaigem Springen eines Kolbens die siedende Schwefelsäure in den Sand fliesst und mit Ausnahme einer event. Verunreinigung des Brenners keine weiteren Zerstörungen anrichten kann. Ein Ersatz des Drahtnetzes durch ein Sandbad dürfte weniger empfehlenswerth sein, da in vielen Fällen, namentlich bei Untersuchung vegetabilischer und animalischer Stoffe, des Schäumens wegen, im Anfang schwache, später stärkere Erwärmung stattfinden muss. Im Sandbade ist die Temperatur weniger gut regulirbar, auch erhalten die Glaskolben durch den Sand leicht feine Risse und werden dadurch schneller unbrauchbar. Ist die siedende Masse schliesslich farblos geworden, so löscht man die Flamme, lässt erkalten und spült den Glasstopfen und den Inhalt des Kolbens mit Wasser in einen als Destillationsgefäss dienenden Erlenmeyer-Kolben von $\frac{3}{4}$ Liter Rauminhalt. Die abgekühlte saure Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Corallinlösung versetzt. Man erkennt nun schnell, wann von der nun zuzufügenden Natronlauge

1) Chem. Z. 9, 286, 502.

2) Journ. f. Landw. 24, 1886, 147.

3) Landw. Vers.-Stat. 31, 270.

von 30 bis 32° B. ein mässiger Ueberschuss vorhanden ist. Jetzt werden möglichst schnell 25 ccm einer 10 proc. Lösung von Schwefelkalium sowie einige Körnchen fein granulirtes Zink hinzugefügt, und der Kolben sofort mit dem Destillationsrohr verbunden, indem man ihn mit einem durchbohrten Gummistopfen schliesst, in dessen Oeffnung das untere Ende eines Kugelrohres angebracht ist. Die Kugel hat einen Durchmesser von ungefähr $6\frac{1}{2}$ cm, und ist in dieselbe ein Rohr eingeschmolzen, welches, die Kugel durchbrechend, nur schwach gebogen ist und mittelst eines Gummistopfens im eigentlichen Destillationsrohr befestigt wird. Durch Anwendung dieser Kugel mit eingeschmolzenem Rohre wird ein Uebersteigen von Natronhydrat in das Destillationsrohr vollständig vermieden, ein Uebelstand, der bei directer Verbindung des Destillationskolbens mit dem Kühlrohre mittelst einer einfachen gebogenen Glasröhre fast immer eintreten würde. Das Destillationsrohr besteht aus einem Rohre von 2 cm Durchmesser und 65 cm Länge, an welches ein engeres, gebogenes Rohr angeschmolzen ist. Letzteres taucht in die in der Vorlage befindliche verdünnte Schwefelsäure ein. Als Vorlage benutzt man Erlenmeyer-Kolben von 250—300 ccm Rauminhalt.

Die Destillation geschieht ohne Kühlung und dauert 20 bis 30 Minuten. Das Destillationsrohr hat solchen Rauminhalt, dass ein etwaiges Zurücksteigen der Schwefelsäure in den Destillationskolben ganz unmöglich ist. Während der Destillation geräth durch die heissen Wasserdämpfe die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit in's Sieden, es ist indess nicht der geringste Verlust an Ammoniak oder Schwefelsäure zu befürchten und haben wir in dieser Weise viele tausend Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Durch die Vermeidung der Wasserkühlung ist die Bedienung der Apparate erleichtert, es wird Raum gespart (auf einem Tische von 2 Meter Länge haben 14 Destillationsapparate nebeneinander Platz), und wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit nicht unnöthig vermehrt, so dass das Titiren leicht ausgeführt werden kann.

An der Versuchsstation Halle wird die Kjeldahl'sche Methode wie folgt ausgeführt¹⁾. 1,5 g, bei sehr stickstoffreichen Substanzen, wie Hornmehl, Blutmehl etc. nur 1,0 g und bei schwefelsaurem Ammoniak 0,7 g werden in einen 150 bis 180 ccm fassenden, aus bestem Kaligläse gefertigten Kolben gebracht, mit 20 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure von 1,845 spec. Gewicht und mit einem Tropfen metallischem Quecksilber im Gewicht von 0,8—0,9 g versetzt. Bei Substanzen, welche viel organische Stoffe enthalten und bei der Zersetzung stark schäumen, fügt man noch ein Körnchen Paraffin hinzu. Der Kolben wird mit einem kegelförmigen, locker schliessenden Glasstopfen verschlossen und auf einem geeigneten

¹⁾ Chem. Ind. 13, 135.

Gestell in schräger Lage zum Erhitzen aufgestellt. Zu Anfang, während der stürmischen Reaction, stellt man die Flamme nicht unter den Kolben, sondern daneben, so dass nur das den Kolben tragende eiserne Gestell erhitzt wird. Sobald die Masse nicht mehr aufbläht und schäumt, schiebt man die Flamme direct unter den Kolben und steigert die Temperatur allmählich bis zum lebhaften Sieden der Flüssigkeit. Die Zersetzung ist erst dann als beendet anzusehen, wenn die Flüssigkeit absolut farblos geworden ist; bei Düngemitteln ist dieser Punkt, mit Ausnahme der an organischer Substanz sehr reichen, wie Blutmehl etc., in längstens 2 Stunden erreicht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwa 100 ccm Wasser, spült die Mischung in den etwa 600 ccm fassenden Destillationskolben und fügt die entsprechende Menge Natronlauge, in welcher die eineinhalbfache der zur Ausfällung des Quecksilbers erforderlichen Menge Schwefelkalium bereits enthalten ist, sowie einige Körnchen gestossenes Zink hinzu. Der Destillationskolben wird mit einem Kautschukstopfen, in welchem sich ein Kugelrohr befindet, geschlossen. An das Kugelrohr schliesst sich ein etwa 70 cm langes Glasrohr aus Kaliglas, an dieses ein rechtwinklig gebogenes Rohr an, welches letzteres in die in der Vorlage befindliche Säure eintaucht. Als Vorlage dient ein Erlenmeyer'scher Kolben. In denselben werden 20 ccm der titrirten Schwefelsäure nebst 50 ccm Wasser gebracht. Man destillirt ohne Kühlung, so dass die Dämpfe durch die Säure der Vorlage streichen und die Flüssigkeit erhitzen und dadurch von Kohlensäure, die im Wasser enthalten war oder sich beim Eingiessen der Natronlauge aus dieser entwickelte und nicht sofort absorbiert wurde, befreien. In 20—25 Minuten ist alles Ammoniak überdestillirt. Ein Verlust an Ammoniak findet nicht statt. Es empfiehlt sich, während der Destillation scharf zu kochen, so dass auch die Säure in der Vorlage 8—10 Minuten lang stark erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt der Vorlage mit Barytwasser unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator titrirt.

Enthält der zu untersuchende Körper Nitrate, so wird von diesen ein beträchtlicher Theil, wie auch schon Kjeldahl fand, zu Ammoniak reducirt.

Warington¹⁾ entfernt die Nitrate durch Erhitzen der Substanz mit Eisenoxydulsulfat und starker Salzsäure. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird die Masse mit conc. Schwefelsäure nach Kjeldahl weiter behandelt.

Arnold²⁾ benutzt auf 0,5 g Substanz 1 g Benzoësäure, 1 g Zucker und 20 ccm Schwefelsäure. Nach der Oxydation werden noch 1 g Quecksilber und 0,5 g wasserfreies Cuprisulfat zugesetzt und hierauf so lange gekocht, bis die Flüssigkeit nach dem Erkalten farblos ist.

¹⁾ Chem. N. 1885, 52, 162.

²⁾ Z. Chem. Ind. 1887, 1, 4.

E. Aubin und L. Alla¹⁾ geben für die Bestimmung nach Kjeldahl die Anwendung von 0,5 g Substanz, 20 ccm Schwefelsäure von 66° B. und 0,5 g Quecksilber als die geeignetsten Verhältnisse an. Nach anderthalb Stunden war die Flüssigkeit farblos.

Sehr empfehlenswerth für salpeterhaltige Düngemittel ist die Modification von Jodlbaur²⁾. Dieselbe giebt, richtig ausgeführt, Zahlen, welche mit den nach Dumas erhaltenen vorzüglich übereinstimmen.

Ausführung. 10,0 g Substanz werden mit der gleichen Menge Gyps auf das Feinste verrieben, von dieser Mischung 2,0 g in den Zersetzungskolben gebracht und mit 1 Tropfen Quecksilber und 30 ccm einer Mischung aus Phenol-schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid versetzt. Dieses Gemisch wird bereitet, indem man einerseits 75 g Phenol in reiner concentrirter Schwefelsäure, andererseits 250 g Phosphorsäureanhydrid in concentrirter Schwefelsäure löst, nach dem Erkalten beide Lösungen mischt und mit Schwefelsäure das Volumen auf 1875 ccm bringt. Diese Mischung enthält in 30 ccm 1,2 g Phenol und 4,0 g Phosphorsäureanhydrid. Nachdem man die Substanz mit diesem Gemische übergossen und durch Umschwenken gelöst hat, lässt man $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen, fügt unter sorgfältigem Abkühlen der Mischung allmählich 2,5 g Zinkstaub hinzu, lässt 2 Stunden stehen und verfährt dann mit dem Erhitzen, wie oben angegeben ist.

Zum Abmessen des Quecksilbers für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung bedient man sich zweckmässig des Apparates von Wrampelmeyer³⁾ oder einer Bürette mit enger Ausflussöffnung.

f) Bestimmung des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs.

1. Durch Destillation mit Natronlauge. Die Ausführung ist oben bei der Kjeldahl'schen Methode genau beschrieben. Enthält die Substanz neben dem Ammoniakstickstoff leicht zersetzliche organische Verbindungen (Peru-Guano), so destillirt man zweckmässig mit gebrannter Magnesia.

In vielen Laboratorien wird an Stelle der Natronlauge mit Kalkmilch gearbeitet.

2. Im Azotometer⁴⁾. Die Resultate sind bei guter Ausführung sehr zuverlässig, die Methode wird aber in Fabriklaboratorien selten angewandt.

g) Bestimmung des organischen Stickstoffs. Man wende die Will-Varrentrapp'sche oder modificirte Kjeldahl'sche Methode an. Ist gleichzeitig Ammoniakstickstoff vorhanden, so wird dieser für sich bestimmt und abgezogen. Enthält die Substanz auch noch Nitrate, so werden diese

¹⁾ C. r. 108, 246.

²⁾ Ueber weitere, namentlich für die Untersuchung von Chili-Salpeter bestimmte Modificationen dieser Methode siehe S. 319.

³⁾ Z. anal. Ch. 28, 333.

⁴⁾ Siehe S. 68 dieses Werkes, ferner P. Wagner, Lehrb. d. Düngerfabr. und Chem. Z. 1884, 8, 649.

bei der Will-Varrentrapp'schen Methode nicht gefunden, wenn man Natronkalk ohne Zusatz anwendet und die Temperatur im Verbrennungsofen nicht über dunkle Rothglut steigert.

h) Bestimmung des Salpeterstickstoffs¹⁾.

1. Nach Kjeldahl-Jodlbaur (s. o.).

2. Durch Reduction mit Aluminium²⁾. 10 g Substanz werden zu 1 l gelöst, hiervon 50 ccm mit 100 ccm Wasser, 25 ccm Natronlauge von 33° B. und mit 3 g Aluminiumdraht versetzt. Man setzt die Mischung Abends im Destillationsapparate des Kjeldahl'schen Apparats an, lässt über Nacht stehen und destillirt am andern Morgen das Ammoniak ab.

3. Bei salpetersauren Salzen ist auch die directe Bestimmung mittelst der Chromat- oder der Quarz-Methode zu empfehlen.

4. Volumetrische Bestimmung nach Schlösing-Grandeau (S. 329).

Die salpetersauren Salze werden durch Eisenchlorür und Salzsäure zersetzt und aus dem Volumen des gefundenen Stickoxydes der Stickstoffgehalt berechnet. Diese Art der Ausführung ist besonders empfehlenswerth, wenn häufig Salpeterstickstoff-Untersuchungen in grösserer Zahl vorkommen und desshalb für Salpeter-Analysen neben der Ulsch'schen Methode (S 322) und der Bestimmung mittelst Nitrometer (S. 326) geeignet.

2. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Einleitung. In den Handelsdüngern tritt uns die Phosphorsäure in drei verschiedenen Formen entgegen, so zwar, dass wir in dem einen Dünger nur eine Form der Phosphorsäure, in anderen zwei, in einzelnen Fällen sogar alle drei Formen der Phosphorsäure zu bestimmen haben.

Die Phosphorsäure bildet als dreibasische Säure von der Zusammensetzung H_3PO_4 drei Reihen von Salzen; es haben beispielsweise die Kalksalze folgende Zusammensetzung:

$CaH_4(PO_4)_2$ einbasisch phosphorsaurer Kalk.

$Ca_2H_2(PO_4)_2$ zweibasich phosphorsaurer Kalk.

$Ca_3(PO_4)_2$ dreibasich phosphorsaurer Kalk.

Der erstere, der einbasisch phosphorsaure Kalk, ist in Wasser löslich und wird seine Phosphorsäure in den Düngemitteln, neben etwa vorhandener freier Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalisalzen, einfach als lösliche Phosphorsäure bezeichnet und bestimmt.

Die zweibasich phosphorsauren Salze können in den Düngern, falls nicht schon ursprünglich vorhanden, durch Wechselwirkung von Eisen- und Thonerdeverbindungen auf einbasisch phosphorsauren Kalk entstehen.

¹⁾ Vergl. auch die S. 326 beschriebene Bestimmung mittelst des Nitrometers.

²⁾ Landw. Vers.-Stat. Bd. 37, Heft 3.

Man bezeichnet diesen Process als das „Zurückgehen“ der Phosphorsäure und bestimmt also bei der Analyse zweibasisch phosphorsauren Kalk, resp. die zurückgegangene Phosphorsäure. Diese Salze sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in einer Auflösung von citronensaurem Ammoniak.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet mit Kalk, Thonerde und Eisenoxyd unlösliche Verbindungen, es ist dies die in den natürlichen Phosphaten hauptsächlich vorkommende Modification.

Durch Behandlung mit starken Säuren werden die Phosphate aufgeschlossen, d. h. die unlösliche Phosphorsäureform in die wasserlösliche übergeführt.

Für die Bestimmung des Werthes der aufgeschlossenen Phosphate (Superphosphate) ist im Allgemeinen der Gehalt an löslicher Phosphorsäure maassgebend, andere Düngemittel, sowie die Rohmaterialien zur Superphosphatfabrikation erfahren ihre Werthbestimmung nach dem Gehalte an sog. Gesammtphosphorsäure, bezw. dreibasisch phosphorsaurem Kalk. Die in citronensaurem Ammoniak oder sog. citratlösliche Phosphorsäure wird in Deutschland nur in seltenen Fällen berücksichtigt.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure und Gesammtphosphorsäure.

1. Als die beste Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure ist die Molybdänsäure-Methode anzusehen. Wohl keine analytische Methode ist so viel bearbeitet als gerade die Molybdänsäure-Methode. Es sind daher und werden immer noch viele specielle Vorschriften für dieselbe von Chemikern empfohlen, die, alle der Beachtung im höchsten Grade werth, doch wieder unter sich nicht absolut übereinstimmende Resultate geben. Die von A. Stutzer und P. Wagner sowie Anderen vorgeschlagenen Modificationen vereinfachen allerdings das Molybdänsäureverfahren wesentlich, in allen Fällen jedoch, wo es sich um eine genaue Untersuchung handelt, sollte man die Vorschrift von Abesser, Jani und Maercker¹⁾ anwenden.

Ausführung. Das zur Analyse abgemessene Quantum der von Kieselsäure befreiten Flüssigkeit, 50 bis 100 ccm (etwa 0,1 bis höchstens 0,2 g P_2O_5 enthaltend), versetzt man mit 100 bis 200 ccm Molybdänlösung, wodurch alle Phosphorsäure in Form eines schweren, gelben Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon gefällt wird. Man erwärmt das Gemisch im Wasserbade bei 70 bis 80° C. eine halbe Stunde lang, lässt völlig absitzen und prüft dann die klar über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, ob die Fällung vollständig erreicht ist.

Ist dies der Fall, so filtrirt man durch ein kleines glattes Filter und wäscht dieses sammt dem Niederschlage mit einer verdünnten Molybdän-

¹⁾ Z. anal. Ch. **12**, 239.

lösung (1 : 1) wiederholt aus. Man hat dabei nicht nöthig, das Glas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, sorgfältig von dem Niederschlage zu reinigen, sondern man lässt die letzten Antheile desselben darin, setzt demnächst das ausgewaschene Filter mit dem Niederschlage darüber und löst diesen durch Aufspritzen von wenig Ammoniak und heissem Wasser vollständig auf. Nach sorgfältigem Auswaschen des Filters mit heissem Wasser fügt man Salzsäure zu dem Filtrate, bis der neuentstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder auflöst, kühlt sodann die Flüssigkeit durch Einstellen des Glases in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur ab und fällt unter starkem Umrühren durch tropfenweises Hinzufügen von Magnesia-Mixtur (s. Vorschrift). Hierzu bedient man sich zweckmässig des combinirten Rühr- und Eintröpfelapparates, Fig. 67, der durch ein

Fig. 67.

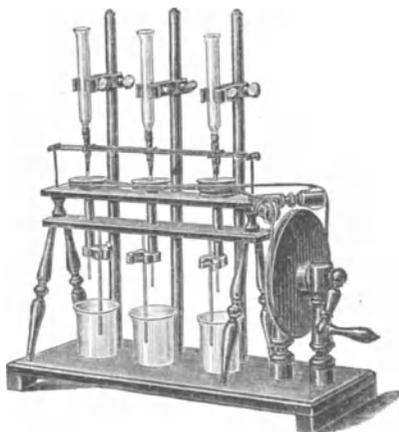
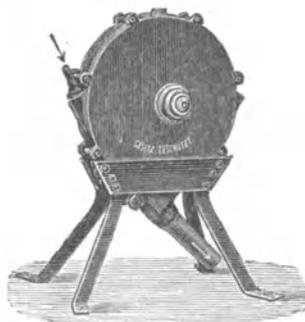


Fig. 68.



kleines Wassertreibrad Fig. 68 in Bewegung gesetzt wird¹⁾. Die Anwendung der Apparate ergibt sich ohne Weiteres aus den Abbildungen.

Auf je 0,1 g P_2O_5 verwende man 10 ccm Magnesia-Mixtur und setze während des Rührens noch etwa 25 ccm Ammoniak (1 : 3) hinzu. Nach etwa halbstündigem Rühren ist alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, man kann nun sofort filtriren. Das Filter mit Niederschlag wird nach gutem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak sogleich feucht in einen gewogenen Platintiegel gebracht (Spitze des Filters nach oben) und erst langsam, bis zur Veraschung des Filters, alsdann $\frac{1}{2}$ Stunde lang stark über einem kräftigen Brenner (Muencke-Brenner) oder einem Gebläse geblüht. Der aus pyrophosphorsaurer Magnesia bestehende Rückstand wird gewogen und auf P_2O_5 berechnet.

¹⁾ Die Apparate sind zu beziehen durch C. Gerhardt, Bonn.

Nach Isbert und Stutzer braucht bei der Molybdänmethode die Kieselsäure nicht entfernt zu werden, sofern man zum Auswaschen des gelben Niederschlages reines Wasser verwendet¹⁾. P. Wagner benutzt zum Auswaschen des gelben Niederschlages eine Lösung von 150 g Ammonnitrat und 10 ccm Salpetersäure in 1 Liter Wasser.

2. Die Citratmethode²⁾. Vor einigen Jahren wurde durch die Arbeiten von K. Müller, Vogel, Reis und Andern die Aufmerksamkeit auf die schon so vielfach versuchte sogenannte Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure gelenkt. Das Verfahren bezweckt die directe Fällung der Phosphorsäure durch Magnesia in ammoniakalischer Flüssigkeit, indem durch Zusatz von Citronensäure das Mitfallen von Kalk, Eisen, Thonerde und anderen Basen verhindert wird. Es war schon lange bekannt, dass diese Methode eine Compensationsmethode ist, d. h. dass einerseits ein Theil der Phosphorsäure sich der Fällung entzieht, während andererseits eine gewisse Menge der genannten Basen in den Magnesianiederschlag gelangt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei Einhaltung ganz bestimmter Verhältnisse hierdurch ein vollständiger Ausgleich stattfinden kann, so dass das Gewicht der in den Niederschlag gelangenden Verunreinigungen dem Gewichte der in Lösung bleibenden Phosphorsäure entspricht; es zeigen daher in diesem Falle die Bestimmungen nicht nur unter sich, sondern auch im Vergleich mit der Molybdänmethode die schärfste Uebereinstimmung. Diese befriedigende Uebereinstimmung, im Verein mit der schnellen und einfachen Ausführung des Verfahrens, führten zu dem Bestreben, die geeignetsten Bedingungen zu ermitteln, deren Einhaltung in allen Fällen die Erlangung durchaus zuverlässiger Resultate gewährleistet. Dieses ist durch die besonders seitens der Versuchsstationen nach dieser Richtung ausgeführten Arbeiten in befriedigendster Weise gelungen, und die Citratmethode hat seitdem die ausgedehnteste Verbreitung in allen den Laboratorien gefunden, wo es sich darum handelt, in kurzer Zeit eine grosse Anzahl von Bestimmungen auszuführen. Die Brauchbarkeit dieser Methode für diesen Zweck ist durch die seit Jahren ausgeführten Controlanalysen jetzt als mit Sicherheit erbracht zu bezeichnen.

Es sollen hier die Citratmethoden nach Müller und Maercker aufgeführt werden, die, nur wenig verschieden von einander, beide vorzügliche Resultate liefern.

Müller's Methode. 50 ccm Lösung entsprechend 1 g Substanz werden mit 20 ccm Citronensäure-Lösung (500 g Citronensäure zu einem Liter in Wasser gelöst) versetzt und hierauf mit Ammoniak nahezu neutralisirt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden 25 ccm der üblichen

¹⁾ Chem. Cbl. 1889, 2, 57.

²⁾ Chem. Ind. 8, 139.

Magnesia-Mixtur hinzugefügt und einige Zeit, am besten mit der Rührmaschine, gerührt, bis der Niederschlag sich auszuschleiden anfängt. Alsdann setzt man $\frac{1}{3}$ Volumen 10 proc. Ammoniak hinzu und rührt noch etwa 20 Minuten. Die Filtration geschieht, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat.

Enthält die Substanz mehr als 20—25 Proc. Phosphorsäure, so nehme man 25 ccm der Lösung und 25 ccm Wasser.

Maercker's Verfahren. 1500 g Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit 5000 ccm 24 procentigem Ammoniak versetzt und auf 15 000 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Phosphatlösung werden mit dieser Citronensäurelösung versetzt, möglichst schnell 25 ccm Magnesia-Mixtur zugefügt und $\frac{1}{2}$ Stunde im Rührapparate ausgerührt (vgl. specielle Vorschriften für die Untersuchungen).

b) Gewichtsanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erfolgt nach denselben Principien, wie die der unlöslichen Phosphorsäure, das Nähere ist unter den speciellen Vorschriften (s. u.) angegeben.

c) Maassanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die maassanalytische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten ist nur bei Phosphaten zulässig, welche keine Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde enthalten. Da jedoch bei Weitem die meisten Superphosphate dieser Anforderung nicht entsprechen, so muss vor der Titration das Eisenoxyd und die Thonerde abgetrennt werden. Bei Superphosphaten, deren Gehalt an Phosphorsäure nicht erheblich mehr, als 20 Proc. beträgt, werden 200 ccm Lösung mit 50 ccm essigsaurer Natron- oder essigsaurer Ammoniaklösung (100 g reines essigs. Ammoniak, 100 ccm concentrirte Essigsäure auf ein Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und als zur Hälfte aus Phosphorsäure bestehend bestimmt.

Bei Superphosphaten mit erheblich mehr als 20 Proc. löslicher Phosphorsäure werden 100 ccm Filtrat nach dem Verdünnen mit 100 ccm destillirtem Wasser mit 50 ccm essigsaurer Ammoniakflüssigkeit versetzt und alsdann wie oben verfahren. Zur Ausführung der Titration werden 50 ccm der vom phosphorsauren Eisenniederschlag abfiltrirten, durch das Waschwasser der letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden

Superphosphates (darin 40 ccm ursprüngliche Lösung und 10 ccm essigsaurer Ammoniaklösung) verwendet. Bei eisenfreien Superphosphaten wird die Lösung von 20 g in einem Liter, davon 50 ccm entsprechend 1 g Substanz, mit 10 ccm essigsaurer Natron- oder Ammoniaklösung versetzt und in diese Flüssigkeit sogleich titrirt.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene essigsaurer Flüssigkeit versetzt man ohne zu erwärmen mit titrirter Uranlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf eine weisse Porzellanplatte gebracht, mit einigen Körnchen fein zerriebenen gelben Blutlaugensalzes eine braune Färbung giebt. Man erhitzt nun zum Sieden und bestimmt durch allmähliches Zusetzen von Uranlösung genau den Punkt, wo die erste schwache Braunfärbung auf der Porzellanplatte, nach Zusatz des Blutlaugensalzes, eintritt. Aus der an der Burette abgelesenen Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Uranlösung wird der Phosphorsäuregehalt berechnet.

Das Erhitzen der Flüssigkeit geschieht entweder im Erlenmeyer'schen Kölbchen auf dem Drahtnetze, oder durch Einsetzen eines kleinen Bechergläschens in ein kochendes Wasserbad.

Anstatt des zerriebenen Blutlaugensalzes kann auch eine Lösung von Blutlaugensalz in Wasser angewandt werden, alsdann ist dieselbe jedoch jeden Tag frisch zu bereiten.

Weitere Methoden zur volumetrischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure haben sich nicht in die analytische Praxis einzubürgern vermocht, es soll daher hier nur auf die betreffende Litteratur verwiesen werden¹⁾.

d) Bestimmung der sog. citratlöslichen Phosphorsäure.

Für die Bestimmung der sog. zurückgegangenen, assimilirbaren oder citratlöslichen Phosphorsäure liegen eine grosse Anzahl werthvoller Arbeiten vor, ohne dass es bis heute gelungen wäre, eine durchaus zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Form der Phosphorsäure aufzufinden. Besonders beschäftigten sich mit derartigen Untersuchungen Petermann und Joulie, dann Fresenius, Neubauer und Luck²⁾, ferner Herzfeld und Feuerlein³⁾, Wagner und Stutzer⁴⁾. Die bei diesen Methoden gewonnenen analytischen Resultate zeigen Zahlenwerthe von bedeutenden Differenzen, so dass es heute noch unmöglich ist, eine Methode als durchaus empfehlenswerth hinzustellen, es muss in den einzelnen Fällen, wo eine Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure gewünscht wird, dem Analytiker über-

¹⁾ Chem. Z. **1885**, 1465; Arch. Pharm. **1884**, 22.

²⁾ Z. anal. Ch. **10**, 156.

³⁾ Z. anal. Ch. **1881**, 203.

⁴⁾ Chem. Z. **1881**, 581.

lassen bleiben, eine Methode zu wählen. Die Temperatur, das Verhältniss zwischen Substanzmenge und Citratlösung, die Dauer der Digestion, die Beschaffenheit der Citratlösung je nach der Art und Weise ihrer Herstellung, das Vorhandensein verschiedener Substanzen (z. B. Gyps), der Grad der Zerkleinerung — alles dies vermag die Resultate wesentlich zu beeinflussen. Dieses gilt sowohl für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den präcipitirten Phosphaten, als für diejenige der sog. zurückgegangenen, assimilirbaren Phosphorsäure in den Superphosphaten. Es würde hier zu weit führen, die sämmtlichen Methoden ausführlich wiederzugeben und kann nur auf die betreffende Litteratur verwiesen werden. Allgemeinere Anwendung für die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure haben die Methoden Petermann, Fresenius (s. o.) und insbesondere die Wagner'sche Methode gefunden. Letztere soll hier zunächst beschrieben werden.

Wagner's Methode¹⁾. 5 g Superphosphat oder Präcipitat werden mit verdünnter Citratlösung (s. u.) unter Abschlämmen feingerieben und in eine Halbliterflasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, ca. 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur (13—18° C.) stehen gelassen und filtrirt.

50 ccm des Filtrats werden mit so viel Molybdänlösung versetzt, dass auf je 1 mg P_2O_5 1 ccm Molybdänlösung kommt, und dieser Mischung wird so viel concentrirte Ammonitratlösung (s. u.) zugefügt, als das Volumen der Mischung, dividirt durch 4, beträgt²⁾. Nach ca. 20 Minuten langem Stehen im Wasserbade und erfolgter Abkühlung wird filtrirt, der Niederschlag mit verdünnter Ammonitratlösung (s. u.) ausgewaschen und mit 2½ proc. Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück in das Becherglas gespült. Das Filter wird gut nachgewaschen, und in die ammoniakalische Lösung werden 20 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Rühren eingetröpfelt. Nach ca. 1 Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit 2 proc. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht³⁾.

Die Darstellung der erforderlichen Lösungen. 1. Concentrirte Citratlösung. 150 g Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Der neutralisirten Lösung werden 10 g Citronensäure zugefügt und bis zur Marke wird mit Wasser verdünnt. 2. Verdünnte Citratlösung. 1 Vol. concentrirte

¹⁾ Chem. Z. 1886, 1, 19.

²⁾ Es resultirt alsdann ein Gehalt der Mischung von 15 Proc. Ammonitrat.

³⁾ Weitere Citratmethoden sind beschrieben:

C. Mohr, Z. anal. Ch. 23, 487.

J. Laubheimer, Chem. Z. 9, 1870.

Association of official agric. Chem., Chem. N. 51, 19.

Th. S. Gladding, Am. Ch. J. 6, 1.

Citratlösung wird mit 4 Vol. Wasser vermischt. 3. Concentrirte Ammonitratlösung. 750 g Ammonitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. 4. Verdünnte Ammoniumnitratlösung. 100 g Ammonitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. 5. Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammoniak werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt und in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen. 6. Magnesia-Mixtur. 110 g krystallisirtes reines Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium werden in 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 proc. Ammoniak) und 1300 ccm Wasser gelöst.

3. Die Bestimmung des Kali.

Die Bestimmung des Kali im Kainit und anderen Kalisalzen kann zweckmässig in folgender Weise geschehen.

5 g Substanz werden mit etwas Wasser und 20—25 ccm concentrirter Salzsäure in einem 500 ccm-Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Dann verdünnt man auf ungefähr 300 ccm mit Wasser, fällt die Schwefelsäure heiss mit Chlorbarium aus, kühlt ab, füllt auf und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. Vom Filtrate werden 50 ccm mit 10 ccm Platinchlorid (enthaltend 1 g Platin) bis fast zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit 80 proc. Alkohol übergossen und eine Stunde stehen gelassen. Man filtrirt nun durch einen mit Asbestfilter versehenen durchlochten Platintiegel, wäscht mit 80 proc. Alkohol aus, bis das Filtrat farblos ist, dann einige Male mit absolutem Alkohol und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Alsdann wird das Kaliumplatinchlorid im Tiegel mit heissem Wasser gelöst, die Lösung abgesaugt, das Filter mit Wasser, darauf einige Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Differenz giebt das Gewicht des Kaliumplatinchlorids. Es ist nicht zweckmässig, den leeren Tiegel vor dem Abfiltriren zu wägen, sondern man erhält richtigere Zahlen, wenn man, wie angegeben, das Tara-gewicht nachher feststellt. Man beseitigt hierdurch die Fehlerquelle, welche geringe, in Wasser unlösliche Verunreinigungen des Kaliumplatinchlorids hervorrufen könnten. Ferner ist es Bedingung, dass die Ausfällung der Schwefelsäure mit Chlorbarium möglichst genau ist, so dass nur Spuren von Schwefelsäure oder Chlorbarium, es ist dies gleichgültig, in der Flüssigkeit nachweisbar sind. Bei einiger Uebung gelingt dies leicht. Zur Bestimmung des Kali in Düngemitteln, Peruguano etc. empfiehlt sich folgendes Verfahren.

5 oder 10 g Substanz werden im 500 ccm-Kolben in Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure mit Chlorbarium im geringen Ueberschusse gefällt. Ein aliquoter Theil des Filtrates wird mit kohlen-saurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, gekocht, aufgefüllt und filtrirt. Hiervon wird ein Theil in

der Platinschale eingedampft, die Ammoniaksalze fortgeglüht, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die ungelöst bleibenden Verunreinigungen abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, dampft es mit Platinchlorid ein und verfäht wie oben¹⁾.

4. Bestimmung der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird nur in seltenen Fällen in den Düngemitteln ausgeführt, sie geschieht entweder im Scheibler'schen²⁾ oder im Geissler'schen³⁾ Apparate.

5. Bestimmung des Fluors.

Unter Umständen kann in Mineralphosphaten eine Bestimmung des Fluors erwünscht sein, es lässt sich alsdann recht gut nach folgender Methode arbeiten.

Das Verfahren beruht darauf, dass saures Ammonacetat (d. i. mit mehr Essigsäure als zur Neutralisation nothwendig versetztes Ammoniak) aus sauren Lösungen Calciumfluorid, nicht aber Calciumphosphat fällt. 2,5 g werden in einem Platintiegel kurze Zeit geglüht (wodurch verhindert wird, dass sich Eisen- und Thonerdephosphate in verdünnter Salzsäure lösen), dann in einer Reibschale wiederholt mit kleinen Mengen 10proc. Salzsäure zerrieben, filtrirt und nachgewaschen. Man füllt zu 250 ccm auf und giebt 100 ccm zu dem sauren Ammonacetat, wodurch Calciumfluorid gefällt wird. Letzteres wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen⁴⁾.

6. Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde.

Für die Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde in Phosphaten ist die Alkohol-Methode von E. Glaser⁵⁾ vorläufig als maassgebend erklärt. Aeltere Vorschriften, auch die sogenannte conventionelle Methode, geben zu niedrige Zahlen wegen der Löslichkeit der phosphorsauren Thonerde in Essigsäure.

Ausführung. 5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. G. und in etwa 12,5 ccm Salzsäure von 1,12 spec. G. gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm Filtrat gleich 1 g Substanz werden in $\frac{1}{4}$ Literkolben gebracht, dazu kommen 25 ccm Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht.

1) Gef. Privatmittheilung d. Hrn. Dr. Morgen, Halle.

2) Wagner, Lehrb. d. Düngerfabr. 1877, 167.

3) Schumann, Anleit. zur Unters. künstl. Dünger, 32.

4) Chem. N. 1886, 54, 287.

5) Z. angew. Ch. 1889, 22; vergl. daselbst 1891, 3. R. Jones.

Man lässt den Kolben etwa 5 Minuten stehen und schüttelt ihn einige Male, setzt dann etwa 100 ccm Alkohol (95 proc.) zu und kühlt den Kolben ab, füllt dann mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Contraction statt. Nun lüftet man den Stöpsel, füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von Neuem. Nach einstündigem Stehen wird filtrirt. 100 ccm Filtrat gleich 0,4 g Substanz werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol fort ist. Die alkoholfreie Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens.

Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Man lässt erkalten, filtrirt ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd + phosphorsaure Thonerde.

Th. Meyer¹⁾ fand, dass für obige Methode eine Fehlerquelle in der Nichtberücksichtigung der Magnesia liegt. Dieselbe kann in der Weise bestimmt werden, dass man den Sesquioxid-Niederschlag wieder in Salzsäure auflöst, mit etwas Eisenchlorid versetzt und durch Uebersättigen mit Ammoniak von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure befreit. Im Filtrate wird durch phosphorsaures Natron die Magnesia gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

7. Bestimmung des Kalkes.

Ueber die Bestimmung des Kalkes bei Gegenwart von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde und Mangan²⁾ veröffentlicht O. Reitmair in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1889, 357 Untersuchungen, welche die Fällung des Kalkes als Oxalat aus schwach salzsaurer Lösung nach Classen's Vorschrift (Classen, Quantitative Analyse, 2. Auflage, p. 24), sowie die von Immendorff vorgeschlagene maassanalytische Bestimmung des auf diese Weise erhaltenen Kalkoxalates zum Gegenstande haben. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung des Kalkes ohne Abscheidung der Phosphorsäure, des Eisens, der Thonerde und des Mangans und eignet sich daher besonders zur Untersuchung phosphorsäurehaltiger Düngemittel. Die Fällung muss in der oxydirten verdünnten Lösung mit einem grossen Ueberschusse von concentrirtem Ammoniumoxalat erfolgen, der Niederschlag in kürzester Zeit abfiltrirt und mit heissem, verdünntem Ammoniumoxalat, dann mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Der Niederschlag ist frei von Phosphorsäure, enthält aber Beimengungen der Metalle als Oxalate, besonders grössere Mengen Mangan; er wird am besten gereinigt, indem man

¹⁾ Chem. Z. 1890, 102.

²⁾ Vergl. Morgen, Chem. Ind. 1890, 142.

ihn nach dem Glühen in Salzsäure löst und nochmals nach Classen's Vorschrift aus salzsaurer Lösung fällt. Schneller, aber bei Gegenwart grösserer Mengen von Mangan weniger vollständig, gelingt die Reinigung, wenn man die zweite Fällung aus essigsaurer Lösung hervorruft. Das Kalkoxalat kann gewichts- oder maassanalytisch bestimmt werden. Der Verfasser theilt eine Reihe vergleichender Bestimmungen mit, welche mit Thomas-schlacke von hohem Gehalte an Mangan, Eisen und Kieselsäure ausgeführt wurden. Die Lösungen wurden durch Erhitzen von 5 g Substanz mit 20 ccm Salzsäure und 5 ccm Salpetersäure oder auch ohne Salpetersäure durch Erhitzen mit 25 ccm Salzsäure allein bereitet. Bei einigen Versuchen wurde die Kieselsäure abgeschieden, bei anderen nicht. Zum Vergleiche mit der Fällung nach Classen in schwach salzsaurer Lösung fand eine Fällung in essigsaurer Lösung nach vorheriger Entfernung aller Metalle durch Ammoniak und Schwefelammonium statt. Die Fällungen wurden bei der einen Versuchsreihe einmal ausgeführt, während in anderen Reihen zwei- und dreimalige Fällungen vorgenommen wurden. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die einfache Classen'sche Fällung im Mittel einen Fehler von 0,81 Proc. ergibt, dagegen schien die doppelte Classen'sche Fällung ein richtigeres Resultat zu liefern, als eine Kalkbestimmung nach Entfernung der übrigen Metalloxyde durch Ammoniak- und Schwefelammoniumfällung. Ferner zeigte es sich, dass Kieselsäureabscheidung und Oxydation der Lösung weniger von Wichtigkeit sind, als rasche Filtration der Niederschläge.

Die Kalkbestimmung lässt sich auch ausführen im Anschlusse an die Glaser'sche Methode zur Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde¹⁾. Der Kalk wird als schwefelsaurer Kalk gewonnen.

IV. Specielle Vorschriften für die Untersuchungen.

A. Untersuchung der Rohphosphate.

a) Mineralphosphate.

(Phosphorite, Apatite, Kopolithe, Somme- und Belgische Phosphate etc.)

1. Phosphorsäure. Die Phosphate werden in gut gekühlten Halbliterflaschen in Quantitäten von 5 g in feinsten Vertheilung in 50 ccm Königswasser gelöst — welches aus 3 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und 1 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht besteht —, oder mit 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht und 50 ccm Schwefelsäure von 1,8 spec. Gewicht $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgefüllt und durch dichtes Filtrirpapier filtrirt.

¹⁾ Chem. Z. 1890, 14, No. 17. R. Jones.

50 ccm dieser absolut klaren Lösung neutralisirt man annähernd mit Ammoniak und versetzt sie mit 100 ccm Citratlösung, (1500 g Citronensäure, 5000 ccm 24 proc. Ammoniak in 15 l Flüssigkeit, s. o. Maercker's Verfahren) kühlt, fügt 25 ccm Magnesia-Mixtur hinzu und filtrirt nach $\frac{1}{2}$ stündigem Rühren mit dem Rührapparate.

Bei sehr wichtigen und Schieds-Analysen wende man die oben beschriebene Molybdänmethode an.

Berechnung:

Abgewogen = 5 g : 500 ccm, davon 50 ccm = 0,5 g

Gefunden = pyrophosphorsaure Magnesia (= x)

Gesucht = procentischer Gehalt an Phosphorsäure (= y)

$$x \cdot 128 = y$$

Gesucht = procentischer Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kalk (= y)

$$x \cdot 279,2 = y = \text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8.$$

2. Feuchtigkeit. 10 g der Probe werden drei Stunden lang auf 100° C. erhitzt, der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit.
3. Eisenoxyd und Thonerde. Vgl. allgemeine Vorschriften S. 581.
4. Kalk. Vergl. allgemeine Vorschriften S. 582.

b) Guanophosphate.

(Baker und Maldenguano, sowie ähnliche Phosphate.)

1. Phosphorsäure. Ausführung und Berechnung wie bei a) 1.
2. Stickstoff. Die Guanophosphate enthalten zuweilen kleine Mengen Stickstoff. In 2 g der Substanz wird der Stickstoffgehalt durch Verbrennung mit Natronkalk, unter Vorlage von Schwefelsäure bestimmt, die überschüssige Schwefelsäure durch Natronlauge oder Barythydrat zurücktitrirt, oder man bestimmt den Stickstoff nach Kjeldahl.
3. Kohlensäure. In 5 g Substanz wird die Kohlensäure mit Hilfe des Geissler'schen Apparates bestimmt.
4. Wasser. 10 g Substanz werden im Trockengläschen bei 100° drei Stunden getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Wasser berechnet.
5. Sand, Thon und unlösliche Substanz. 10 g Substanz werden in einem Kochfläschchen mit Salpetersäure gekocht, die Lösung nach dem Verdünnen filtrirt, das Filter gut ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Der procentische Gehalt ergibt sich durch einfache Multiplication mit 10.

c) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

Die Untersuchung der Knochenphosphate geschieht wie die der Roh- und Guanophosphate, vergl. a) und b).

Freier Kalk. (Ca O.) In gebrannten Knochen kommt häufig Calciumoxyd vor. Man bestimmt es am besten aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen, von welcher die erste wie bei 3. mit der ursprünglichen Substanz, die zweite mit einer Probe ausgeführt wird, welche mehrmals mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet und darauf bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks erhitzt wird. Aus der Differenz (x) der beiden Resultate berechnet sich der nicht an Kohlensäure gebunden gewesene Kalk (y) wie folgt:

$$\text{CO}_2 = 44 : \text{Ca O} = 56 \text{ wie } x : y.$$

d) Phosphatschlacken.

Die fein gemahlene Schlacken, von dem Entphosphorungsprocesse des Eisens nach Gilchrist Thomas herrührend, die sog. Thomasschlacken, sowie das angereicherte Patentphosphatmehl (Patent Scheibler) finden vielfach Anwendung als Phosphorsäuredünger. Dieselben enthalten nach Wagner¹⁾ 10—25 Proc. Phosphorsäure, im Mittel

16 Proc.	Phosphorsäure
50	- Aetzkalk
7	- Kieselsäure
12	- Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Nach Untersuchungen von Wagner sind die Schlacken als Dünger um so wirksamer, je feiner die Mahlung. Wagner nennt das Schlackenmehl, welches als Rückstand auf einem Siebe von 0,2 mm verbleibt, Grobmehl, dasjenige, welches ein 0,2 mm-Sieb passirt, Feinmehl und den Antheil des Feinmehles, der durch ein 0,1 mm-Sieb geht, Staub. Gut gemahlene Schlacken enthalten ca. 80 Proc. Staub.

1. Phosphorsäurebestimmung. Man befeuchtet 10 g Thomasschlacke in einer Porzellanschale mit wenig Wasser, giebt ungefähr 5 ccm 1 : 1 verdünnter Schwefelsäure und nach dem Erhärten der Masse, welches sehr schnell erfolgt, 50 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu. Ein $\frac{1}{2}$ stündiges starkes Erhitzen des Gemisches auf dem Sandbade genügt zur vollständigen Aufschliessung. Zweckmässig rührt man die breiige Masse während des Erhitzens einige Male durch, verdünnt nach noch nicht vollständigem Erkalten mit 50—75 ccm Wasser, spült in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben, kühlt, füllt auf und filtrirt durch dickes Filtrirpapier. Stehen die sauren unfiltrirten Lösungen, sowohl die der unlöslichen Phosphate, als diejenigen von Thomasschlacken einige Stunden, so geben dieselben, weil inzwischen der ausgeschiedene Gyps krystallinisch geworden, selbst bei Verwendung von weniger gutem Filtrirpapier leicht ganz klare Filtrate.

¹⁾ Wagner, Die Thomasschlacke. 1887.

Zu 50 ccm gleich 1 g Substanz fügt man 100 ccm Citratlösung und verfährt wie oben¹⁾.

Soll die Phosphorsäure im Schlackenmehl nach der Molybdänmethode bestimmt werden, so wird die Schlacke in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und wie S. 574 nach Methode Abesser, Jani und Maercker verfahren.

G. Arth hat bei Abscheidung der Kieselsäure aus salzsaurer Lösung von Thomasschlacke zur Bestimmung der Phosphorsäure durch mehrfaches Eindampfen mit Salpetersäure einen in Salpetersäure unlöslichen, $P_2 O_5$ -haltigen gelben Niederschlag erhalten²⁾.

2. Feinmehlbestimmung. Die Ausführung der Feinmehlbestimmung in Thomasphosphatmehlen erfolgt nach der zu Bonn getroffenen Vereinbarung. Dieselbe lautet: 50 g Phosphatmehl werden in ein Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe No. 100 von Amandus Kahl, Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, gebracht und 15 Minuten lang mit der Hand oder einer geeigneten Schüttelvorrichtung geschüttelt.

Auf Fehlerquellen, welche durch mangelhafte Probenahme, Veränderungen des Siebes, Art des Schüttelns etc. veranlasst werden können, macht M. Fleischer in den Landw. Versuchsstationen Bd. 35, S. 442 aufmerksam. Eine öfter zu wiederholende Controle des Siebgewebes ist danach dringend nothwendig. Auch in der Versammlung in Leipzig wurde über häufig vorkommende Differenzen aus oben angeführten Gründen berichtet und von P. Wagner ein öfter auszuführender Vergleich des Siebes mit einem Normalsiebe empfohlen.

e) Präcipitirte Phosphate.

Die präcipitirten Phosphate oder Präcipitate werden genau so wie die Rohphosphate untersucht.

B. Untersuchung der Superphosphate.

1. Phosphorsäure in Wasser löslich.

a) Superphosphate bis 20 Proc. wasserlösliche Phosphorsäure.

Die Extraction der Superphosphate soll in der Weise geschehen, dass 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser

¹⁾ Mittheilung von M. Maercker, Chem. Ind. 1890, 139.

²⁾ Chem. Cbl. 1889, 2, 810.

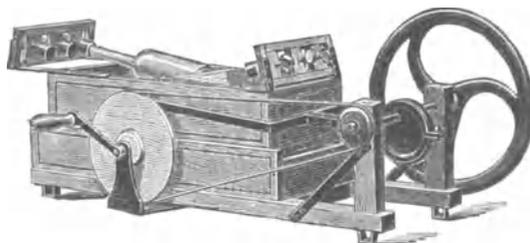
übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesammte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und filtrirt.

Zum Ausschütteln der Superphosphate empfiehlt sich eine mechanisch zu betreibende Schüttelvorrichtung, etwa wie beistehende Figur zeigt¹⁾.

Von den Lösungen der Superphosphate versetzt man 50 ccm = 1 g Substanz mit 50 ccm der Citratlösung, fügt möglichst schnell 25 ccm vorschriftsmässig bereiteter Magnesiamixtur hinzu und schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde aus. Die Filtration kann sofort nach dem Ausschütteln oder nach 2—3 Tagen erfolgen. Die unter diesen Umständen erhaltenen Resultate sind dieselben.

Will man nach der Molybdänmethode analysiren, so verfährt man wie Seite 574 angegeben.

Fig. 69.



b) Superphosphate mit mehr als 20 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure und sogenannte Doppelsuperphosphate.

Bei Doppelsuperphosphaten, die zuweilen grössere Mengen von Pyrophosphaten enthalten, invertirt man 25 ccm = 0,5 g Substanz nach vorherigem Verdünnen mit 50—75 ccm Wasser mit 10 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. durch einstündiges Erhitzen auf dem Sandbade, übersättigt die restirende, stark saure Lösung mit Ammoniak, säuert mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach an, fügt nach dem Erkalten 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur hinzu und verfährt wie mit Superphosphaten.

Lösungen von Knochenkohlesuperphosphaten zeigen zuweilen nach dem Zusatz der Citratlösung ein mehr oder weniger starkes Opalisiren. Die ohne Rücksicht hierauf in der gewöhnlichen Weise ausgeführten Bestimmungen geben richtige Resultate, da die die Trübung veranlassenden Substanzen selbst durch die besten Asbestfilter gehen.

Bei eisenfreien Superphosphaten ist die maassanalytische Uranmethode zulässig. (Siehe Seite 577.)

¹⁾ Zu beziehen durch C. Gerhardt, Bonn.

2. Zurückgegangene oder citratlösliche Phosphorsäure. Die Ausführung geschieht nach einer der oben beschriebenen Methoden.

3. Gesamtposphorsäure. Wie bei den Mineralphosphaten.

4. Für die Feuchtigkeitsbestimmung der Superphosphate werden 10 g der Probe 3 Stunden lang auf 100° erhitzt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit.

C. Die Untersuchung des Salpeters.

a) Chilisalpeter.

Seine Bestimmung siehe S. 322.

b) Kalisalpeter.

1. Feuchtigkeit. Wie bei Chilisalpeter.

2. Stickstoff. Wie bei Chilisalpeter.

3. Kali. 5 g Substanz werden in 500 ccm Wasser gelöst, davon 25 ccm = 0,25 g in einer Porzellanschale unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft. Nach Zusatz von 7 ccm Platinlösung bestimmt man das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Berechnung:

Gesucht = Procente K_2O (= x)

Gefunden = Kaliumplatinchlorid (= y)

$$x = 77,2 \cdot y.$$

D. Die Untersuchung des schwefelsauren Ammoniaks.

1. Feuchtigkeit. 5 bis 10 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit bestimmt.

2. Stickstoff. 10 g Substanz werden in 500 ccm Wasser gelöst und 50 ccm dieser Lösung entsprechend 1 g Substanz im Destillationsapparate mit Natronlauge destillirt. Als Vorlage dient Normalschwefelsäure, in dieser werden die Procente Stickstoff, resp. Ammoniak durch Titration mit Natronlauge, resp. Baryhydrat bestimmt.

Die Destillation geschieht ohne Kühlung.

3. Qualitative Prüfung auf Rhodanverbindungen. Eine wässrige Lösung des Salzes wird mit einigen Tropfen Salzsäure und darauf mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von Rhodanverbindungen entsteht blutrothe Färbung.

E. Die Untersuchung des Blutmehls und Ledermehls.

1. Feuchtigkeit. 5 bis 10 g Substanz werden im Trockenschranke bis zu constantem Gewichte bei 110° getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

2. Stickstoff. 0,5 bis 0,7 g Substanz werden mit Natronkalk unter Vorlage von 25 ccm Normalschwefelsäure verbrannt. Auch kann man den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmen.

3. Phosphorsäure. 5 g Substanz werden mit ungefähr 20 g eines feingeriebenen Gemenges von Kalisalpeter und wasserfreiem kohlen-sauren Natron in gleichen Theilen vermischt und anfangs gelinde, allmählich bis zur Rothglut steigend im Platintiegel erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst mit etwa 100 ccm Wasser, bedeckt mit einer Glasplatte und lässt Salpetersäure zufließen. Hat man so die Schmelze, event. unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, so filtrirt man in eine kleine Schale und dampft zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man wiederum auf etwa 110° bis 115°, um etwa gelöste Kieselsäure unlöslich zu machen, nimmt wieder mit Wasser und Salpetersäure auf und fällt mit 100 ccm Molybdänlösung.

F. Die Untersuchung des Peruguano.

1. Stickstoff. Der Stickstoff findet sich im Peruguano in drei verschiedenen Formen, und zwar als Ammoniak, Salpetersäure und organische Verbindungen. Dem Gehalte des Guano an salpetersauren Salzen wurde bislang wenig oder gar keine Beachtung geschenkt. In der That war auch bei den früheren Importationen des Guano die Menge der Salpetersäureverbindungen eine so verschwindend kleine, dass sie mit Recht bei der Werthbestimmung des Guano übersehen werden durfte. In neuerer Zeit zeigt sich jedoch auffallenderweise bei Peruguano ein Steigen des Salpetersäure-Stickstoffs. Die heutigen Importationen, welche im Stickstoffgehalte zwischen 8 bis 11 Proc., 5 bis 8 Proc. und 3 bis 5 Proc. schwanken und den Fundorten Pabellon de Pica, Huañillos und Lobos de Afuera sowie Lobos Point entstammen, enthalten dagegen theilweise bis fast zu einem Procent Stickstoff in Form von Salpetersäure, so dass also die Berücksichtigung auch dieser Stickstoffverbindungen unbedingt geboten ist. Besonders sind es die Huañillos- und Lobos Point-Ladungen, welche nicht unerhebliche Quantitäten von Salpetersäureverbindungen enthalten.

a) Gesamtstickstoff. Die sichersten Resultate liefert hier die modificirte Kjeldahl'sche, resp. bei sehr hohem Salpetersäuregehalt die Jodlbaur-Kjeldahl'sche Methode. In manchen Laboratorien kann man sich von der alten Verbrennungsmethode noch nicht trennen. Es ist alsdann die Modification von Ruffle oder Verbrennung nach Will-Varrentrapp mit reichlichem Zuckerzusatz zu empfehlen. Sämmtliche Methoden wurden oben schon näher besprochen.

b) Der Stickstoff in Form von Ammoniakverbindungen wird

wie beim schwefelsauren Ammoniak durch Destillation mit gebrannter Magnesia gefunden.

c) Um den Stickstoff in Form von Salpetersäure zu ermitteln, bringt man in das Destillationsgefäß, nachdem alles Ammoniak vertrieben und der Apparat vollständig abgekühlt ist, etwa die doppelte Menge der angewandten Substanz, in feine Streifen geschnitten, dünnes Aluminiumblech. Die neue Vorlage wird zweckmässig nach dem Einfüllen der Normalsäure luftdicht mit dem Kühler verbunden und durch ein zweites, im Korke der Vorlage befindliches Rohr mit Hilfe der Bunsen'schen Luftpumpe ein langsamer Strom atmosphärischer Luft gesogen. Die Luft muss, durch das Trichterrohr des Destillationsgefässes gehend, die alkalische Flüssigkeit in diesem passiren, ebenso die Normalsäure in der Vorlage. Man lässt den Apparat in dieser Weise angeordnet etwa 2 Stunden stehen. Die Reduction der Salpetersäure durch das Aluminium in alkalischer Lösung geht langsam vor sich, das gebildete Ammoniak wird durch den Luftstrom in die Vorlage geführt. Nun wird das Destillationsgefäß bei ganz kleiner Flamme noch etwa eine Stunde lang erhitzt und endlich, um das Ammoniak vollständig auszutreiben, noch etwa eine Viertelstunde bei stärkerer Flamme siedend erhalten. Der ganze, aus der Salpetersäure zu Ammoniak reducirte Stickstoff ist nunmehr von der Normalsäure aufgenommen und lässt sich in dieser durch die bekannten Titrationsmethoden ermitteln. Sehr empfehlenswerth ist ferner zur Salpetersäurebestimmung im Perugano die Methode Schlösing-Grandeau.

d) Der Gehalt an organischem Stickstoff ergibt sich aus dem Gesamtstickstoff nach Abzug des Stickstoffs in Form von Ammoniak und Salpetersäure.

2. Phosphorsäure. Auch die Phosphorsäure ist im Guano in verschiedenen Formen enthalten, nämlich als bodenlösliche, unlösliche und wasserlösliche Phosphorsäure. Erstere sind in Verbindung mit Kalk, als phosphorsaure Kalk, letztere in Verbindung mit Kali resp. Ammoniak, als lösliches phosphorsaures Kali und Ammoniak im Guano aufzufinden. Echter Perugano enthält keine oder doch nur verschwindend kleine Mengen von Eisenoxyd und Thonerdeverbindungen, so dass ein Zurückgehen der Phosphorsäure in dem aufgeschlossenen Perugano nicht stattfindet.

a) Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure geschieht wie bei den Superphosphaten.

b) Die Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure geschieht wie bei den Rohphosphaten.

3. Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung im Perugano wird dadurch erschwert, dass beim Erhitzen des Guano auf 110° ausser dem Wasser sich schon Ammoniakverbindungen verflüchtigen. Es ist daher unumgäng-

lich notwendig, die Menge der letzteren zu bestimmen, um aus dem gesamten Gewichtsverluste, den der Perugano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können.

4. Asche. 5 g Substanz werden in einer Platinschale bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche gewogen.

G. Die Untersuchung des aufgeschlossenen Perugano.

1. Stickstoffbestimmung. Der Stickstoff wird wie im rohen Perugano bestimmt.

2. Lösliche Phosphorsäure. Dieselbe wird wie in den Superphosphaten bestimmt.

H. Die Untersuchung des Knochenmehls.

1. Stickstoff. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt, oder der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

2. Phosphorsäure. Wie bei den Roh-Phosphaten.

3. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschranke bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

4. Haut und hornartige Stoffe¹⁾. Von dem gemahlene, durch ein 1 mm-Sieb geschlagene, sorgfältig gemischte, im Probegläse mit einem Löffel mehrmals gut durchstochene Knochenmehle werden 5 g abgewogen und allmählich in einen cylindrischen, ungefähr 30 ccm fassenden, oben offenen, zur Hälfte mit Chloroform gefüllten Scheidetrichter geschüttet, der mittelst eines seitlich eingekerbten Stopfens auf einem Kölbchen sitzt. Nun füllt man den Trichter in raschem Strahle, so dass das am Boden liegende Knochenmehl aufwirbelt, mit Chloroform und lässt nach dem Absitzen den Bodensatz bis nahe an die obenschwimmende Schicht abfließen, wiederholt dies mit Chloroform, übergiesst dann mit Alkohol, den man durch den Glashahn des Scheidetrichters langsam abtropfen lässt. Die restirende Substanz wird in eine tarirte Glasschale gespült, bei 100° getrocknet und gewogen; die trockne Glasschale darf keinen gelben Fettstrand zeigen.

I. Die Untersuchung des aufgeschlossenen Knochenmehls.

1. Stickstoff. Wie im Knochenmehl.

2. Lösliche Phosphorsäure. Wie in den Superphosphaten.

3. Gesamt-Phosphorsäure. Wie bei den Roh-Phosphaten.

¹⁾ Stutzer, Rep. an. Ch., 1885, 5, 78.

K. Die Untersuchung des Hornmehls, Fischmehls (Fischguano) und Fleischmehls.

1. Stickstoff. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt oder nach Kjeldahl untersucht.
2. Phosphorsäure. Wie bei den Roh-Phosphaten.
3. Asche, Sand (Thon). Wie beim Knochenmehl.
4. Feuchtigkeit. Wie beim Knochenmehl.

L. Die Untersuchung der Kalisalze.

1. Wasser. 4—5 g Substanz werden in einem Platintiegel bis zu constantem Gewichte zum schwachen Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

2. Unlösliches. 10 g Substanz werden in einem Becherglase mit ungefähr 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung filtrirt und der Rückstand auf einem kleinen Filter so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, als ein Tropfen des Filtrats, auf reinem Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird alsdann getrocknet, geglüht und gewogen und aus dem Gewichte der procentische Gehalt an unlöslichen Substanzen bestimmt.

3. Kali. Vergl. Seite 580.

M. Untersuchung der Düngergemische.

(Ammoniak-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate, Salpeter-Perugano.)

1. Stickstoff. a) Der Stickstoff ist nur in Form von Ammoniaksalz vorhanden. 10 g Substanz werden in einem Literkolben in Wasser gelöst und von dieser Lösung 100 ccm entsprechend 1 g Substanz im Destillationsapparate unter Vorlage von Schwefelsäure destillirt. Der Inhalt der Vorlage, mit Natronlauge oder Barythydrat titrirt, ergiebt den Gehalt an Stickstoff.

b) Der Stickstoff ist in organischer Form vorhanden. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt oder nach Kjeldahl bestimmt.

c) Der Stickstoff ist in Form von Salpetersäure vorhanden. Die Analyse geschieht nach Methode Schlösing-Grandeau oder nach einer der oben angegebenen Methoden.

d) Der Stickstoff ist in verschiedenen Formen vorhanden. Bei der Analyse derartiger Düngergemische werden oben beschriebene

Einzelbestimmungen in Anwendung gebracht. (Vergl. Stickstoffbestimmung im Perugano.) In den seltensten Fällen wird es vorkommen, dass der Stickstoff in allen drei Formen vorhanden ist, dagegen kommen Mischungen von zwei Stickstoffformen öfter in den Handel. Das Düngergemisch wird zunächst qualitativ auf Salpetersäure und Ammoniak geprüft.

Sind salpetersaure Salze vorhanden, so kann der Gesamtstickstoff nach Methode Jodlbaur-Kjeldahl mit grösster Genauigkeit ermittelt werden.

2. Wasser. 5 g Substanz werden im Trockenschranke bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit bestimmt.

3. Phosphorsäure. Die lösliche, zurückgegangene und Gesamtphosphorsäure wird wie in den Superphosphaten bestimmt.

4. Kali. Vergl. Seite 580.

Thonanalyse.

Von

Dr. C. Bischof

in Wiesbaden.

A. Die chemische Analyse.

Unter Thon ist dem chemischen Begriffe nach zu verstehen und zwar im engeren Sinne kieselsaures Aluminiumhydroxyd, die amorphe wasserhaltige kieselsaure Thonerde; während Thon im weiteren Sinne als ein wasserhaltiges Aluminiumdoppelsilicat anzusehen ist, bestehend aus kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Erden, Alkalien und Eisen.

Das einfache wie das doppelte Silicat kommt in der Natur in wechselnder Zusammensetzung und als Regel unrein vor. Der Werth des Thones oder seine technische Brauchbarkeit wird ebenso durch dessen äusserst wechselvolle Zusammensetzung und zugleich dessen mannigfachste Verwendungsweise als durch den grösseren oder geringeren Grad der Reinheit bedingt. In technischer Beziehung unterscheidet man bei den Thonen die beiden Hauptbestandtheile: die Thonerde und Kieselsäure (letztere stets in verschiedener Form auftretend) schlechthin von den Flussmitteln (Bittererde, Kalkerde, Eisen und Alkalien), welche letztere oft ausschlaggebend sind.

Gehen wir noch die Bestandtheile der Thone ihrer je maassgebenden Bedeutung nach im Einzelnen kurz durch und knüpfen daran das Wichtigste in theoretischer wie technischer Beziehung mit wenigen Worten an.

1. **Thonerde.** Die Thonerde, welche den Vorzug besitzt, sowohl als Base wie Säure auftreten zu können, ist der werthvollste wie entscheidendste Bestandtheil der Thone. Ihre Menge ist meist maassgebend für die in physikalischer Hinsicht charakteristischen Haupteigenschaften der Thone (Plasticität, Schwinden und was damit im Zusammenhange steht) und zugleich auch für die Schwerschmelzbarkeit wie deren Güte im Allgemeinen. Sie ist nicht nur an sich am schwersten schmelzbar, sondern sie vermehrt auch stets die Schwerschmelzbarkeit der Verbindungen, sie wirkt der Kieselsäure wie den Flussmitteln entgegen. Die Ermittlung

der Thonerde ist für das eigenthümliche Wesen der Thone überhaupt, sowie für Werthstellung in pyrometrischer Beziehung einerseits gegenüber den Flussmitteln und andererseits gegenüber der Kieselsäure entscheidend.

Hinsichtlich der analytischen Bestimmung der Thonerde hat man noch zu unterscheiden zwischen der chemisch gebundenen und der freien, dem Thonerdehydrat.

2. **Kieselsäure.** Ihre Wirksamkeit ist gegenüber der absoluten der Thonerde eine relative und zudem meist eine die Eigenschaften des Thones beschränkende. Sie vermindert die Plasticität und vermehrt die Schmelzbarkeit und namentlich den Einfluss der Flussmittel für hohe Hitzgrade, für geringere kann sie deren Wirkung aufheben, ja die Schwermelzbarkeit erhöhen. Die Kieselsäure findet sich in den Thonen in chemischer Verbindung wie mechanisch beigemischt (meist in krystallinischer Form als Sand), und ist besonders in letzterer Beziehung ihre exacte analytische Bestimmung und die weitere Untersuchung der Sandeinschlüsse, oder auch die der Reinheit des Sandes unabweislich. Man hat in früherer Zeit aus mangelnder Einsicht in das Wesen der Thone auf diese Unterscheidung nicht geachtet, und doch ist nicht nur die Sandmenge in einem Thone, aus mehreren technischen Gründen, genau festzustellen, sondern sind es die, wenn auch nicht immer vorfindlichen, unzersetzten Muttergesteinreste, wie sonstige seltene accessorische Beimengungen, welche darin sich verbergen und einer speciellen Ermittlung sich nicht entziehen dürfen.

Wir kommen zu den sogenannten Flussmitteln, welche oft eine (wenn auch früher überschätzte) einflussreiche Rolle bei den Thonen spielen und wofür das Gesetz der Aequivalenz gilt, d. h. äquivalente Mengen der als Schmelzmittel auftretenden Basen üben auf die Schmelzbarkeit der Thone einen gleichen Einfluss aus.

3. **Magnesia.** Sie tritt als kräftigstes Flussmittel auf, indem z. B. eine gleiche Gewichtsmenge derselben eine doppelt so grosse Wirkung ausübt, als dies bei dem Eisenoxydul und noch mehr als dies bei dem Kali der Fall ist.

4. **Kalk.** Derselbe wirkt als zweitstärkstes Flussmittel. Seine genaue Ermittlung gewinnt noch durch den Umstand an Wichtigkeit, dass eine gewisse Kalkmenge bei den Ziegelthonen für deren Brennfarbe (roth oder gelb) bestimmend ist. Eine allzu grosse Kalkmenge macht ferner einen Thon und selbst zu gewöhnlichen Ziegeln unbrauchbar.

5. **Eisen.** Tritt als Hauptfactor der Färbung der Thone und Verfärbung wie Missfärbung der Thonfabrikate auf. Mit Rücksicht hierauf, sowie auf die unter Umständen besonders nachtheilige pyrometrische Wirksamkeit des Eisens ist dessen exacteste Ermittlung durchaus nicht zu übersehen.

6. **Alkalien.** Sie sind bei den Thonen fast nur als das äquivalent am wenigsten wirksame Kali vertreten und daher als solches in der Regel zu berechnen.

7. **Flüchtige Bestandtheile** resp. Glühverlust. Der Glühverlust besteht meist aus Wasser und organischen Substanzen. Die scharfe Bestimmung des Wassers ist für die Berechnung der Bestandtheile im wasserfreien Zustande, welcher letztere in technischer Hinsicht schliesslich maassgebend ist, nothwendig. Der Kohlengehalt, sofern er ein grösserer, welcher die Plasticität der Thone und deren dichtes Brennen beeinträchtigt, ist zu beachten. Gehört zu den flüchtigen Bestandtheilen (wozu auch Kohlen säure zu zählen) Schwefel, so ist auf die quantitative Ermittlung einer selbst kleinen Beimengung dieses (in Form von Schwefelkies) grossen Feindes der Thone ein besonderes Augenmerk zu richten.

Seltene Beimengungen. Hierzu gehören einzelne Metallverbindungen, deren Vorkommen ein selteneres, wie Mangan, Vanadin, Cer, Titan, Molybdän, Chrom, Kobalt, Blei und auch selbst Gold etc. in verschiedenen Zuständen, worunter z. B. das Vanadin zu den sehr unliebsamen gelblichen oder grünlichen Verfärbungen gebrannter Ziegel Anlass giebt. Unter den Nichtmetallen ist auf Phosphorsäure zu achten.

Hinsichtlich des Gebrauchwerthes in der Technik wären noch anzuführen für den Thon als solchen die Bestimmung der Plasticität wie des Schwindens und der Porosität beim Brennen, was aber hier nur angedeutet werden kann.

Chemische Untersuchungen.

Die chemische Untersuchung kann sein eine nur qualitative oder eine quantitative Analyse und ferner noch im Gegensatz zur empirischen Analyse eine rationelle.

Besteht ein Thon augenscheinlich aus einem Gemenge von Thon und Sand oder sonstigen gröberen verschiedenartigen Theilen, so empfiehlt es sich, zur Vervollständigung vor der chemischen auch die Schlämmanalyse anzustellen, wobei es für den Thonwaarenfabrikant wichtig ist, anzugeben, in welcher Form, Korngrösse und selbst mit Hülfe des Mikroskops, die beigemengten Mineraltrümmer und namentlich der Sand im Thone enthalten sind. Man bedient sich dazu des Schlämmapparates von Schulze und des noch mehr vervollkommneten von Schöne¹⁾.

Die qualitative Untersuchung hat ihr Augenmerk zu richten auf die in Minimalmengen fast stets vorkommenden und bei quantitativen Bestimmungen mitunter theils übersehenen löslichen Bestandtheile der Thone, wie: Chloride (Kochsalz und Salmiak), Sulfate (Gyps und Eisenvitriol) und Extractivstoffe oder die wohl nie fehlende organische Materie.

¹⁾ „Die feuerfesten Thone“ S. 76.

Durch Kochen einer grösseren Menge Thones (ca. 25 g) mit Wasser, längeres Absetzen und Filtriren lassen sich die angeführten Substanzen in dem klaren Wasserauszuge mit bekannten Reagentien und Mitteln leicht nachweisen. Durch Digeriren mit Salzsäure werden fast in allen Thonen, wenn auch nicht vollständig, so doch meist reichlich Thonerde und etwas Kieselsäure, das Eisen (auch Mangan), der Kalk, die Magnesia, ein Theil der Alkalien und zuweilen Phosphorsäure ausgezogen.

Beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wird eine reichliche Menge Kieselsäure gelöst, die häufig stark gefärbt erhalten wird.

Werden die Thone andauernd mit wenig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zuletzt bis zur Verdampfung des Hydrats, so wird der thonige Theil vollständig unter Ausscheidung fast aller in demselben enthaltener Kieselsäure zersetzt.

Auf seltenere Metalle, wie oben angedeutet, und etwa zugleich auf Schwefelkies ist die mittelst kohlen-sauren Alkali aufgeschlossene Thon-masse mit Hülfe der bekannten Reagentien zu prüfen (m. s. unten). Einen praktischen Werth erhält die qualitative Untersuchung erst, wenn damit eine quantitative verbunden wird.

Gang der Thonanalyse des Verfassers.

Bei meinen Thonanalysen wurde nachstehender Gang gewählt. Die Analyse der Thone stellt an den Analytiker in Bezug auf umsichtige wie sorgfältige Ausführung ganz besondere Ansprüche. So ist vorerst die Prüfung der angewendeten Chemikalien in hinreichend grossen Mengen vorzunehmen, und vor allem ist die des destillirten Wassers wegen der grossen Quantitäten, die davon gebraucht werden, nicht zu übersehen. Ferner ist der Einfluss der Geräthe aus Glas und Porzellan, welche ja beide aus denselben Bestandtheilen, wie der zu analysirende Thon, bestehen, ja zu beachten, wesshalb die Anwendung von Platingefässen, soweit das nur irgend angeht, geboten ist.

Von der regelrecht und richtig aus mindestens einigen Kilogramm dargestellten Durchschnittsprobe des lufttrockenen Rohthones oder des vorher geschlämmten Thones werden, nachdem eine hinreichende Menge in dem Achatmörser auf das Allerfeinste zerrieben und dieselbe gesiebt worden ist, 5—6 Portionen von ca. 1—2 g abgewogen¹⁾.

¹⁾ Am besten wird ein Durchschnittsmuster des Thones von 50—100 kg gezogen und nach dem Zerkleinern und Mischen diesem erst das zur Untersuchung bestimmte Quantum entnommen. Hat man diese Feinprobe von vornherein in ein gut verschliessbares Glas gebracht, so genügt es, von einem Theil derselben das hygroskopische Wasser durch Trocknen zu bestimmen, und berechnet man dann das zur Analyse angewendete lufttrockene Gewicht auf das Trockengewicht bei

Das hygroskopische Wasser wird durch vorsichtiges längeres Trocknen bei einer Temperatur bis zu 120° , bis zwei 1 Stunde auseinander liegende Wägungen übereinstimmen, ermittelt. Den Totalglühverlust (Constitutionswasser, Organisches und Kohlensäure) findet man durch stärkeres oder (bei grösserem Kohlengehalt) fortgesetztes Glühen unter Sauerstoffzutritt. Ist die Kohlenbeimengung bedeutend, so wird die Probe mit Schwefelsäure und Chromsäure im Kolben nach Ullgreen verbrannt und die sich bildende Kohlensäure gewogen.

Eine neue Portion wird alsdann zur Bestimmung der Kieselsäure mit der 8 bis 10fachen Menge reinen kohlen-sauren Natrons¹⁾ nach innigstem vorherigen Mischen im Platintiegel durch allmähliches ein-stündiges, bis zur völligen Schmelzung gesteigertes Glühen aufgeschlossen. In der mit Wasser aufgeweichten und sorgfältig mit Salzsäure versetzten Masse scheidet sich die Kieselsäure aus der klar werdenden salzsauren Lösung beim Eindampfen ab. Nach völligem Eindampfen im Wasserbade wird die Masse in einem Luftbade unter gelegentlichem Umrühren bei 110° 20—30 Minuten lang erhitzt, dann mit mässig concentrirter Salzsäure durch und durch angefeuchtet und etwa eine halbe Stunde stehen gelassen. Hiernach wird sie auf dem Wasserbade erwärmt und nach Verdünnung 4—5 mal digerirt und decantirt, wobei auf die von der klar abgegossenen Flüssigkeit zurückgebliebene Kieselsäure wiederholt einige Tropfen nicht conc. Salzsäure gegossen werden, alsdann wird die Kieselsäure auf ein Filter gebracht und schliesslich heiss ausgewaschen, bis die angestellte Uhrglasprobe keinen oder keinen grösseren Rückstand als das destillirte Wasser zeigt. Die getrocknete Kieselsäure wird mit dem Filter vorsichtig erhitzt und erst nach beendeter Verkohlung die Temperatur gesteigert. Der noch ziemlich heisse Tiegel wird endlich in den Exsiccator gebracht und, nachdem er abgekühlt, gewogen²⁾.

Es darf nicht versäumt werden, die so erhaltene und nach möglichst starkem Glühen wiederholt gewogene Kieselsäure mit Flusssäure zu behandeln, und ist im Falle, dass ein merklicher Rest (von mehreren Milligrammen) verbleibt, derselbe zu bestimmen.

120° . Wurden z. B. 2,000 g eingewogen und dieselben bei 120° getrocknet und nunmehr nur 1,912 g gefunden, so sind angewendet nicht 2,000 g, sondern 1,912 g oder berechnet sich für 1 g = 0,956 g.

¹⁾ Die ausschliessliche Anwendung des schwerschmelzbaren Natriumcarbonats bewirkt, dass das Schmelzen bei höherer Temperatur und, nachdem die deplacirte Kohlensäure entwichen ist, eintritt, wodurch ein Spritzen fast absolut vermieden wird.

²⁾ Nach Ludwig lässt sich die Kieselsäure direct nicht vollständig aus der mit kohlen-saurem Alkali geschmolzenen Masse abscheiden, ein Theil geht immer in Lösung und muss separat bestimmt werden. Z. anal. Ch. **9**, 321.

Bei vorher stark erhitzten Thonen und namentlich bei sehr heftig gebrannten feuerfesten Fabrikaten ist diese Behandlung der Kieselsäure mit Flusssäure unerlässlich, da alsdann das Aufschliessen mittelst kohlen-sauren Alkalis ein unvollständiges und sonst die Thonerde um mehrere Procent zu gering bestimmt wird.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird stets mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure aufgeköcht und nach Finkener zur Fällung der Thonerde nebst dem Eisenoxyd die siedende Ammoniaklösung mit Essigsäure übersättigt, um dann in der kochenden Flüssigkeit sehr vorsichtig den Ueberschuss von Essigsäure mit verdünntem Ammoniak zurückzunehmen. Ein kleiner Ueberschuss von Essigsäure schadet nichts, wenn man stets siedend heiss filtrirt resp. mit siedendem Wasser, dem etwas essigsäures Ammon zugesetzt, ohne Unterbrechung bis zur 20 000 fachen Verdünnung decantirt. Das abgegossene Waschwasser lasse ich sämmtlich durch das Filter laufen und der Thonerdeniederschlag wird schliesslich auf dasselbe gespült, um mit kochendem Wasser das Auswaschen zu beendigen. Man kann sich dabei des Bunsen'schen Schnellfiltrirapparates mit dem besten Erfolge und wesentlicher Zeitersparniss bedienen. Das Auswaschen ist bis zum 12 fachen Volum des Thonerdeniederschlages fortzusetzen und zuletzt das Filtrat stets zu prüfen, ob es frei von Chlormetallen ist.

Das Glühen der Thonerde nebst dem Eisenoxyd geschieht nach vorsichtigem Anhitzen in einer hinreichend heftigen Oxydationsflamme. Die Thonerde wird gleichfalls wiederholt gewogen.

Zur Controle der Reinheit der Thonerde löse ich dieselbe in einem Kolben in dem reichlich überschüssigen¹⁾ Gemisch Mitscherlich's von 8 Gewichtstheilen conc. Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser. Scheiden sich dabei wollige Flöckchen von Kieselsäure aus, so wird dieselbe abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen und deren Gewicht, wenn sie sich mittelst Flusssäure rein erweist, von dem der Thonerde + Eisenoxyd in Abzug gebracht und der oben gefundenen Quantität Kieselerde zugerechnet²⁾. Das

¹⁾ Auf 1 g Thonerde sind mindestens 16 g Schwefelsäure zu nehmen.

²⁾ Nach Ludwig hält die Thonerde nach der ersten Fällung stets Kieselsäure zurück und muss daher, will man die Thonerde rein abscheiden, nochmals gelöst d. h. doppelt und bei recht starker Verdünnung gefällt werden. Z. anal. Ch. 9, 321.

In neuerer Zeit hat Meineke diese bei den Thonanalysen, wenn sie nicht beachtet werden, unausbleiblichen Fehler eingehendst und in bestimmtester Weise verfolgt. Meineke ermittelt dabei je die Grösse dieser gewissermaassen dreifachen Quelle von Fehlern, die meist zu Gunsten der Thonerde ausfallen. Zuerst hält die abgeschiedene Kieselsäure Thonerde mit etwas Eisenoxyd zurück, hierauf reisst die mit Ammoniak gefällte Thonerde die in Lösung gegangene Kieselsäure mit nieder, welcher letzteren dann drittens hartnäckig noch ein An-

Filtrat dient dann zur Eisenbestimmung und wird, nachdem der grösste Theil der Thonerde mittelst Kali abgeschieden, das Eisen nochmals in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mittelst reinen Zinkes reducirt und mit Chamäleon titrirt. Hierbei ist noch zu beachten, dass man sich möglichst eisenfreier Filter bedient d. h. solcher, die vorher mit verdünnter heisser Salzsäure ausgewaschen worden. Zu einer zweiten Controlbestimmung kann der von der nachfolgenden Alkalienbestimmung abfallende Eisen-niederschlag benutzt werden.

Nachdem in dem etwas eingeeengten Filtrate von der Thonerde + Eisenoxyd durch Einrühren von Brom in die völlig erkaltete, schwach essigsaure Lösung und Uebersättigen mit hochconcentrirtem Ammoniak etwa vorhandenes Mangan als Dioxyd gefällt und nach raschem Aufkochen sofort abfiltrirt ist, kommen die Erden zur Fällung.

Die Flüssigkeit, welche eingeeengt¹⁾ und übersättigt mit Ammoniak klar bleiben muss, wird rasch aufgeköcht und der Kalk heiss mit oxalsaurem Ammon gefällt, nach Eindampfen des Filtrates und Verjagen des Salmiaks die Magnesia mit phosphorsaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln abgeschieden. Soll das Filtrat noch zur Alkalienbestimmung dienen, so fällt man die Magnesia mit kohlensaurem Ammon (Schaffgott'sche Mischung S. 169) und filtrirt nach 12—24 Stunden das Magnesium-Ammoniumcarbonat ab.

Zur Ermittlung der nicht chemisch gebundenen Kieselsäure oder des Sandes und der Muttergesteinreste, wenn sich solche finden, wird eine neue Portion von ca. 2 g mit einer reichlichen Menge ziemlich concentrirter, reiner (bleifreier) Schwefelsäure wiederholt und andauernd wenigstens 12 Stunden lang in einem nicht zu engen Platintiegel erhitzt, bis die überschüssige Säure fast, aber nicht völlig abgeraucht ist, alsdann gehörig verdünnt und digerirt, das Klare abgegossen, der Rückstand noch mit mässig conc. Salzsäure digerirt und endlich die abgeschiedene

theil Thonerde folgt. In 6 verschiedenen Thonen, wofür der zur Bestimmung der Kieselsäure gewählte Gang in seinen Einzelheiten nebst andern recht bemerkenswerthen Manipulationen angegeben wird, wurde so gefunden:

1. In der abgeschiedenen Kieselsäure 0,15 bis 0,33 % Thonerde + Eisenoxyd.
2. In der gefällten Thonerde 0,27 bis 0,54 % lösliche Kieselsäure.
3. In der löslichen Kieselsäure 0,07 bis 0,54 % mitgefolgte Thonerde.

Meineke, Beiträge zur Analyse der Thone. Repert. der Chemie 1887, N. 14.

Der Vollständigkeit wegen vergleiche man noch Bunsen, welcher zuerst auf diese Fehlerquellen bei den Silicatanalysen aufmerksam gemacht hat. Ann. 61, 265.

¹⁾ Es ist wohl zu beachten, dass dieses Einengen der ammoniakalischen Filtrate in Glas- und Porzellengefässen nur nach vorherigem Ansäuern geschehen darf. Man bedient sich daher, um die hierbei entstehenden Salmiakmengen zu umgehen, besser wie oben erwähnt einer Platinschale.

Gesamt-Kieselsäure (einschliesslich des Sandes) auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt. Völlig rein ausgewaschen, getrocknet und gewogen, kann dieselbe zur Controle dienen¹⁾; wird jedoch ein Ueberschuss gefunden, so sind entschieden die weiteren ergänzenden Bestimmungen damit vorzunehmen.

Aus dieser Gesamt-Kieselsäure nebst Einschlüssen, welche vorher nicht zu glühen, sondern bei 100° zu trocknen ist, wird der Sand abgeschieden durch drei- bis viermaliges²⁾ Einkochen mit gelöstem, kohlen saurem Natron, bis sich eben ein Salzhäutchen zu zeigen beginnt, aber nicht weiter. Hierauf wird verdünnt und bis zur völligen Klärung stehen gelassen, durch ein Filter decantirt und alsdann vollständig mit heissem Wasser gewaschen.

Nachdem hierauf der ungelöst bleibende Sand in eine Porzellanschale abgespritzt und mit Salzsäure ausgekocht worden, wird er filtrirt, ausgewaschen und gewogen.

Wenn die Alkalien in grösserer Menge vorhanden sind oder man dieselben getrennt bestimmen will, werden 2 g des Thones mit Salzsäure und gasförmiger Flusssäure aufgeschlossen und hierauf mit Schwefelsäure zur Trockene verdampft, wobei kein oder höchstens ein kohliges, aber keinesfalls knirschendes Absatz bei nachheriger Lösung in Salzsäure sich zeigen darf. Hierauf werden mit reiner, wenig überschüssiger Aetzbarytlösung die Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd wie Magnesia abgeschieden; das Filtrat der Fällungen wird mit kohlen saurem Ammoniak bei gelinder Wärme behandelt. Nach dem Abfiltriren des neuen Niederschlages wird die angesäuerte Flüssigkeit eingedampft, der Salmiak bei gelindem Glühen verjagt, dann der gelöste Rückstand nochmals mit kohlen saurem Ammoniak (Schaffgott'sche Mischung) ebenso behandelt, bis die Chloralkalien rein erhalten werden, worin dann das Kali mittelst Platinchlorid abgeschieden und bestimmt wird.

Im Falle, dass sich Anwesenheit von Titansäure erkennen lässt, wird nach Zersetzung des Thons mittelst Schwefelsäure die Titansäure aus der erhaltenen schwefelsauren Lösung nach starkem Verdünnen und Zusatz von schwefeliger Säure durch anhaltendes Kochen in einem Kolben aus gutem böhmischen Glase bei wiederholtem Zusatz von conc. Lösung der schwefeligen Säure gefällt. Die schwefelige Säure muss das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reduciren und so erhalten — sonst fällt leicht Eisenoxyd mit nieder.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels ist in einer besonderen

¹⁾ Zur Berechnung der Kieselsäure dient ein abgewogener aliquoter Theil von dem bei 100° getrockneten Gemenge, welcher scharf geglüht wird.

²⁾ Bei sehr sandreichen Thonen setzt man das Kochen mit kohlen saurem Natron so lange fort, bis Salmiak keinen Niederschlag mehr giebt.

grösseren Portion von wenigstens 5 g vorzunehmen. Dieselbe wird mit pulverisirtem chlorsauren Kali und allmählich zugegossener mässig concentrirter Salpetersäure (beide schwefelsäurefrei) gemengt, das Ganze gelinde digerirt und zuletzt gekocht unter wiederholtem Zusatze von Salzsäure, bis alle Salpetersalze zersetzt sind. Die Schwefelsäure wird nach dem Verdampfen des Säureüberschusses in der hinreichend verdünnten Flüssigkeit durch Chlorbarium gefällt.

Die freie Thonerde — auf deren Vorhandensein bei einem gefundenen grösseren Wassergehalte zu schliessen und die je reichlicher sie anzunehmen, um so mehr von Wichtigkeit ist — hat man bis jetzt ermittelt durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockne, hierauf Lösen in Salzsäure und Fällen durch Schwefelammonium.

Abgekürzter aber mehrfach controlirter Gang.

1. Aufschliessen mit kohlensaurem Natron: Abscheiden der Kieselsäure durch Salzsäure; Behandeln derselben mit reiner Flusssäure; Rückstand in Salzsäure gelöst; mit Ammoniak gefällt; Niederschlag Thonerde in Abzug gebracht.

Filtrat von Kieselsäure mit Ammoniak versetzt unter Wegkochen des Ueberschusses oder Wegnahme desselben mit Essigsäure in sehr geringem Ueberschuss, in der Siedehitze abfiltrirt, etwas ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, vorgefundene Kieselsäure abgeschieden und wieder ebenso gefällt: Niederschlag Thonerde + Eisenoxyd zur Controle bestimmt.

2. Aufschliessen mit Flusssäure und Schwefelsäure: Abdampfen der Schwefelsäure. Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak in der bezeichneten Weise; nach mehrmaligem Auswaschen wieder Lösen in Salzsäure und abermaliges gleiches Fällen. Eisenoxyd + Thonerde gewogen, in Schwefelsäure-Mischung gelöst, darin Eisenoxyd mit Chamäleon bestimmt und in Abzug gebracht.

Filtrat von Eisenoxyd + Thonerde eingedampft, Kalk mit Ammoniumoxalat heiss gefällt. Flüssigkeit eingedampft und Ammoniumsalze abgeraucht. Rückstand gewogen als Magnesium- + Kaliumsulfat. Darin Magnesia bestimmt: Kali aus der Differenz.

3. Aufschliessen mit Schwefelsäure: Längeres Digeriren in Schwefelsäure, aber nicht bis zur völligen Trockne und hierauf in Salzsäure. Gewogen einen aliquoten Theil und mit Sodalösung wiederholt gekocht. Ausgewaschen, mit Salzsäure gekocht, filtrirt und den Sand gewogen.

Sand endlich mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und darin ev. Thonerde, Eisen und Erden bestimmt und Alkalien aus der Differenz.

Ferner möge noch der abgekürzte Gang folgen, den Richters bei seinen Thonanalysen befolgte.

3—4 g des bei 120° getrockneten Thones werden mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen und die auf bekannte Weise aus den Fluormetallen erhaltene salzsaure Lösung der schwefelsauren Salze in drei gleiche Theile getheilt. In dem einen bestimmt man Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und Magnesia.

In dem 2. Theile der Lösung wird das Eisenoxyd durch Zink reducirt, mit Chamäleon titrirt und die berechnete Menge Eisenoxyd von dem Gewichte des durch Ammoniak sub 1) erhaltenen Niederschlags in Abzug gebracht. Der 3. Theil der ursprünglichen Lösung dient zur Bestimmung der Alkalien. Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia werden zu diesem Behufe durch eine durchaus reine, in geringem Ueberschuss angewandte Lösung von Aetzbaryt gefällt. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Ammon bei gelinder Wärme behandelt und der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand zur Verflüchtigung des Salmiaks schwach geglüht und mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wird wiederum, zur Entfernung der letzten Spuren gelöst gebliebener Erden, mit kohlensaurem Ammon behandelt, endlich eingedampft und der Rückstand ganz schwach geglüht. Die auf diese Weise rein erhaltenen Chloralkalimetalle werden gewogen und das Chlorkalium vom etwa vorhandenen Chlornatrium durch Platinchlorid getrennt.

Zur Ermittlung der Menge der als Sand vorhandenen Kieselsäure wird 1 g des getrockneten Thones 12 Stunden lang bei 250 bis 300° mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale erhitzt und der Inhalt derselben darauf mit Wasser verdünnt. Die abgeschiedene Kieselsäure wird mit dem Sande abfiltrirt und ausgewaschen. Beide werden mit siedender, ein wenig Aetznatron enthaltender Sodalösung wiederholt behandelt, bis letztere, abfiltrirt, mit Salmiak keinen Niederschlag mehr giebt; der auf diese Weise erhaltene Sand, welcher die etwaigen Mineraltrümmer enthält, wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet geglüht, und gewogen. Die Gesamtmenge der im Thone enthaltenen Kieselsäure wird durch Aufschliessen von 1 g des getrockneten Thones mit kohlensaurem Natronkali u. s. w. auf bekannte Weise bestimmt. Der Gehalt an gebundenem Wasser wird durch Glühen des gleichfalls getrockneten Thones bis zum Constantbleiben des Gewichts gefunden.

Rationelle Analyse.

Nach Seger und Aron¹⁾ wird der Thon vorerst geschlämmt und zwar in dem oben citirten Schöne'schen Apparate bei einer bestimmten Stromgeschwindigkeit im Schlämmraume, um auf diese Weise die sog. Thonsubstanz von einer Korngrösse von 0,01 mm zu erhalten. Dieselbe wird,

¹⁾ Notizbl. 1874, 226 und Zwick, Jahresber. 1878, 21 und 1879, 41.

nachdem sie bei 100 bis 130° getrocknet ist, gewogen. Seger behandelt sie alsdann noch mit Salzsäure, um etwaigen kohlen-sauren Kalk oder auch etwa Eisenoxydhydrat zu entfernen, wäscht aus, trocknet und wägt. Die so vorbereitete Thonmasse wird in einer Platinschale durch 12 bis 15-stündiges Abrauchen mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Schwefelsäure zersetzt hierbei den Thon unter Ausscheidung von Kieselsäure und verwandelt die Thonerde wie die Flussbasen in Sulfate. Den Kieselsäurerückstand, bestehend aus der chemisch gebundenen, amorphen wie mechanisch beigemengten Kieselerde nebst den darin vorfindlichen, nicht zersetzten Mineraltrümmern, kocht man mit einer Lösung von Natriumcarbonat, welche die amorphe Kieselsäure (der Thonerde vornehmlich zukommend) auflöst und den bezeichneten Gesamtsandgehalt unverändert lässt.

Die Behandlung mit Schwefelsäure und ebenso die mit kohlen-saurem Natron wird so oft wiederholt, bis letzteres aus dem Rückstande keine Kieselsäure mehr auflöst, alsdann wird er ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen.

Dieser Rückstand, der nur noch aus dem Quarzsand nebst den etwaigen unzersetzba-ren Mineraltrümmern besteht, wird nun wie bei jeder Silicatanalyse aufgeschlossen und in der oben beschriebenen Weise untersucht, resp. Kieselsäure und Basen darin quantitativ bestimmt.

Schliesst man den Rückstand statt mit Alkali mit Flusssäure auf und bestimmt alsdann die Kieselsäure aus dem Verluste, so gestattet, wie Holthof¹⁾ und Lindenhorst²⁾ ausgeführt, dieselbe Probe eine directe Ermittlung der Alkalien.

Seger combinirt dann schliesslich den in Schwefelsäure und kohlen-saurem Natron unlöslichen Rückstand in der Weise mit der Gesamtanalyse, dass er unter der Annahme, derselbe enthalte ein Mineral von nur feldspathiger Zusammensetzung, in dem durch Schwefelsäure unzersetzt gebliebenen Rückstand aus der gefundenen Thonerde die Menge der Mineraltrümmer als Feldspath berechnet und ferner aus der sich alsdann ergebenden Menge des Quarzes die übrig bleibende sogenannte Thonsubstanz findet. Die so hypothetisch ermittelten Mineraltrümmer, abgezogen von dem eben bezeichneten unlöslichen Rückstand, geben den Quarz, sowie Mineraltrümmer und Quarz, abgezogen von dem angewendeten geschlämten Thon, die Thonsubstanz.

Ein künstlich-theoretisches Bild wird so von den „näheren Bestandtheilen“ des Thones gegeben, das aber, abgesehen von den mit dieser Bestimmungsweise (d. h. Zersetzung mit Schwefelsäure) verbundenen und nicht zu verhehlenden grösseren analytischen Fehlerquellen³⁾ von dem

¹⁾ Notizbl. 1876.

²⁾ Thonind.-Z. 1878, 49.

³⁾ Es fehlt dabei namentlich an einer Controle der durch Schwefelsäure er-

wirklichen sehr abweichen wird, wenn die Mineraltrümmer nicht unalterirter Feldspath, sondern von anderer und möglicher Weise recht verschiedener Natur sind.

Geeigneter erscheint es daher, in der Elementaranalyse des Thones die fernerhin gefundenen Bestandtheile positiv in der Art anzugeben, dass man in der Gesamtkieselsäure auf Grund des Aufschlusses mit Schwefelsäure und Auskochen mit kohlensaurem Natron die chemisch gebundene Kieselsäure (in den Thonbestandtheilen), ferner den Sand incl. den etwa vorfindlichen Mineraltrümmern sowie mittelst weiteren Aufschliessens die Componenten der letzteren mit Ausnahme der Kieselsäure, also Thonerde, Eisen, Erden, Alkalien im Einzelnen ermittelt und in Procenten angiebt, d. h. für 100 Theile Sand berechnet, und so ein analytisch gleiches und insofern positives Bild von dessen Beimengungen erhält, welches auf das pyrometrische Verhalten in bestimmter Weise schliessen lässt. In dem nicht so seltenen Falle, wo keine Mineraltrümmer oder nur unbestimmbare Spuren gefunden werden, d. h. der Sand rein ist, ergibt sich die absolute Menge des Quarzsandes.

B. Pyrometrische Prüfungsmethoden.

Der pyrometrischen Bestimmung kommt besonders für die feuerfesten Thone, vornehmlich wegen ihres immerhin maassgebenden unmittelbaren Resultats, die erste Entscheidung zu, wesshalb die dabei befolgten Methoden noch aufgeführt werden sollen.

Die Prüfung der Schmelzbarkeit oder vielmehr Schwerschmelzbarkeit der Thone richtet sich sowohl nach dem dabei gesteckten Ziele, als auch theilweise nach den Anforderungen, die an den zu untersuchenden Thon gestellt werden. Die Untersuchung ist meist nur in relativer Weise oder in Beziehung zu den genannten Vorfragen anzustellen. Ist das Ziel ein bloss annäherndes, will man wissen, welche Stellung im Grossen und Ganzen ein Thon hinsichtlich seiner Schmelzbarkeit einnimmt, so kann man sich der directen Bestimmungswiese oder des unmittelbaren Versuchs bedienen, d. h. der Thon wird als solcher, sei es im Rohzustande oder zweckdienlich vorbereitet, doch ohne fremdartigen Zusatz, der entscheidenden Prüfungshitze ausgesetzt. Besonders in dem Falle, wo man ein negatives Resultat erwartet, kann so die Prüfung vor dem Löthrohr hinreichen, welche die wenig schwerschmelzbaren und keinenfalls mehr zu den hochfeuerfesten zu rechnenden Thone schon bestimmt angiebt. Es ist dabei erforderlich,

reichten jedesmaligen vollständigen Zersetzung. Es ist daher immer zugleich anzugeben, welcher Feldspathgehalt der gefundenen Thonerde und welcher den direct bestimmten Alkalien entspricht.

dass der Thon in Form feiner und dünner Schuppen, welche durch Aufstreichen des flüssigen Thonbreies auf ein gefettetes Papier sich herstellen lassen, angewendet wird.

Sind die Anforderungen grössere, so ist nothwendig weiter zu gehen. Die Hitze, die das Löthrohr giebt, nimmt man etwa einen sehr kleinen Punkt der Oxydationsflamme aus, muss man vertauschen mit der intensiveren und anhaltenderen im Schmiedefeuer, oder sind die Ansprüche noch mehr gesteigerte, so muss man zur Schweissglüehitze (Aussetzen der Proben auf irgend einer Schweissofenbrücke) oder dem bis jetzt für das Höchste gehaltenen Porzellanfeuer in seinem stärksten Vollbrande oder endlich zur unanfechtbar controlirten Platin-Schmelzhitze übergehen.

Als Probekörper können dabei dienen das trockne Thonpulver oder beliebig geformte Versuchsobjecte, gebildet am besten aus gleichen Theilen des ungebrannten und gebrannten Thones. Der Töpfer formt sich ein Thonblatt, welches er nur an zwei Seiten unterstützt, und achtet darauf, ob eine Krümmung desselben in Folge von Erweichung eintritt. Andere formen sich einen Thonstab oder irgend ein Gefäss und prüfen so die Thone in ähnlicher Weise. Dr. Otto fertigt von den zu prüfenden Thonen je zwei Steine von denselben Dimensionen an und setzt die so erhaltenen 4 Probesteine kreuzweise in einem Sefström'schen Ofen einer hohen Temperatur aus, beobachtend deren grösseres oder geringeres Abschmelzen.

Ist ferner das Ziel ein höheres, welches ein System oder eine Classification verfolgt oder selbst ein wissenschaftliches, so reicht die directe Bestimmungsweise¹⁾ nicht aus, und wir müssen unsere Zuflucht zur indirecten nehmen, es müssen Zusätze zur Vermittelung oder zur Erlangung bestimmter, einheitlicher, unter sich vergleichbarer Anhaltspunkte gewählt werden.

Drei Methoden können dabei in Anwendung kommen, je nach den Substanzen, Kieselsäure, Thonerde oder ein Gemenge von beiden, die gewissermaassen als Titrimittel für den zu bestimmenden Thon dienen. Die zu prüfenden Thone werden damit in bestimmten Maass- oder Gewichtsverhältnissen versetzt und hierauf die aus diesen Gemengen geformten Proben geglüht. Als älteres Verfahren des Verf. besteht so die Quarzmethode, wobei reines Quarz- oder Bergkrystallpulver den Maassstab zur

¹⁾ Die Veränderungen, welche die Thone in höheren Temperaturen erleiden, lassen sich nicht auf ein einfaches, stetig in höherem oder geringerem Grade zu- oder abnehmendes Kennzeichen beschränken. Es geben verschiedene Thone auch verschiedene Glüherscheinungen, die unter einander sich nicht vergleichen lassen, abgesehen davon, dass zwei Thone je nach dem Hitzgrade, dem sie unterworfen werden, sich bald gleich, bald verschieden, ja gar widersprechend verhalten können. Cfr. d. Verf.: „Auffallende pyrometrische Erscheinungen“. Notizbl. 1877, H. III.

vergleichenden Bestimmung der Schwerschmelzbarkeit abgiebt. Je leichtflüssiger ein Thon, um so mehr Quarz wird zur Prüfung gebraucht, und je strengflüssiger er ist, um so weniger. Die verbrauchte Menge Quarz, wodurch ein bestimmter Grad der Schwerschmelzbarkeit erreicht wird, dient als Maass für die Feuerfestigkeit des Thones. Die Quarzmethode ist gewissen Beschränkungen unterworfen und namentlich, was die Prüfungshitze angeht¹⁾.

In ähnlicher, aber hinsichtlich der Steigerung der Prüfungs-Temperatur in verhältnissmässig unbeschränkter Weise kann statt Quarz Thonerde genommen werden: die Thonerdemethode. Die Thonerde ist sehr wirksam, sie steigert rasch die Schwerschmelzbarkeit eines Thones, d. h. kleine Mengen davon sind entscheidend, wodurch aber andererseits geringe pyrometrische Differenzen nicht mehr messbar werden, und die Methode mit Verengerung der Messscala und Steigerung der unvermeidlichen Fehlerquellen an Schärfe einbüsst.

Das Gemenge aus Kieselsäure und Thonerde bietet ein beträchtlich massenhafter anwendbares Titrinmittel dar, wodurch nicht bloss der Einfluss der Fehlerquellen wesentlich vermindert, sondern auch gewissermaassen der Maassstab ein grösserer oder vielmehr die Ablesungsscala eine längere wird, und deren Grade an Zahl wie an Deutlichkeit gewinnen. Die beiden Stoffe, wovon für die Kieselsäure²⁾ am besten Bergkrystall, oder aus klarer Wasserglaslösung mittelst überschüssiger Salzsäure gefälltes und vollkommen ausgewaschenes Siliciumoxyd, und für die Thonerde²⁾ chemisch reine, aus höchst eisenfreiem Ammoniakalaun oder auch aus gereinigter Kryoliththonerde durch wiederholte Fällung mit Ammoniak und gleichfalls nach vollständigem Auswaschen gewonnene zu nehmen sind, werden als feines Pulver zur Verjagung alles Hydratwassers unter ganz allmählicher Steigerung der Hitze in den nur halbgefüllten und gut verschlossenen Tiegeln in einem Windofen stark geglüht, um schliesslich in gleichen Gewichtstheilen abgewogen zu werden. Das Gemenge verträgt, wenn beide Erden völlig rein sind, annähernde Platin-Schmelzhitze, ohne Zeichen von Schmelzung erkennen zu lassen.

Mischung. Behufs höchst inniger Mischung werden die beiden durch das bezeichnete Glühen lose verdichteten Prüfungskörper in der Achat- schale zerdrückt und durcheinander gerieben, hierauf in kleinen Portionen mit Wasser angemacht und als steifer Brei anhaltend mit dem Platinspatel durcheinander geknetet, bis sich daraus kleine Kuchen formen lassen.

¹⁾ Cfr. d. Verf.: „Die feuerfesten Thone“. S. 97.

²⁾ Die Kieselsäure darf, mit Flussssäure behandelt, nicht den mindesten Rückstand geben, und ist die Thonerde zu prüfen auf Freiheit von Schwefelsäure, Kieselsäure, Eisen und Alkalien.

Diese Kuchen in beliebiger Form werden getrocknet, hierauf zerrieben und das erhaltene Pulver über der Lampe geglüht, worauf die fertige Prüfungsmasse in einer mit einem Gummistopfen verschliessbaren Flasche aufbewahrt wird.

Darstellung der Proben. Eine kleine, einer sorgfältig dargestellten Durchschnittsprobe entnommene Menge von höchstens 1 g des zu prüfenden Thones wird in dem Achatmörser mehr zerdrückt als zerrieben, hierauf stark, wenigstens 10 Minuten, über der Lampe geglüht, dann im Chlorcalciumglase abgekühlt, wonach mehrere Portionen von je 0,1 g abgewogen werden. Zu einer jeden solchen Portion fügt man das gleichfalls völlig trocken abgewogene Normalgemenge in ein- bis zehnfachem Gewichtsverhältnisse. Zum Zwecke der innigsten, vollkommensten Mischung eines jeden neuen Gemenges wird genau so, wie oben bei Darstellung des Normalzusatzes angegeben, verfahren. Die Gemengtheile werden in der Achatschale durcheinander gerieben und alsdann mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, welchen man mit dem Platinspatel andauernd um- und durchknetet, bis die Masse hinreichend angetrocknet ist, um Proben resp. kleine Cylinderchen oder andere geometrische Figuren daraus formen zu können. Diese werden mit Nummern bezeichnet und zwar auf den Kreisflächen mit der des bezüglichen Thones und auf der Seite mit der dem jedesmaligen Normalzusatzes entsprechenden. Nachdem alsdann die Proben gut und scharf ausgetrocknet worden sind, um ein späteres Springen zu verhüten, werden sie schliesslich der Prüfungshitze unterworfen.

Wie bei der Quarzmethode wird auch hier, je leichter schmelzbar ein Thon ist, um so mehr von dem Gemenge der kieselsauren Thonerde verbraucht, um einen angenommenen Normalgrad der Schmelzbarkeit oder auch Unschmelzbarkeit, selbstredend stets für dieselbe oder nur in engen Grenzen schwankende Prüfungshitze, zu erreichen.

Als solchen Normalgrad oder vielmehr als Kriterium dafür empfiehlt sich wegen der objectiven Markirung eine bestimmte Kennzeichnung der Unschmelzbarkeit. Der bekannte Unterschied, welcher zwischen dem Bruche des Porzellans und dem der Fayence besteht, eignet sich zu einem präzisen Unterscheidungsmerkmale. Die Fayence mit der erdigen, der feuchten Lippe anhängenden oder Flüssigkeit einsaugenden Bruchfläche ist sofort unverkennbar charakterisirt gegenüber dem Porzellan mit dem halbglasigen, wasserdichten und Wasser nicht einlassenden Bruche. Ist das Auge etwa bei Uebergängen von dem einen Zustande in den andern zweifelhaft, so entscheidet ein Tröpfchen gefärbter Flüssigkeit, wozu die mit Tinte gefüllte Schreibfeder das allereinfachste Mittel bietet. Hat man z. B. einen gewöhnlichen feuerfesten Thon mit der einfachen, zweifachen, u. s. w. bis zehnfachen Menge des Normalgemenges versetzt und

die verschiedenen entsprechend numerirten Proben der annähernden Platinschmelzhitze ausgesetzt, so wird eine Reihe erhalten, wovon nach dem Glühen die Proben mit dem geringen Zusatze porzellanartig dicht und die mit dem höheren Zusatze erdig sind. Schlägt man die Proben behufs Prüfung mit der gefüllten Feder durch, so lässt sich auf ersteren eine scharf markirte Linie ziehen, ohne irgend ein Einsaugen wie bei Fließpapier zu zeigen; bei letzteren hingegen, den zusatzreichern, zieht die Tinte ein, sie giebt einen sogenannten unreinen, blasser gefärbten Strich. Den Uebergang dazwischen bildet noch unterscheidbar der klatschende, aber nicht oder kaum abgeblasste Strich, ähnlich frischen Schriftzügen, welche flüchtig mittelst Abpressen kopirt sind. Der Tintenstrich des erdigen Bruches ist wohl und besonders zu unterscheiden von demjenigen, welcher bei einer porzellanartigen, aber löcherigen Masse sich ziehen lässt. Hier wird auch die Flüssigkeit eingesogen; eine Täuschung jedoch in dieser Hinsicht vermeidet man einfach durch ein wiederholtes Bestreichen mit der Feder, nachdem der erste Strich eingetrocknet ist. Bei den löcherigen Proben findet alsdann kein weiteres Eindringen statt, während bei der erdigen ein Einsaugen noch wahrzunehmen.

Glühen der Proben. Das Glühen der Proben geschieht am geeignetsten in dem Deville'schen Ofen¹⁾, wobei auf eine grösstmögliche Gleichmässigkeit der vorzunehmenden einzelnen Operationen zu achten ist, so hinsichtlich der Luftzuführung, die durch ein angebrachtes Manometer zu controliren ist, des Brennmaterials, des Schürens, des Glütiiegels und dessen Stellung wie dessen äusseren und inneren Dimensionsverhältnissen. Sehr empfehlenswerth ist dabei, sich einer Controlprobe zu bedienen, so z. B. eines Gemenges aus 1 Gewichtstheil reiner Thonerde mit 1, $\frac{1^2}{10}$ und $\frac{1^4}{10}$ u. s. w. Gewichtstheil reiner Kieselsäure und je das Gemenge mit 1 Gewichtstheil des besten feuerfesten Thones versetzt, woraus dann zuletzt Proben geformt werden. Mit Hülfe dieser Pyroskope lässt sich aus deren Veränderung nach dem Glühen, namentlich aus der Stellung gegeneinander, der je erreichte Hitzgrad sehr bestimmt kennzeichnen und so unzweideutig documentiren. Mit den hierbei zu erlangenden maassgebenden Glüherscheinungen muss man als Vorbedingung sich durch mehrmals wiederholte Glühversuche ebenso genau als sicher vertraut gemacht haben.

Zur Controle über die Gleichmässigkeit der Hitze oder deren Verschiedenheit an verschiedenen Punkten im Innern des Prüfungstiegels ist

¹⁾ Der von dem Verf. abgeänderte und zu diesen Glühproben besonders hinsichtlich der geeignetsten Verhältnisse der Wand- und Schachtstärke und dessen Höhe auf Grund zahlreicher Versuche ausprobirte Deville'sche Ofen findet sich beschrieben in der Töpfer- und Ziegler-Zeitung 1884, No. 45.

das einfachste Mittel, Proben derselben Art gleichsam als Wächter an verschiedenen Stellen anzubringen. Endlich ist für eine solche vergleichende Methode das Resultat ein um so verlässlicheres, je mehr es auf der gleichzeitigen Uebereinstimmung mehrerer und abgeänderter Vergleichsmomente fusst. Eine wiederholte zusammenfallende Uebereinstimmung derselben Merkmale gestattet, sichere Schlüsse zu ziehen, wohin namentlich gehört, der pyrometrischen Beurtheilung stets zwei verschiedene bestimmt controlirte Hitzgrade zu Grunde zu legen, d. h. ausser einem höheren, untrüglich entscheidenden, auch wenigstens einen oder selbst mehrere mässig geringere Hitzgrade¹⁾.

Weiterhin lässt sich unter den aufgezählten Methoden für die Praxis gewissermaassen ein Mittelweg einschlagen. Man bestimmt mittelst der letztgenannten Methode gewisse allgemeiner bekannte Thone, welche gleichsam als Marksteine oder Normalthone²⁾ festgestellt werden, und vergleicht nun in Feuer irgend einen fraglichen Thon mit diesen, indem hiermit gleichzeitig die Proben der bekannten Normalthone einem bestimmten, keinenfalls zu geringen, doch bei den pyrometrisch höher stehenden Thonen mehr zu steigernden Hitzgrade als bei den pyrometrisch niedriger stehenden unterworfen werden und beobachtet wird, mit welchem der Normalthone der zu prüfende Thon zusammenfällt oder welchem er sich mehr oder weniger nähert. Selbstredend sind dabei ebenso wie vorhin die genannten Vorsichtsmaassregeln beim Glühen sowie die angegebenen Controlirungen und das Uebereinstimmen je verschiedener, absichtlich abgeänderter Vergleichsmomente, sowie das Aussetzen der Proben verschiedenen Temperaturen in gleicher Weise streng zu beachten. Man schliesst bei diesem Verfahren ganz eigentlich aus dem Bekannten auf das Unbekannte, wobei, eine je grössere Sicherheit man sich in der Beobachtung der einzelnen Glüherscheinungen durch umfassende Vorübung mit den aufgestellten Normen verschafft hat, um so zutreffender der Schluss oder das Urtheil ausfallen wird.

¹⁾ Cfr. d. Verf.: das citirte Buch S. 97.

²⁾ Cfr. dasselbe Buch S. 46 bis 59.

Thonwaaren.

(Porzellan, Steingut, Steinzeug, Töpfer- und Ziegelwaaren.)

Von

Prof. Dr. H. Seger, Berlin.

Die Erzeugnisse der Thonwaaren-Industrie sind je nach dem dazu verwendeten Rohmaterial und der Glasur, ihrer Decoration etc. so verschiedenartige, dass ich, ehe ich zu der Besprechung der Untersuchung derselben übergehe, erst eine Uebersicht der Charaktere hier geben will. Von den vielfachen Classificationen von Thonwaaren will ich hier nur eine der in Deutschland am meisten verbreiteten, die von Knapp, wiedergeben.

I. Dichte Thonwaaren, mit muschligem, dicht gefrittetem Bruch.

A. Porzellan.

1. Glasirtes Porzellan.

- a) Echtes oder hartes Porzellan. Eine gleichsam geflossene, durchscheinende, sehr klingende, weisse, gleichartige, strengflüssige, mit dem Messer nicht ritzbare Masse. Besteht aus einem unschmelzbaren, plastischen Kaolin und unbildsamen Flussmitteln (Feldspath mit einem Zusatz von Gyps, Kreide und Quarz) und einer dem Flussmittel ähnlichen Glasur (Feldspath, Kaolin, Quarz, Porzellanscherben, Gyps oder kohlen saurem Kalk, nicht aber mit Zusatz von Blei- und Zinnoxid).

Das Garbrennen der Masse erfolgt mit dem Aufbrennen der Glasur in einer Operation.

- b) Fritten- oder weiches Porzellan.

- a) Französisches oder eigentliches Frittenporzellan; nur uneigentlich zu den Thonwaaren gehörig, ist ein unvollkommen geflossenes Alkali-Erdsilicat ohne Thonzusatz, mit bleihaltiger Glasur.

β) Englisches, weiches oder Knochenporzellan, zusammengesetzt aus Kaolin und weiszbrennenden, plastischen Thonen (Pfeifenthon) mit Zusatz von Flussmitteln (Feuerstein, Cornishstone, Gyps, Knochenasche). Masse und bleiische und borsäurehaltige Glasur wird zum Unterschiede vom echten Porzellan stets in zwei Operationen aufgebrannt.

2. Unglasirtes Porzellan. Statuenporzellan oder Bisquit.

- a) Echtes unglasirtes Porzellan.
- b) Parian, parisches Porzellan, Statuenporzellan, aus einer dem englischen Porzellan ähnlichen, aber strengflüssigen Masse.
- c) Carrara, eine zwischen Steinzeug und Parian stehende Masse, etwas weisser und weniger durchscheinend als Parian.

B. Steinzeug. Dichte klingende, feinkörnige, weisse oder gefärbte Masse, mit oder ohne Glasur, nur an den Kanten oder gar nicht durchscheinend und in seinen weissen Varietäten sich dadurch vom Porzellan unterscheidend.

1. Glasirtes Steinzeug.

- a) Weisses, porzellanartiges Steinzeug, aus plastischem, sich weiszbrennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein. Als Flussmittel ein feldspathartiges Mineral. Die durchsichtige Glasur enthält Borax und Bleioxyd. Es unterscheidet sich vom Porzellan durch die mangelnde Durchscheinheit.
- b) Gemeines Steinzeug. Aus dem bei starker Hitze ohne Zusatz von Flussmitteln stark frittenden, nicht völlig feuerfesten, plastischen, mehr oder weniger gefärbten Thon (Pfeifenthon), welcher beim Brennen wenig schwindet und als Mittel gegen die Schwindung wohl einen Zusatz von feinem Sand oder von Scherben gebrannten Steinzeugs erhält; die Salzglasur aus kieselsaurem Thonerde-Natron bestehend.

2. Unglasirtes Steinzeug, weiss oder gefärbt.

II. Poröse Thonwaaren. Erdig im Bruche, an der Zunge hängend, undurchsichtig.

C. Fayence.

- 1. **Feine Fayence** mit durchsichtiger Glasur. Etwas klingend mit durchsichtiger, bleiischer, auch borsäurehaltiger Glasur.

2. Ordinäre Fayence. Ein sich gelblich brennender Töpferthon oder Thonmergel, mit undurchsichtiger, weisser oder gefärbter, zinnhaltiger Glasur.

D. Gemeine Töpferwaaren aus gewöhnlichem Töpferthon oder Thonmergel, welcher sich farbig brennt, weich und porös. Glasur meist bleisch, durchsichtig oder undurchsichtig oder gefärbt.

E. Ziegel aus unreinem, gefärbtem oder sandigem Thon, meist mehr oder weniger ungleichartig im Bruche, gefärbt, wenig klingend, mehr oder weniger feuerfest, selten glasirt.

Wie auch die zur Herstellung von Thonwaaren benutzten Materialien beschaffen sein mögen, immer wird man bei der Untersuchung einen einheitlichen Gang einschlagen müssen.

Zur Untersuchung ungebrannter Massen lassen sich dieselben, eventuell nach dem Zerreiben im Porzellanmörser, jeder Zeit gut vorbereiten. Gebrannte Massen müssen erst durch Abschleifen oder Abklopfen von allen Glasurtheilen befreit werden, dann im Stahlmörser zerkleinert und auf's Feinste zerrieben werden. Von aufgebrannten Glasuren stellt man sich zunächst Dünnschliffe dar, von denen alle Massentheilchen abgeschliffen werden, entfernt von diesen die organischen Klebmittel durch Kochen mit Natronlauge und absolutem Alkohol und pulvert diese darauf fein.

Chemische Analyse.

Es kommen bei dieser folgende Stoffe in Betracht: Kieselsäure (bei Glasuren auch Borsäure, Bleiweiss und Zinnoxid), Thonerde (Phosphorsäure), Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, ferner zuweilen Manganoxyd, Schwefelsäure (Schwefelkies), Kohlensäure.

Kieselsäure. Lässt sich ein Thon, eine Masse oder Glasur, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht durch einfaches Kochen in Salzsäure oder Salpetersäure aufschliessen, so schmilzt man zunächst etwa 1—2 g der Substanz mit der 4—5 fachen Menge von kohlen-saurem Kali-Natron im Platintiegel ein. Sobald die Kohlensäureentwicklung in der geschmolzenen Masse aufgehört hat, erweicht man die Schmelze vollständig in einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, versetzt dann mit einem Ueberschusse von Salzsäure, dampft zur völligen Trockne ab und erhält die Schale im Luftbade einige Zeit bei 120° C., bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird dann mit Salzsäure getränkt, mit Wasser verdünnt, nach dem Erhitzen in einem halben Literkolben abfiltrirt und ausgewaschen. Der Aufschluss soll sich in Salzsäure immer klar ohne Rückstand auflösen, was nur dann geschieht, wenn man nicht zu viel (Fresenius und Bischoff geben an 10 Th.) kohlen-saures Kali-Natron zum Aufschluss verwendet und nicht zu lange und zu hoch er-

hitzt. Ist die Lösung in Salzsäure nicht klar erfolgt, so ist die Kieselsäure immer auf ihre Reinheit zu prüfen. Es geschieht dies durch Versetzen mit Flusssäure und einem Tropfen Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen. Es darf dann kein Rückstand bleiben, der eventuell, wenn vorhanden, als Thonerde zu berechnen ist.

Ist zu gleicher Zeit Bleioxyd oder Zinnoxid in der Masse, so versetzt man das kohlen-saure Kali-Natron mit einem kleinen Zusatz ($\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{50}$) von Kalisalpeter und behandelt den Aufschluss mit reiner Salpetersäure, verfährt sonst so wie bei der Behandlung mit Salzsäure. Das Bleioxyd geht dann in die Lösung, das Zinnoxid aber bleibt unlöslich bei der Kieselsäure und wird mit dieser zusammen gewogen. Nach der Wägung wird das Gemisch von Kieselsäure und Zinnoxid mit Flusssäure und Schwefelsäure übergossen, die Kieselsäure damit verdampft und das Zinnoxid nach starkem Glühen gewogen.

Aus der Lösung der Metalloxyde wird dann das Bleioxyd durch einen Schwefelwasserstoffstrom ausgefällt, ausgewaschen, und entweder im Reductionstiegel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrom geglüht und als Pb S gewogen, oder mit Salpetersäure oxydirt, mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit Alkohol das Pb_2SO_4 ausgewaschen und nach schwachem Glühen und Wiederbefeuchten mit Schwefelsäure und Salpetersäure und nochmaligem Erhitzen gewogen.

Die Thonerde wird in einem Theil des auf 500 ccm gebrachten Filtrats von der Kieselsäure zusammen mit dem Eisenoxyd (200 ccm) mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt, dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das überschüssige Ammoniak verdampft ist, abfiltrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag ist immer, da er alkalihaltig ist, nochmals in Salzsäure aufzulösen und nochmals auszufällen. Er ergibt nach starkem Ausglühen die Summe von Thonerde + Eisenoxyd.

Um das Eisenoxyd zu bestimmen, werden weitere 100 ccm der Lösung mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäure aus der Flüssigkeit entwichen ist. Darauf wird die Lösung etwas verdünnt, in einem Glaskolben mit einem amalgamirten Zinkstabe, um welchen ein Platindraht oder Blechstück gewickelt ist, unter mehrstündigem mässigen Erhitzen reducirt, bis ein Tropfen davon, in einen Tropfen Rhodankalium gesetzt, diesen nicht mehr roth färbt und darauf mit übermangansaurem Kali das gebildete Eisenoxydul austitirt.

Ist eine Masse (wie beim englischen Porzellan) phosphorsäurehaltig, so ist die Phosphorsäure bei der Thonerde und dem Eisenoxyd und wird mit diesen zusammen gewogen. Es ist alsdann eine besondere Phosphorsäurebestimmung erforderlich. Zu dem Zwecke werden 100 ccm der sauren von Kieselsäure freien Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt.

Der gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen und darauf in wässrigem Ammoniak gelöst. Aus dieser Lösung wird alsdann die Phosphorsäure durch schwefelsaures Magnesia unter Zusatz von etwas Salmiak und viel Ammoniak ausgefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia nach dem Glühen gewogen. Die Menge der Phosphorsäure ist dann von der erst erhaltenen Menge Thonerde, Eisenoxyd + Phosphorsäure abzuziehen.

Ist die Thonerde und Eisenoxyd resp. Phosphorsäure aus der Lösung ausgefällt, so wird der Kalk aus derselben durch oxalsaures Ammoniak in schwach ammoniakalischer Lösung gefällt. Darauf erfolgt die Fällung des eventuell etwas einzuengenden Filtrates nach Versetzen mit etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens concentrirter Ammoniakflüssigkeit mit phosphorsaurem Natron zu phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, welche nach dem Glühen unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, um leicht darin zurückgehaltene Kohle zu entfernen, als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen wird.

Zur Bestimmung der Alkalien ist immer eine besondere Probe erforderlich. Es werden etwa 2 g Substanz unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit reiner Flusssäure übergossen und dadurch die Kieselsäure (eventuell auch Borsäure) entfernt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Flusssäure und von Kiesel- oder Borfluorwasserstoff wird erhitzt, bis der grösste Theil der Schwefelsäure abgeraucht ist.

Darauf werden die Salze in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgelöst, Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak, bei Anwesenheit von Bleioxyd durch Schwefelammonium, der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt, filtrirt und ausgewaschen.

In dem Filtrat finden sich dann nur die Alkalien und die Magnesia vor.

Das Filtrat wird nun in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, die vorhandenen Ammoniaksalze durch Glühen verjagt, der Salzurückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Schaffgot'scher Lösung die Magnesia ausgefällt. Nach mindestens 12stündigem Stehen wird abfiltrirt, mit Schaffgot'scher Lösung ausgewaschen, das überschüssige, kohlen saure Ammoniak durch Erhitzen nicht über etwa 70° C. verdunstet, der Rückstand wieder ausgeglüht, in Wasser gelöst, in einen grossen Platintiegel filtrirt, abgedampft und nach starkem Ausglühen gewogen.

Man erhält so das Gewicht von schwefelsaurem Kali + Natron. Bei Untersuchung von Massen werden gewöhnlich wegen ihrer geringen Menge die Alkalien als Kali berechnet; bei der Untersuchung von Glasuren muss aber das Natron neben dem Kali bestimmt werden.

Es wird zu dem Zwecke das schwefelsaure Alkali wieder in Wasser gelöst, mit starker Salzsäure versetzt und soviel Platinchlorid zugesetzt,

als zur Umwandlung der Salze, dieselben als Chlorkalium berechnet, erforderlich wäre. Darauf wird bis auf wenige Tropfen abgedampft, nochmals mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, darauf Alkohol und Aether, im Verhältniss von 3 : 1 gemischt, zugesetzt, abfiltrirt und mit Alkoholäther ausgewaschen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Darauf wird das Filter getrocknet, in einem Reductionstiegel vorsichtig verkohlt, im Wasserstoffstrom so lange erhitzt, als Salzsäure entweicht, darauf das Filter durch Schwimmenlassen in zeitweise erneutem Wasser ausgelaugt, bis dasselbe nicht mehr auf Chlor reagirt, endlich eingäschert und das dem Kalium-Platinchlorid entsprechende Platin gewogen, daraus der Kaligehalt berechnet und als schwefelsaures Kali von dem Gesamtgewicht der schwefelsauren Alkalien abgezogen.

Die Borsäure wird aus dem Verlust bestimmt. Um einen Controlversuch über den Gehalt derselben zu machen, bestimmt man einerseits die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise durch Aufschluss mit kohlen-saurem Kali-Natron. In einer anderen Probe wird die Kieselsäure + Borsäure durch Flusssäure und Schwefelsäure verjagt, der Salzrückstand ausgeglüht und gewogen. In demselben wird dann nach dem Kochen mit kohlen-saurem Natron die Schwefelsäure in Lösung gebracht, als schwefelsaurer Baryt ausgefällt und dadurch die Gesamtmenge aller vorhandenen Basen gefunden. Die Borsäure ist dann gleich der Differenz der gewogenen Substanz (Kieselsäure + Basen).

Zuweilen ist auch ein geringer Gehalt an Manganoxyd zu bestimmen, welcher sich durch die grüne Färbung des ursprünglichen Aufschlusses bemerkbar macht. In diesem Falle ist Thonerde und Eisenoxyd nicht mit Ammoniak, sondern mit essigsauerm Natron aus neutraler Lösung auszufällen, und nach dem Wiederauflösen in Salzsäure mit Ammoniak zum zweiten Male zu fällen.

Das Manganoxydul verbleibt dann mit dem Kali und der Magnesia in dem schwach essigsauen Filtrat gelöst. Um es auszufällen, wird Brom zugesetzt, bis die Flüssigkeit dadurch braun gefärbt ist, darauf mit Ammoniak übersättigt. Das Mangan fällt dann als Mangansuper-oxhydrodrat nach einigem mässigen Erhitzen heraus und wird abfiltrirt, der Kalk und die Magnesia in der oben erwähnten Weise aber im Filtrat bestimmt.

Zuweilen muss man, namentlich in bereits gebrannten Massen, einen etwa neben dem Eisenoxyd vorhandenen Eisenoxydulgehalt bestimmen.

Zu dem Zwecke ist 1—2 g Substanz im Achatmörser sehr fein zu reiben, in einer grossen Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure und Flusssäure unter Erhitzen rasch aufzulösen. Dann wird mit Wasser stark verdünnt und mit übermangansaurem Kali austitirt.

Um die zuweilen in Thonen, Massen, Glasuren etc. vorhandene

Schwefelsäure zu bestimmen, kocht man eine Probe von 1—2 g mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

Ein Schwefelkiesgehalt wird gefunden, indem man eine Probe von etwa 2 g des feingeriebenen Materials durch etwa 12 stündiges Digeriren mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und im Filtrate den Schwefelgehalt in Form von schwefelsaurem Baryt durch Chlorbarium ausfällt.

Ein Gehalt von kohlen-saurem Kalk wird immer bestimmt durch die Menge der Kohlensäure im Finkner'schen Apparat (siehe diesen).

Die rationelle Analyse.

Die rationelle Analyse ergibt nicht die Menge der vorhandenen Einzelbestandtheile, sondern ermittelt die Gruppierung derselben zu einzelnen, bestimmt charakterisirten Verbindungen derselben; sie soll also die Menge des vorhandenen Thonerdesilicats (Thonsubstanz $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), Quarzsand, Feldspathreste, kohlen-sauren Kalk etc. ergeben. Sie hat deswegen eine grosse Bedeutung für die Thonwaarenindustrie, kommt aber hauptsächlich bei den reinen Thonen, für die Porzellan- und Steingutindustrie zur häufigen Anwendung, spielt aber eine untergeordnetere Rolle bei den feuerfesten Thonwaaren und in der Ziegelindustrie.

Um dieselbe auszuführen, wird ein Quantum des ungebrannten Thones von etwa 5 g in einer Porzellanschale mit 100—150 g Wasser aufgeweicht und unter Zusatz von etwa 2 ccm Natronlauge unter Kochen im Wasser fein zertheilt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wird dann etwa 25 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und mit aufgelegtem Uhrglase unter lebhaftem Kochen so lange erhitzt, bis Schwefelsäure beginnt abzu-rauchen. Das zu diesem Zwecke von Bischof und auch von mir früher ausgeführte etwa 15 stündige Erhitzen und Abrauchen von concentrirter Schwefelsäure über dem Thon ist nicht zweckmässig, da die Schwefelsäure in dieser Form wegen der Unlöslichkeit der gebildeten Sulfate in der concentrirten Schwefelsäure viel weniger energisch wirkt, als wenn man eine verdünntere Schwefelsäure anwendet.

Hierdurch wird neben der Umwandlung des kohlen-sauren Kalkes in schwefelsauren nur das Thonerdesilicat, die Thonsubstanz ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) zersetzt und in Kieselsäure und schwefelsaure Thonerde umgewandelt. Der vorhandene Quarz, sowie das Feldspathpulver dagegen bleiben unangegriffen.

Die erhaltene Masse wird nun nach dem Verdünnen mit Wasser durch Decantiren von der Hauptmenge der Schwefelsäure und schwefelsauren Thonerde befreit, darauf zweimal abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, um

das leicht eintretende Durchlaufen des Quarzes durch das Filter zu verhindern, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, dann gegläht und gewogen. Das Gewicht stellt den Quarz und Feldspath dar, der Verlust ist Thonsubstanz + kohlensaurer Kalk, welcher letztere noch extra durch eine Kohlensäurebestimmung im Finkener'schen Apparat bestimmt wird.

Quarz + Feldspath wird darauf mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, eine Bestimmung von Thonerde durch Fällen mit Ammoniak, Wiederauflösen und nochmaliges Fällen ausgeführt, und die Menge des Feldspathes aus der vorhandenen Thonerde berechnet (1 Th. Thonerde = 5,41 Feldspath). Ist der Gehalt an Feldspath danach gross, so thut man gut, zur Controle auch noch eine Alkalibestimmung auszuführen.

Selbstverständlich ist dabei, um genaue Resultate zu erlangen, vorausgesetzt, dass der Feldspath nicht durch Schwefelsäure zersetzt wird. Bei dem gewöhnlich in der Thonwarenindustrie benutzten Orthoklas ist dies unzweifelhaft der Fall. Jedoch wird dies nicht immer zutreffen und namentlich bei den unreinen Ziegelmaterien, welche durch Verwitterung nicht feldspathiger Urgesteine entstanden sind, wird dies vielfach eintreten. Immerhin hat aber diese Untersuchungsmethode für die feinere Thonwarenindustrie ihre grosse Bedeutung.

Schlemmanalyse.

Will man die sandigen Theile in einem Thone bestimmen, so unterwirft man ihn einer Schlemmanalyse. Dieselbe wird am besten mittelst des Schöne'schen Schlemmapparates ausgeführt, welcher S. 103 bereits beschrieben ist. Man bestimmt damit zweckmässig folgende Korngrössen des eingesprengten Sandes.

unter 0,01 mm Durchmesser	feiner Thon (Stromgeschwindigkeit 0,20 mm)
0,01 — 0,025 mm Maximaldurchm.	Schluff (- 0,48 mm)
0,025 — 0,04 mm -	Staubsand (- 0,99 mm)
0,04 — 0,2 mm -	Feinsand
über 0,2 mm Durchmesser	Grobsand.

Die Stromgeschwindigkeiten, welche sich aus dem Durchmesser des cylindrischen Theiles des Schlemmtrichters und der Ausflusszeit eines Liter Wasser aus der Oeffnung des Piézometers ergeben, sind an der Scala desselben zu markiren. Der Durchmesser ist nach den dort gegebenen Anweisungen auf Quarz als Sandmaterial bezogen.

Die Ausführung der Analysen geschieht in der Weise, dass man zunächst 50 g des bei 100 bis 120° C. getrockneten Thones in 200 bis 300 ccm Wasser aufweicht und unter Zusatz von einigen ccm Natronlauge mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde in lebhaftem Kochen erhält. Ist der Thon im

Wasser fein zertheilt, so wird die trübe Masse zunächst durch ein Sieb von 900 Maschen p. qcm gegossen. (30 Fäden p. l. cm, Maschenweite $\frac{2}{3}$ Siebstärke, $\frac{1}{3}$ Drahtstärke.) Hierbei wird unter Durchrühren mit einem weichen Pinsel der grobe Sand abgeschieden, in einer Korngrösse über 0,2 mm, sowie Steinchen, Wurzelreste etc. Das durch das Sieb Durchgegangene wird, nachdem der grobe Sand mit etwas Wasser gewaschen ist, in den Schlemmtrichter gegossen und zunächst das feinste (unter 0,01 Durchmesser) abgeschlemmt. Hierzu sind je nach der Natur des Thones 3 bis 5 Liter Wasser erforderlich; dann erfolgt die Abschlemmung des Schluffes und des Staubsandes auf dieselbe Weise und der feine Sand bleibt im Schlemmtrichter zurück. Dessen Inhalt wird in eine Schale entleert, indem der Schlemmtrichter über derselben umgekehrt gehalten wird und nun ein kräftiger Wasserstrom durch denselben hindurchgelassen wird. Die Sande werden nach der Klärung durch Abziehen des Wassers und Eintrocknen in kleinen Porzellanschalen in eine wägbare Form gebracht. Die feine Thonsubstanz findet sich aus dem Verlust. Die groben Theile sind immer mittelst der Loupe zu untersuchen, resp. durch Betupfen mit Salzsäure, ob sie nicht kleine Steinpartien von kohlen-saurem Kalk, Muschelreste, Raseneisenstein, Schwefelkies oder andere die Masse des Thones sprengende oder färbende Bestandtheile enthalten.

Legt man auf die Menge der vorhandenen Sandmengen kein so grosses Gewicht, sondern will man hauptsächlich färbende oder den Zusammenhang der Thonwaaren durch Treiben störende Bestandtheile finden, so genügt es, den Thon nach dem Aufkochen mit Wasser durch ein feines Sieb zu schlagen (Messinggewebe mit rund 70 Fäden p. l. cm = ca. 5000 Maschen p. qcm). Körner, welche im Verdachte stehen, derartige störende Einflüsse auszuüben, müssen dann mittelst Loupe und Pincette ausgelesen, und eventuell deren chemischer Bestand festgestellt werden.

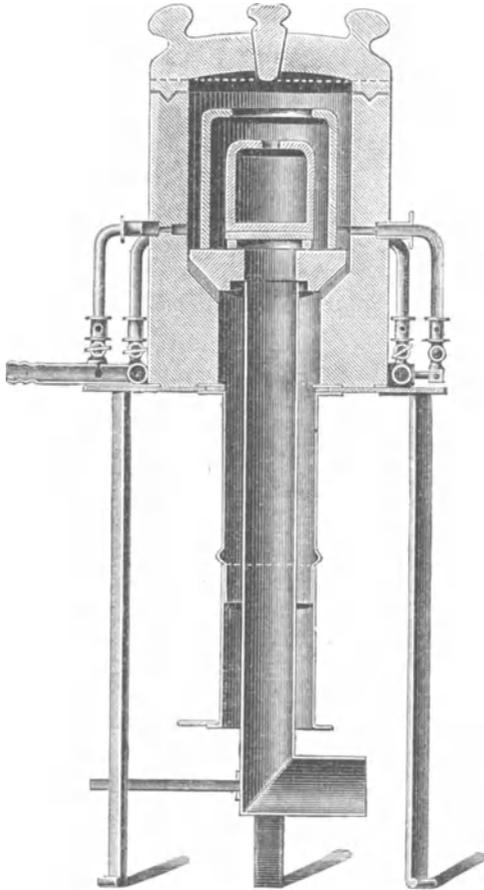
Brennversuche.

Die Brennversuche haben den Zweck, die Schwindungsverhältnisse, die Porosität, die Färbung, das Erscheinen von Flecken etc. festzustellen. Zu dem Zwecke formt man den Thon mit etwa 20 Proc. seines Gewichtes Wasser zu einer steifen Paste, die etwa die Consistenz der aus dem Thonschneider kommenden Masse hat, und drückt diese in eine Form von Bronze von etwa 8 cm Länge, 4 cm Breite und 1 cm Dicke. Die so hergestellten Körper erhalten sofort nach dem Ausnehmen aus der Form an den Enden zwei Marken, indem man einen Längsstrich mit einer spitzen Nadel über dieselben zieht, senkrecht darauf zwei Querstriche macht und die Entfernung mit einem guten Maassstabe, der mit Nonius und Fadenkreuz versehen ist, misst.

Diese Steinchen werden zunächst, um sich nicht zu werfen, auf einem Drahtnetz liegend, getrocknet und dann die Entfernung der Marken wieder gemessen. Man erhält so die Grösse der Schwindung beim Trocknen.

Nach dem Trocknen werden die Probesteinchen gebrannt und zwar bedient man sich zweckmässig dazu des folgenden Ofens¹⁾.

Fig. 70.



Derselbe besteht aus einem auf einem Tischchen von Eisenblech aufgestellten hohlen Chamottekörper, welcher mit einem dicht schliessenden Deckel versehen ist. Der Deckel wird noch durch eine mit Sand ausgefüllte Nuth gedichtet. In diesem Chamottekörper befinden sich etwa in

¹⁾ Der Ofen ist zu beziehen durch das chem. Laboratorium für Thonindustrie, Berlin, Kruppstr. 6.

der Mitte 8 runde Oeffnungen, in welche die auf einem runden, um den Ofen herum liegenden eisernen Zuführungsrohr aufgeschraubten 8 Bunsen'schen Brenner hineinragen. Die Flammen steigen in dem Hohlraum bis zum Deckel hinauf, schlagen dann über eine Feuerbrücke und gehen von dort nach unten, eine mit einem Loch im Deckel versehene Muffel umspülend; unter der Muffel werden die Flammen nach unten in einen Schornstein abgeführt. Die zum Feuer zutretende Luft wird zwischen dem erwärmten Abzugsrohr und einem weiteren darum gelegten eisernen Rohr hindurchgeführt und tritt erwärmt von unten durch einen ringförmigen Schlitz zu dem Gase. Die Einsicht in den brennenden Ofen ist möglich durch eine in der Mitte des Deckels angebrachte, durch einen eingeschlifften Thonstopfen verschliessbare Oeffnung. Man kann mit einem solchen Ofen durch Schliessung oder Oeffnung der Luftertrittsöffnungen an den Bunsen'schen Brennern, resp. durch theilweises Schliessen eines im Schornstein angebrachten Schiebers nach Belieben mit einer oxydirenden oder reducirenden Flamme brennen und erreicht damit eine Hitze bis zu blendender Weissglut.

Die Erhitzung der Proben ist mit immer steigender Glut bis zur völligen Verdichtung der Thonsteinchen vorzunehmen und bedient man sich zweckmässig, um die dazu nöthigen Temperaturen zu bestimmen, folgenden Verfahrens. Die niedrigen Temperaturen werden bestimmt durch Plättchen von reinem Silber, reinem Gold und Legirungen derselben von 20 zu 20 Proc. Gold steigend; ferner von Gold-Platinlegirungen. Die Plättchen von etwa 1 g Gewicht werden bis zur Grösse eines Zehnpfennigstückes zwischen Pergamentpapier ausgehämmert und zusammengekniff in ein kleines Schälchen von gebranntem Thon gestellt. Nimmt man die Legirungen der Metalle als im Mittel der Schmelzpunkte der Componenten schmelzend an, so entspricht dies folgenden Temperaturen:

reines Silber	960° C.
80 Silber 20 Gold	983° C.
60 Silber 40 Gold	1006° C.
40 Silber 60 Gold	1029° C.
20 Silber 80 Gold	1052° C.
reines Gold	1075° C.
95 Gold 5 Platin	1110° C.
90 Gold 10 Platin	1145° C.

Für die Bestimmung der höheren Temperaturen sind Platin-Goldlegirungen weiter nicht mehr brauchbar, weil sie eine goldreiche Legirung aussaigern lassen, und platinreichere zurücklassen. Ich habe deswegen eine andere Art von Pyroskopen eingeführt.

Dieselben bestehen aus einer Reihe von Porzellanglasuren mit immer steigendem Gehalt an Thonerde und Kieselsäure und immer schwererer

Schmelzbarkeit. Aus den Massen werden mittelst kupferner eingeölter Formen kleine Tetraëder geformt von 6 cm Höhe und 1,5 cm der dreieckigen Basiskante und zur Feststellung der Temperaturen in den Versuchsofen oder auch in die Oefen des Betriebes eingesetzt, und deren Niedergehen beobachtet.

Es sind im Ganzen 45 Nummern solcher Kegel in der Praxis eingeführt¹⁾. Die ersten 30 dienen zur Messung der Temperatur in den Oefen für die Zwecke der Thonwarenindustrie bis zur Garbrandtemperatur des Porzellan. Dann folgen 5 Nummern mit noch höherem Schmelzpunkt für die Zwecke der Glas- und Eisenindustrie und endlich 10 Nummern für die Feuerfestigkeitsprüfung der Thone.

Die Zusammensetzung der Glasuren ist in den Tabellen S. 623 u. 624 niedergelegt.

Die in der letzten Columne angegebenen römischen Zahlen bedeuten die Stellung der von Bischof angegebenen Normalthone zur Bestimmung der Feuerfestigkeit zu der von mir aufgestellten Scala.

Der Kegel 1 fließt zugleich mit der Goldplatinlegirung (90 Gold, 10 Platin) die Schmelzung des Kegel 20 liegt bei etwa 1700° C. Nimmt man an, dass die Abstände der Temperaturen unter einander gleich seien, so ergeben sich daraus die für die Schmelzung der einzelnen Nummern angegebenen Temperaturen.

Das Brennen gewöhnlicher Ziegelsteine, Verblendsteine, Terracotten etc. geschieht gewöhnlich bei dem Schmelzpunkt der angegebenen Metalllegirungen oder bis zu Kegel 5.

Steingutwaaren im Rohbrande von Kegel 3 bis Kegel 10, im Glasurbrande bis Kegel 1.

Steinzeugwaaren von Kegel 5 bis Kegel 10.

Feuerfeste Producte, Chamottsteine etc. von Kegel 10—20.

Porzellan von Kegel 15—20.

Röhren mit Erdglasur von Kegel 5—12 oder bis Kegel 05.

Siderolith, Terralith etc. bis zu Goldschmelzhitze, gewöhnliche Töpferwaaren mit Bleiglasur ebenso.

Durch das Brennen der Proben erkennt man:

1. Die Färbung, welche das Thonmaterial bei verschiedenen Temperaturen annimmt.

2. Ob auf der Oberfläche Flecken entstehen und bei welchem Hitzegrade, d. h. bei welcher Temperatur eingemengte färbende Theile in Fluss gerathen, ob überhaupt derartige Theile vorhanden sind.

¹⁾ Dieselben werden von der Königl. Porzellan-Manufactur zu Charlottenburg für den practischen Gebrauch hergestellt, und sind durch das Chemische Laboratorium für Thonindustrie, Berlin, Kruppstr. 6 zu beziehen.

No.	Chemische Formel	Zettlizer Kaolin	Quarzsand	Marmor	Eisenoxyd	Feldspath	Schmelz- temperatur, schätzungs- weise
1.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \\ 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \end{array} \right\} 4 \text{ Si O}_2$	—	66·00	35·00	16·00	83·55	1150° C
2.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 0,1 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \\ 0,4 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \end{array} \right\} 4 \text{ Si O}_2$	12·95	60·00	35·00	8·00	83·55	1179 -
3.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 0,05 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \\ 0,45 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \end{array} \right\} 4 \text{ Si O}_2$	19·43	57·00	35·00	4·00	83·55	1208 -
4.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 0,5 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 4 \text{ Si O}_2$	25·90	54·00	35·00	—	83·55	1237 -
5.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 0,5 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 5 \text{ Si O}_2$	25·90	84·00	35·00	—	83·55	1266 -
6.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 0,6 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 6 \text{ Si O}_2$	38·85	108·00	35·00	—	83·55	1295 -
7.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 0,7 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 7 \text{ Si O}_2$	51·80	132·00	35·00	—	83·55	1323 -
8.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 0,8 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 8 \text{ Si O}_2$	64·75	156·00	35·00	—	83·55	1352 -
9.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 0,9 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 9 \text{ Si O}_2$	77·70	180·00	35·00	—	83·55	1381 -
10.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} \text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 10 \text{ Si O}_2$	90·65	204·00	35·00	—	83·55	1410 -
11.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 1,2 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 12 \text{ Si O}_2$	116·55	252·00	35·00	—	83·55	1439 -
12.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 1,4 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 14 \text{ Si O}_2$	142·45	300·00	35·00	—	83·55	1468 -
13.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 1,6 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 16 \text{ Si O}_2$	168·35	348·00	35·00	—	83·55	1497 -
14.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 1,8 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 18 \text{ Si O}_2$	194·25	396·00	35·00	—	83·55	1526 -
15.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 2,1 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 21 \text{ Si O}_2$	233·10	468·00	35·00	—	83·55	1555 -
16.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 2,4 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 24 \text{ Si O}_2$	271·95	540·00	35·00	—	83·55	1584 -
17.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 2,7 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 27 \text{ Si O}_2$	310·80	612·00	35·00	—	83·55	1613 -
18.	$\left. \begin{array}{l} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{array} \right\} 3,1 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 31 \text{ Si O}_2$	362·60	708·00	35·00	—	83·55	1642 -

No.	Chemische Formel	Zettlitzer Kaolin	Quarzsand	Marmor	Eisenoxyd	Feldspath	Schmelztemperatur, schätzungsweise
19.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 3,5 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 35 \text{ Si O}_2$	414·40	804·00	35·00	—	83·55	1671°C
20.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 3,9 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 39 \text{ Si O}_2$	466·20	900·00	35·00	—	83·55	1700 -
21.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 4,4 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 44 \text{ Si O}_2$	530·95	1020·00	35·00	—	83·55	—
22.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 4,9 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 49 \text{ Si O}_2$	585·70	1185·00	35·00	—	83·55	—
23.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 5,4 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 54 \text{ Si O}_2$	660·45	1260·00	35·00	—	83·55	—
24.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 6,0 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 60 \text{ Si O}_2$	738·15	1404·00	35·00	—	83·55	—
25.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 6,6 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 66 \text{ Si O}_2$	815·85	1548·00	35·00	—	83·55	—
26.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 7,2 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 72 \text{ Si O}_2$	893·55	1692·00	35·00	—	83·55	VII.
27.	$\left. \begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \\ 0,7 \text{ Ca O} \end{matrix} \right\} 20 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \quad 200 \text{ Si O}_2$	2551·15	4764·00	35·00	—	83·55	—
28.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 10 \text{ Si O}_2$	129·5	240·00	—	—	—	VI.
29.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 8 \text{ Si O}_2$	129·5	180·00	—	—	—	—
30.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 6 \text{ Si O}_2$	129·5	120·00	—	—	—	V.
31.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 5 \text{ Si O}_2$	129·5	90·00	—	—	—	—
32.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 4 \text{ Si O}_2$	129·5	60·00	—	—	—	IV.
33.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 3 \text{ Si O}_2$	129·5	30·00	—	—	—	III.
34.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 2,5 \text{ Si O}_2$	129·5	15·00	—	—	—	—
35.	$\text{Al}_2 \text{ O}_3 \quad 2 \text{ Si O}_2$	129·5	—	—	—	—	II.
36.	Rakonitzer Thonschiefer	—	—	—	—	—	I.

Es wurden in der letzten Zeit noch leichtflüssigere Kegel hergestellt, um auch die niedrigeren Temperaturen von Silberschmelzhitze an zu messen, und die immerhin etwas kostspieligen Metallegierungen von Silber, Gold und Platin zu umgehen. Dieselben sind in ihrer leichtflüssigsten Form

hergestellt wie der Kegel 1 der vorstehenden Tabellen, nur dass für $\frac{1}{2}$ Aeq. Kieselsäure $\frac{1}{2}$ Aeq. Borsäure eingeführt ist. Dieselben sind bezeichnet mit 0,10—0,9 etc. bis 0,1 unter Belassung der alten Nummern für die einmal in die Praxis eingeführten schwerer schmelzbaren Tetraëder. Die leichtflüssigste Glasurmasse, welche den Schmelzpunkt des Silbers, 960° C., besitzt, ist dann für die Zwischenstufen mit der Masse von Kegel 1 so vermischt, dass der Borsäuregehalt immer von No. zu No. um 0,05 Aequivalent steigt. Die Zusammensetzung der Kegel und die dadurch angezeigten Schmelzpunkte sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

No.	Chemische Formel	Masse vom Kegel No. 010	Masse von No. 1	Schmelz- punkt
010.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,5 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,5 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	—	—	960° C.
09.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,55 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,45 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	353·7	40·0	979 -
08.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,60 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,40 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	314·4	80·0	998 -
07.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,65 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,35 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	275·1	120·0	1017 -
06.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,70 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,30 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	235·8	160·0	1036 -
05.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,75 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,25 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	196·5	200·0	1055 -
04.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,80 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,20 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	157·2	240·0	1074 -
03.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,85 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,15 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	117·9	280·0	1093 -
02.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,90 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,10 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	78·6	320	1112 -
01.	$0,3 \text{ K}_2 \text{ O} \setminus 0,2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 \setminus 3,95 \text{ Si O}_2$ $0,7 \text{ Ca O} \setminus 0,3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \setminus 0,05 \text{ B}_2 \text{ O}_3$	39·5	360	1131 -

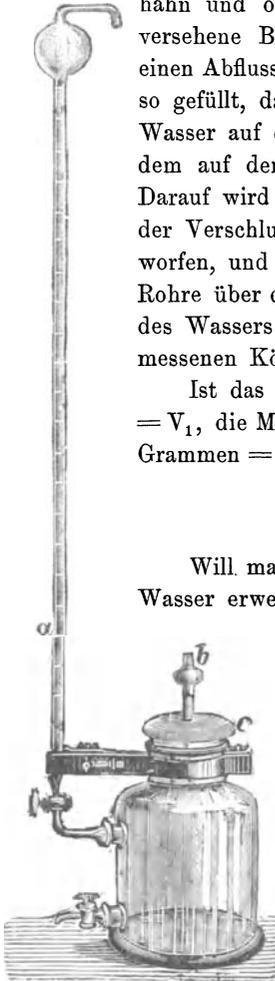
3. Die Grösse der Schwindung, welche an den auf den Proben angebrachten Marken gemessen wird.

4. Die Porosität der Massen bei den verschiedenen Temperaturen.

Die letztere bestimmt man in der Weise, dass man die Probesteinchen von etwa 30—40 ccm zunächst etwa 1 Stunde mit Wasser kocht, sie dann darin erkalten lässt, oberflächlich abtrocknet und wiegt. Darauf kommen sie in ein Volumenometer, um den äusseren Umfang derselben festzustellen. Ein zweckmässiges Volumenometer (siehe Fig. 71) hat folgende Beschaffenheit.

Eine einmal an der Seite, einmal unten tubulirte grosse Glasflasche ist mit einem eingeschliflenen grossen Stopfen versehen. Derselbe ist nach oben zu trichterförmig ausgehöhlt, so dass keine Luftblasen in demselben hängen bleiben können, und endigt in ein enges eingeschliflenes Glasrohr,

Fig. 71.



Tubus ist eine senkrecht stehende, unten mit einem Zufluss-hahn und oben mit einer Kugel von etwa 100 ccm Inhalt versehene Bürette eingeschliflen; der untere Tubus enthält einen Abflusshahn. Der Apparat wird nun zunächst mit Wasser so gefüllt, dass keine Luftblasen darin enthalten sind und das Wasser auf den 0-Punkt der Bürette und deren 0-Punkt auf dem auf dem Verschlusspfropfen angebrachten Rohre steht. Darauf wird das Wasser in die Kugel der Bürette hochgesogen, der Verschlusspfropfen geöffnet, die Probe in das Wasser geworfen, und nun das Wasser wieder bis auf den 0-Punkt im Rohre über dem Verschlusspfropfen zurückgelassen. Der Stand des Wassers in der Bürette zeigt dann das Volumen des gemessenen Körpers an.

Ist das Porositätsvolumen = V , das Volumen des Körpers = V_1 , die Menge des in den Poren aufgenommenen Wassers in Grammen = g , so ist das Porositätsvolumen in Procenten:

$$V = \frac{g \cdot 100}{V_1}$$

Will man auf diese Weise die Porosität ungebrannter, in Wasser erweichender Thonproben bestimmen, so wendet man als Flüssigkeit zur Füllung des Apparates Solaröl an. Die Proben werden zu dem Zwecke zunächst unter Solaröl liegend unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht und so lange die Luft ausgepumpt, als man noch Luftblasen aus den Proben aufsteigen sieht. Darauf werden sie an gewöhnlicher Luft einige Zeit im Solaröl liegen gelassen, nach dem oberflächlichen Abtrocknen gewogen und das Volumen in Solaröl bestimmt. Ist das spec. Gewicht des Solaröls = s , so ist das Porositätsvolumen in Procenten

$$V = \frac{g \cdot 100}{V_1 \cdot s}$$

Schliesslich theile ich noch die Bestimmungen mit, welche die Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für Bau- und Constructionsmaterialien unter Vorsitz des Herrn Professor Bauschinger in

München in den Sitzungen im Jahre 1884, 1886 und 1890 über die Untersuchung künstlicher Bausteine gefasst hat. Dieselben lauten:

1. Bei der Prüfung einer Lieferung von Ziegelsteinen überhaupt sind immer die schwächst gebrannten derselben auszusuchen.

2. Ziegel sind auf ihre Druckfestigkeit in ungefähr würfelförmigen Stücken zu prüfen, die durch Aufeinanderlegen zweier halber Steine erhalten werden, welche durch eine schwache Mörtelschicht aus reinem Portland-Cement zu verbinden und an ihren Druckflächen durch Ueberziehen mit einer ebensolchen Mörtelschicht abzugleichen sind. Es sind dabei mindestens 6 Probestücke zu prüfen.

3. Ferner ist das spec. Gewicht der Ziegelsteine zu bestimmen.

4. Zur Controle der Gleichförmigkeit des Materials ist die Porosität der Steine zu ermitteln; dazu sind dieselben vorerst zu trocknen und sodann bis zur Sättigung unter Wasser zu halten. Dabei werden 10 Stück auf einer eisernen Platte völlig ausgetrocknet und gewogen; darauf werden sie 24 Stunden in Wasser gelegt und zwar so, dass das Wasser höchstens bis zur Hälfte der Steindicke reicht; dann weitere 24 Stunden ganz mit Wasser bedeckt, oberflächlich abgetrocknet und wieder gewogen und so die durchschnittliche Wasseraufnahme bestimmt. Die Porosität ist immer auf Raumtheile zu berechnen, doch ist daneben auch das Gewicht des aufgenommenen Wassers in Procenten anzugeben.

5. Die Prüfung auf Frostbeständigkeit hat in folgender Weise zu geschehen:

- a) 5 der vorhin mit Wasser gesättigten Steine sind in diesem Zustande auf Druckfestigkeit zu prüfen;
- b) die anderen 5 werden in einen Eisschrank gestellt, welcher die Hervorbringung einer Temperatur von mindestens -15° C. gestattet und darin 4 Stunden gelassen; darauf werden sie herausgenommen und mittelst Wasser von 20° C. aufgethaut. Etwa sich loslösende Theile verbleiben bis zum Ende der ganzen Operation in den Gefäßen, in welchen das Aufthauen erfolgt. Das Frierenlassen wird 25 Mal wiederholt, die abbröckelnden Theile werden getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen. Namentlich ist unter Zuhülfenahme der Loupe darauf zu achten, ob Risse oder Absplitterungen auftreten;
- c) nach dem Frierenlassen der Steine ist eine Druckprobe vorzunehmen. Die Steine werden zu dem Zwecke getrocknet. Das Resultat ist mit dem der Druckprobe trockner Steine (siehe oben unter No. 2) zu vergleichen;
- d) das Frierenlassen giebt keinen Anhalt für die absolute Frostbeständigkeit; der Werth der Untersuchung ist nur ein relativer, weil sie nur erkennen lässt, welche Steine am leichtesten durch Frostwirkung zerstört werden können.

6. Zur Prüfung der Ziegelsteine auf das Vorhandensein löslicher Salze werden 5 solcher Steine, und zwar wieder die schwächst gebrannten einer Lieferung, und solche, welche noch nicht mit Wasser berührt worden sind, der Untersuchung unterworfen. Von denselben werden nur Massentheile aus dem Innern verwendet und werden sie zu dem Zwecke nach 3 Richtungen gespalten, und von den je 8 Spaltstücken die nach dem Steininnern gelegenen Ecken abgeschlagen. Dieselben werden gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 900 Maschen p. qcm geht, dann wird durch ein Sieb von 4900 Maschen p. qcm der feine Staub abgeseibt und das zwischen dem 900 und 4900 Maschensieb verbleibende Material untersucht. Es werden 25 g mit 250 ccm destillirtem Wasser ausgelaugt, unter ungefährem Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Die Menge der vorhandenen löslichen Salze wird durch Verdampfen der Lösung und schwaches Glühen festgestellt. Die Menge an löslichen Salzen ist in Procenten vom Steingewicht anzugeben. Die erhaltene Salzmasse soll quantitativ analysirt werden.

7. Die Prüfung auf kohlen-sauren Kalk, Schwefelkies, Marienglas und ähnliche Stoffe soll in erster Linie am ungebrannten Thon vorgenommen werden, wozu zwei ungebrannte Ziegelsteine einzuliefern sind. Dieselben werden in Wasser aufgeweicht und die groben Theile durch Durchsieben durch ein Sieb von 400 Maschen p. qcm (cr. $\frac{1}{3}$ mm lichte Maschenweite) ausgesondert. Der so gewonnene Sand ist durch die Loupe und durch Salzsäure auf seine mineralogischen Bestandtheile zu prüfen. Finden sich darin Verunreinigungen von kohlen-saurem Kalk, Schwefelkies, Marienglas etc., so sind Steinstücke, etwa diejenigen, welche von der Prüfung auf lösliche Salze zurückgeblieben sind, im Papin'schen Topf auf etwaige Schädigung durch diese zu prüfen.

Sie werden im Papin'schen Topf so aufgestellt, dass sie nicht vom Wasser berührt, sondern nur vom Wasserdampf getroffen werden. Der Ueberdruck des Dampfes soll $\frac{1}{4}$ Atmosphäre betragen. Die Zeitdauer des Versuches 3 Stunden. Etwaige Absplitterungen sind mittelst der Loupe festzustellen.

8. Für die Prüfung des Verhältnisses der Porosität der Masse zur Porosität der Oberfläche, sowie für die Prüfung der Dachziegel auf ihre Durchlässigkeit ist folgendes beschlossen:

- a. Bei der Charakteristik der zu prüfenden Dachziegel sollen Maximal- und Minimalabmessungen angeführt werden.
- b. Das spec. Gewicht soll an gepulverter Masse bestimmt werden, die durch ein Sieb von 900 Maschen p. qcm hindurchgegangen und von der der feinste Staub durch ein Sieb von 4900 Maschen entfernt ist. Die Bestimmung soll mittelst Volumeter geschehen.
- c. Das Volumengewicht soll an mit Wasser gesättigten Stücken durch Ermittlung des verdrängten Wassers, d. h. auf hydrostatischem Wege

gefunden werden. In solchen Fällen, wo durch die Wassersättigung grössere Verluste, wie z. B. durch ausgelaugte Salze etc., eintreten können, soll das Volumengewicht im Volumeter bestimmt werden, wobei die Probestücke mittelst Paraffin zu umhüllen sind.

- d. Die Prüfung auf das Wasseraufsaugvermögen, sowie
- e. Die Bestimmung der wasserlöslichen Salze und
- f. Die Prüfung auf schädliche Einmengungen, wie lösliche Kalktheile etc. sollen in analoger Weise wie bei Prüfung der künstlichen Bausteine durchgeführt werden.
- g. Die Prüfung des Wasseraufsaugvermögens der Oberfläche, sowie der etwaigen Wasserdurchlässigkeit des Scherbens soll in folgender Weise erfolgen:

Es werden Scherbenstücke in einer Grösse ausgewählt, dass dieselben 20—25 ccm Wasser aufzusaugen vermögen. Diese Scherbenstücke werden getrocknet, und an den Rändern mit Wachsanzstrich versehen; dann werden cylindrische Röhren von 10 qcm lichtigem Querschnitt mittelst Wachs aufgedichtet. Es wird beobachtet:

- a) Die Zeit, während welcher 10 ccm Wasser einziehen, die mittelst Pipette in die Röhre von 10 qcm Querschnitt gebracht werden.
- β) Die Zeit, welche vergeht, bis bei weiterer Wassereinführung von 10—15 ccm sich an der unteren Fläche thauartige Durchfeuchtung des Scherbens zeigt.
- γ) Die Zeit, welche vergeht, bis sich etwaige Tropfenbildung an der unteren Fläche bei weiterer Einführung von 10 ccm Wasser in das Rohr zeigt, resp. das Quantum Wasser, das bei etwaiger Durchlässigkeit der Dachziegel in ein untergesetztes Becherglas tropft.

9. Die Bruchfestigkeit der Dachziegel soll der Art bestimmt werden, dass die untere Fläche derselben mit zwei Leisten aus Portland-Cement in der Breite von cr. 1 cm bei einer lichten Entfernung derselben von 20 cm versehen wird, während in der Mitte der oberen Seite eine Leiste von cr. 1 cm Breite mit Portland-Cement der Breite des Ziegels nach aufgebracht wird. Die zu prüfenden Ziegel werden auf den unteren Leisten aufgelagert und wird die Belastung auf die obere Leiste aufgebracht.

Anhang: Dachschiefer.

Von

Dr. Böckmann.

Ueber die Werthbestimmung der Dachschiefer, welcher hier eine kleine Stätte eingeräumt sei, liegt bis jetzt äusserst wenig Material vor. H. Brunner¹⁾ hat seine als chemischer Experte hierüber gewonnenen Erfahrungen in folgenden Sätzen zusammengefasst.

1. Farbe. Dieselbe liefert keinen sicheren Anhaltspunkt. —
2. Structur. Auf jedem Schiefer bemerkt man, besonders wenn man ihn geneigt dem Auge nähert und von oben nach unten beseht, feine Streifen. Diese Streifen müssen parallel mit der Längsachse verlaufen und nicht perpendicular oder geneigt zu ihr stehen. In letzterem Falle bricht der Schiefer leicht. —
3. Härte schwankt zwischen 2—3,5. Die Härte allein ist jedoch nicht maassgebend, da oft schlechte Schiefer die Härte 3—3,5 zeigen, während sehr gute nur eine von 2 aufweisen können. —
4. Specifisches Gewicht. Aus demselben kann ein sicherer Schluss auf die Güte des Schiefers nicht gezogen werden. Bei den 20 vom Verf. untersuchten Sorten schwankte das spec. Gewicht zwischen 2,6 bis 3,3. —
5. Klang. Ein guter Schiefer giebt beim Klopfen einen klaren, ein schlechter meist einen dumpfen Ton. —
6. Mikroskopische Untersuchung. Man erkennt unter dem Mikroskope an möglichst dünnen Splittern leicht vorhandenes Calciumcarbonat, ferner die tesseralen Krystalle von Schwefelkies (Pyrit) oder die orthorhombischen von Wasserkies (Markasit). Letzterer ist viel schädlicher als Schwefelkies, da er sich leichter an der Luft vitriolisirt. —
7. Imbibitionsversuch. Man sägt aus dem Schiefer 12 cm lange, 6 cm breite Stücke und stellt dieselben in ein Becherglas, dessen Boden mit einer Schicht von 1 cm Wasser bedeckt ist, schliesst mit einer Glasplatte und lässt 24 Stunden stehen. Ein guter Schiefer wird sich nur bis wenige Millimeter oberhalb der Wasseroberfläche befeuchten; poröse ziehen mehr Feuchtigkeit an, widerstehen also den atmosphärischen Einflüssen nicht gut. —
8. Kalkbestimmung. Die fein gepulverten Schiefer werden mit Salz-

¹⁾ Schweiz. Wochenschr. Pharm. 1889, 77; Z. anal. Ch. 1889, 734; obiger Auszug nach Chem. Z. Rep.

säure und etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade digerirt, filtrirt, gewaschen, zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf 150° erhitzt, um die Kieselsäure völlig entfernen zu können, in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak und Schwefelammonium ausgefällt, der Kalk aus dem Filtrat als Oxalat gefällt. Im Filtrat wird eventuell auch die Magnesia bestimmt. — 9. Pyritbestimmung. Einige Gramm gepulverten Schiefers werden in der Wärme wiederholt mit Königswasser in der Weise behandelt, dass man jedesmal die Lösung abzieht und den Rückstand wieder zur Trockne verdampft. Die vereinigten sauren Lösungen werden auf dem Wasserbade vom Säureüberschuss befreit, mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure bestimmt und daraus der Gehalt an FeS_2 berechnet. — 10. Verwitterungsversuche. Dieselben sind die wichtigsten. Es empfiehlt sich die Methode von Fresenius: Ein 7 cm langes, 3 cm breites Stück Schiefer wird mittelst eines Bindfadens in einen Glaszylinder gehängt, auf dessen Boden sich 100 ccm einer gesättigten, wässrigen Lösung von schwefliger Säure befinden, das Gefäss gut verschlossen und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Ein schlechter Schiefer beginnt nach einigen Tagen, ja selbst Stunden zu verwittern, ein guter widersteht wochen- bis monatelang.

Handelt es sich darum, schnell ein annäherndes Urtheil über die technische Verwendbarkeit zu gewinnen, so betrachte man die unter 1 bis 7 angegebenen physikalischen Eigenschaften und mache folgende Reactionen. Der gepulverte Schiefer wird mit Salzsäure übergossen: starkes Aufbrausen zeigt einen schlechten, kalkhaltigen Schiefer an. Eine andere Probe wird in einem Glasrohre erhitzt: ein gelbes Sublimat von Schwefel und Entwicklung schwefliger Säure zeigt viel Pyrit, also einen schlechten Schiefer an.

Glas.

Von

Prof. Dr. Rud. Weber, Berlin.

Glas ist eine Verbindung von Kieselsäure mit verschiedenartigen, zugleich vorhandenen Basen von einem Alkali (Kali und Natron) und von einem Oxyde der Erd- oder Schwermetalle, insbesondere von Kalk und Bleioxyd. Dabei treten auch Thonerde, sowie die Oxyde von Eisen und Mangan in's Spiel, namentlich bei dem gewöhnlichen grünen Flaschenglase.

I. Glasmaterialien.

Die Kieselsäure, der vorwiegende Bestandtheil, wird in verschiedenen Formen dafür verwendet. In erster Linie dient Sand, dann aber auch gemahlener Quarz nebst Feuerstein. Das Alkali wird als Soda, Potasche, Glaubersalz, auch zuweilen als Kochsalz eingeführt; der Kalk als ungebrannter, auch gebrannter Kalkstein, sowie in Form von Schlemmkreide, zum Theil auch als mehr oder minder thonhaltiger Mergel. Mennige und Glätte sind die Bleioxydmaterialien.

Als Entfärbungsmittel dienen Braunstein, Nickeloxydul, arsenige Säure und Salpeter. Als Zuschläge benutzt man Basalt und ähnliche Gesteine, ferner Flusspath, Schwerspath und Borax. Zum Färben dienen Metallverbindungen, so die Oxyde von Kobalt, Nickel, Uran, Kupfer, auch Gold in verschiedenen Verbindungen.

A. Kieselsäure. 1. Sand. Derselbe wird in sehr verschiedenem Reinheitsgrade benutzt. Für weisse Gläser dienen helle, nur wenig Eisen enthaltende Sande, zur Grünglassschmelze kann gewöhnlicher, eisenschüssiger Sand benutzt werden. Feinkörniger Sand schmilzt leichter als grober.

Der weisse, eisenarme Glassand kommt ungleich weniger vor als der gewöhnliche von gelblicher Farbe.

Das bedeutendste, ausgiebigste Lager Deutschlands befindet sich bei Hohenbocka in der Lausitz. Das dort in der Tertiärformation vorkommende vorzügliche Material ruht in einer flachen Thalmulde, welche sich von der

Eisenbahnstation bis nahe zum Fusse des Koschenberges erstreckt. Dort tritt dieser Sand nesterweise, von den Wangen der Mulde scharf sich trennend, auf und hat eine Mächtigkeit von mehreren bis 6 Meter, bei etwa 1 Meter Deckschicht.

Dieser Sand besteht aus völlig durchsichtigen Quarzkörnern; nur geringe Mengen von Glimmer, Thon sind beigemengt, wovon derselbe durch Schlemmen getrennt wird. Umfangreiche Einrichtungen sind bei diesen sehr sehenswerthen Fundstellen im Betriebe.

Der geschlemmte, schneeweisse Sand hat einen Kieselsäuregehalt von durchschnittlich 99,77 Proc., enthält nur Spuren von Eisen. — Gegen 6000 Loren à 100 Metercentner werden im Jahre gefördert und weithin über die Grenzen des Reiches versendet. Der Handelswerth pro Lore beträgt 25—30 Mark.

Die Entstehung des Sandes wird auf Verwitterungsvorgänge quarziger Gesteine, so Granit, Gneis, Porphyry zurückgeführt. Es mengen sich demselben andere Gesteinstrümmer, so Feldspath, Glimmer, auch Thon bei. Der an Thonerde und Kali reiche Feldspath influirt günstig auf die Glasmelze, denn die Thonerde vermindert die Neigung derselben zur Entglasung, zum sogenannten „Rauhen“ im Schmelzofen und bei der Verarbeitung vor der Lampe. In den Thüringer Hütten, die viel Rohglas für Lampenarbeit erzeugen, wird mehrfach ein von Martinroda kommender Sand verschmolzen, worin der Verf. 3,8 Proc. Thonerde neben 2,7 Proc. Kali ermittelte¹⁾.

Für die Herstellung geringerer, insbesondere der grünen Flaschengläser sind die gewöhnlichen, sehr verbreitet vorkommenden Sande geeignet. Sie sollen indessen von gröberem Gesteinstheilen frei sein.

Bei der Prüfung des Sandes beurtheilt man ihn zunächst auf die Färbung, die er nach anhaltendem, sehr starkem Glühen, z. B. in einem Glasofen zeigt. Der eine merkliche Menge Eisen enthaltende Sand erscheint dann grau.

Zur Prüfung auf erdige Beigemische schlemmt man ihn in einem Champagnerglase mit Wasser auf und beurtheilt den Grad der Trübung. — Ob aber diese Nebentheile notorisch schädlich sind, steht sehr dahin, denn grade die thonigen Beigemische können, wie der Feldspath, günstig auf die Beschaffenheit der Schmelzen influiren. — Ein sicheres Urtheil gewinnt man indessen nur durch die quantitative Ermittlung der Menge der vorhandenen Kieselsäure, welche folgendermaassen ausgeführt wird: In einer tarirten Platinschale übergiesst man 10 bis 12 g des fein zerriebenen Sandes, nach Befeuchtung mit Salzsäure, mit reiner Flusssäure und lässt sie, bedeckt mit einem Platinbleche, unter öfterem Umrühren und bei

¹⁾ Verein für Gew.-Fleiss in Preussen. April 1888.

weiterem Zusatze von Flusssäure so lange stehen, bis kein festes, sandiges Residuum mehr vorhanden ist. Erhitzen beschleunigt die Lösung nicht im Verhältniss des Säureverlustes. — In dem schwach geglühten, gewogenen Rückstande ermittelt man den Gehalt an Schwefelsäure und hat dann in der Differenz den Betrag der oxydischen Basen des Sandes. — Von besonderer Wichtigkeit ist die Feststellung des Eisengehaltes, den man durch Titriren mit Chamäleonlösung in vorgenannten Oxyden ermittelt.

2. Quarz. Derselbe ist ein wichtiges Material für die Hütten Böhmens und des bayerischen Waldes, findet Verwendung bei der Herstellung der sogenannten Verbrennungsröhren, deren wesentlichstes Requisite die Strengflüssigkeit ist, auch bei der Production der böhmischen Krystallartikel, berühmt durch ihre Farbenreinheit, ihren künstlerischen Schliff. —

Durch Handarbeit scheidet man das Quarzgestein von fremden Bergarten, wirft es in glühendem Zustande, um es mürbe zu machen, in Wasser (abschrecken), vermahlt es dann fein, und zwar meistens nass. — Um den Quarz zu prüfen, glüht man ihn wie den Sand heftig und anhaltend; tritt dadurch eine (rothe, graue) Färbung ein, so ist ein speciell für diese Erzeugnisse sehr nachtheiliger Gehalt an Eisen angezeigt, dessen Menge die Analyse mit Flusssäure ergibt.

Zuweilen enthält der Quarz, so der von Rabenstein bei Zwiesel, 1 bis 1,5 Proc. Titanoxyd, welches, da es für sich röthlich tingirt, das grün färbende Eisenoxydul der Schmelze chromatisch compensirt.

3. Feuerstein. Derselbe ist ein in der Kreideformation vorkommendes Kieselinfusorgestein, meistens durch organische Stoffe gelbbraun gefärbt. Beim Glühen wird er schneeweiss. — Man verwendet ihn vielfach in England, weniger bei uns, zur Herstellung feinerer Gläser. Der Feuerstein ist sehr rein, aber schwierig zu zerkleinern; auch ist sein Preis höher als der des Sandes. Die an Kieselsäure reiche Infusorerde ist ihrer Lockerheit wegen zum Glasschmelzen nicht geeignet.

B. Das Alkali. Man benutzt Potasche, Soda, Glaubersalz, auch Kochsalz. In sehr vielen Fällen verwendet man Gemische beider Alkalien, weil das Mischsilicat von Kali und Natron leichter als jedes der Alkalisilicate für sich schmilzt. In gewissen Fällen aber, so für Thermometerglas, ist es geboten, die Alkalien unvermischt zu verwenden.

1. Potasche. Dieselbe ist das ursprünglich benutzte Alkalimaterial, und wird auch jetzt noch umfangreich, theils unvermischt, so bei der Fabrication der Krystallgläser, der schwer schmelzbaren Artikel (Röhren), theils mit Soda gemengt, für zahlreiche Hohlglasartikel verwendet. — Bei Gläsern, für welche ungemischte Sätze erforderlich sind, hat man sehr auf die Abwesenheit des Natrons in der Potasche zu achten; denn die letztere enthält oft erhebliche Mengen, 10 Proc. und darüber Natron. Dieses ist namentlich bei der aus der Syrupschlempe bereiteten sog. Rübenpotasche der Fall.

Man fabricirt jetzt sehr umfangreich reine Potasche, im Handel als Schmelzpotasche bezeichnet. Sie wird bekanntlich aus reinem Chlorkalium nach Analogie des Leblanc-Sodaprocesses hergestellt.

Die Prüfung erfolgt nach der Anleitung bei Artikel Potasche.

Die Potasche ist sehr hygroskopisch und zieht bei längerem Lagern, so namentlich in feuchten Räumen, namhafte Mengen von Wasser an. Die Abwägung solcher feuchten Potasche für das sogen. Glasgemenge kann leicht bei der Schmelzung sich zeigende Fehler verursachen. Sehr anzurathen ist es deshalb, den Feuchtigkeitsgehalt, namentlich bei länger gelagerter Waare, durch Austrocknen vor der Einwiegung festzustellen.

2. Soda, Glaubersalz und Kochsalz. Die zwei ersteren Natronsalze bilden zur Zeit die in vorwiegender Menge benutzten Alkalischemelzmaterialien. Man verwendet theils Leblanc-, theils Ammoniaksoda. Letztere ist wesentlich reiner. Die in ersterer oft enthaltenen Beigemische von Sulfat und Salz geben zur Bildung der sogen. „Glasgalle“ namentlich Anlass. Der früher der Ammoniaksoda gemachte Einwand, sie verflüchtige sich beim Gemengeschmelzen mehr als Leblancsoda, führe damit nicht allein Verluste, sondern auch wegen Veränderung des Gemenges Unsicherheiten herbei, ist wohl daher gekommen, dass sie wegen ihrer Feinheit leichter stäubt. Man hat es aber gelernt, mit ihr richtig umzugehen und benutzt jetzt dieses schöne, reine Fabrikat vielfach.

Die Soda wird nach der Anleitung bei Artikel „Soda“ geprüft. Sie ist wesentlich weniger hygroskopisch als die Potasche. Vergl. Bemerkung zu dieser.

Sulfat. Das Bestreben, der Soda das billigere Sulfat zu substituiren, hat Erfolge gehabt, welche die bedeutsamsten Fortschritte der Grossglasindustrie, so der Spiegel- und Fensterglasproduction involviren. Das Bedenken, es enthalte das Sulfat oft Eisen, sowie saures Sulfat, ist dadurch gehoben worden, dass man jetzt das sogen. Glassulfat, durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure, nicht in Schalen aus Eisen, sondern aus Blei gewinnt, dabei Calciniröfen benutzt, die genügende Hitze zur Zerlegung des Bisulfates geben.

Um der Kieselsäure die Deplacirung der Schwefelsäure zu erleichtern, fügt man 4—6 Proc. des Sulfat-Gewichtes Kohlenpulver bei. Dasselbe reducirt die Schwefelsäure (SO_3) zu schwefeliger Säure (SO_2), die sich nun weit leichter vom Natron trennt. — Zu viel Kohle aber bewirkt leicht Reduction zu Schwefelnatrium, welches das Glas stark gelb färbt. Ganz vermeiden lässt sich aber die Bildung dieses Körpers nicht, und bei der Production des weissen Hohlglases giebt man schon aus diesem Grunde der theureren Soda den Vorzug.

Bei der technischen Prüfung des Glassulfats untersucht man es auf seinen Gehalt an Eisen, an saurem Sulfat, sowie an Kochsalz.

Das Kochsalz (das billigste der Natronsalze) wird in der Glühhitze nur bei Gegenwart von Wasserdampf durch die Kieselsäure zerlegt. Dem entspricht man durch Anwendung von gelöschtem Kalk. — Das Salz wird namentlich bei der Grünglasfabrikation als Gemengezuschlag gegeben.

C. Kalk. Derselbe wird im ungebrannten, gebrannten, auch gelöschten resp. zerfallenen Zustande, in ersterer Form in vorwiegender Menge benutzt. Wichtig ist die genügend feine Zertheilung, da gröbere Partikel, die schwerer eingehen, den Schmelzprocess wesentlich verzögern. — Das Mahlen des Kalksteins erfordert viel Einrichtung und viel Kraft.

Die Glashütten beziehen deshalb Kalk sehr vielfach in Form von gemahlenem Kreidekalk, sogen. Schlemmkreide, von gemahlenem Spath, auch als Marmormehl. — Sehr willkommen sind die Funde von erdigen, dabei recht reinen und ausgiebigen Kalkablagerungen, z. B. bei Gernrode in Thüringen, die man fälschlich oft „Mergel, Kreidemergel“ nennt.

Man kann das Zerkleinern des Kalkmaterials dadurch erleichtern, dass man das Gestein brennt und an der Luft zerfallen lässt. Das dadurch bedingte geringere Steigen und Schäumen der Schmelze wird als günstig oft hingestellt, worüber sich aber streiten lässt, denn die aus ungebranntem Kalk freiwerdende Kohlensäure trägt viel zur Homogenisirung des Hafeninhaltes, aus verschiedenen dichten Silicatschichten, bei.

Eine wesentliche Bedingung für bessere Gläser ist ein geringer Gehalt an Eisen. Auch Magnesia wird ungerne gesehen, sie kann die Läuterung verzögern, sowie auf Trübung des Glases hinwirken; hierüber sind aber weitere Erfahrungen erwünscht. In einem französischen Grünglase fand Verfasser (cfr. dessen Analyse) 5,4 Proc. Magnesia.

Ein Gehalt an Thon ist, wenn mässig vorhanden, im Allgemeinen als nützlich um desswillen zu erachten, weil die Thonerde die Neigung zum Entglasen der Schmelze im Hafen, sowie des Glases beim Erhitzen abmindert. Dies bestätigten directe Versuche. — Dem Vorurtheile, dass die Thonerde das Glas trübt, steht entgegen, dass klarste Gläser oft zwischen 2—3 Proc. Thonerde enthalten; vergl. Analysen No. 1 und 3.

D. Bleioxyd. Als Bleimaterial dient vorwiegend die Mennige, weniger die in der Töpferei vielseitig benutzte Bleiglätte. Ihr grösserer Sauerstoffgehalt wirkt oxydirend, wie Salpeter, auf viele Verunreinigungen des Gemenges.

Für die feinen Krystallgläser ist völlige Reinheit der Bleimaterialien ein Hauptbedingniss. Da man in die Handelswaare nicht immer Vertrauen setzen mag — denn oft enthält sie Blei-, auch Barytsulfat etc. beigemischt —, so ziehen grosse Krystallglashütten es vor, diese Oxyde selbst zu bereiten, unter Anwendung reinsten, weichsten, ganz kupferfreien Bleis.

Man prüft die Oxyde, indem man eine Probe durch Erwärmen mit halbverdünnter Salpetersäure, unter Zusatz von Zucker, auflöst, das Blei mit

Schwefelsäure fällt, es gewichtsanalytisch bestimmt und die eine Hälfte des Filtrates auf Kupfer, die andere auf Eisen prüft. — Die Ermittlung der Sulfate erfolgt durch Auskochen mit Sodalösung und Filtriren. Das Filtrat enthält dann die Schwefelsäure.

Baryt, Zinkoxyd sind seit vielen Jahren als Ersatzmittel für diese Oxyde empfohlen. Der Baryt erhöht den Glanz des Glases, sowie nach Professor Seger's Forschungen, den Lüster der Keramglasuren. Das Zinkoxyd erleichtert die Schmelzung.

E. Zuschläge. 1. Feldspath und Feldspathgestein. Diese Mineralien enthalten viel Kali (auch Natron) neben Thonerde, an Kieselsäure gebunden: alles integrirende Bestandtheile des Glases. Thonerde wird dem Gemenge dadurch, so auch durch (erwähnten Thüringer) Feldspath-Sand und Thon angemessen zugeführt.

2. Flussspath, Fluorcalcium. Dieser Spath hat seinen Namen von der Eigenschaft, bei metallurgischen Arbeiten die Schmelzen zu verflüssigen. — Das Glas macht er kurzfadig, was für gewisse Lampenschmelzarbeiten erwünscht ist. Er greift die Hafn stark an.

Man verwendet natürlichen Spath (vom Harze), auch Rückstandsproducte von der Verarbeitung des Kryoliths. — Zu seiner Qualitätsbestimmung mischt man gleiche Theile davon mit Kieselsäure, versetzt das Gemenge in einem Kolben mit englischer Schwefelsäure und bestimmt den beim Erwärmen eintretenden Gewichtsverlust, welchen das entweichende Fluorkiesel bewirkt.

3. Borax, Borsäure. Dies sind alte Flussmittel für Gläser und Glasuren. Sie wirken wie die Thonerde günstig, indem sie die Entglasung erschweren.

Oft verfälscht man Borax mit Kochsalz, mit schwefelsaurem, phosphorsaurem und salpetersaurem Natron. Dies erkennt man, indem man mit angesäuerter Silberlösung unter allbekannten Cautelen auf Chlor, mit Baryt auf Schwefelsäure, mit Indigo oder Eisenvitriol auf Salpetersäure, mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure prüft.

4. Lese-Glasscherben. Sie spielen bei der Herstellung ordinärer Gläser eine erhebliche Rolle. Dieselben enthalten Glasreste von verschiedener Schmelzbarkeit, auch Bleiglasbrocken, welche eine Schwärzung bei der Lampen-Arbeit mit daraus gezogenen Röhren leicht zur Folge haben.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei der Grünglasarbeit verwendet werden: Basalt und anderes vulkanisches Gestein, auch Granit. Erstere, der Schmelze viel Thonerde und Eisen zubringend, sollen das Glas druckwiderständig machen, und daher sollen sie für Champagner- und Versandbierflaschen etc. besonders geeignet sein. — Der Granit ist schwer zu zerkleinern, muss wiederholt abgeschreckt werden.

F. Entfärbungsmittel. In erster Linie dient hierfür der Braunstein, von den alten Schmelzern wohl Glasmacherseife genannt. Die Vermischung mit eisenhaltigen Mineral-Stoffen, mit Bergart, setzt seinen Werth für vorliegenden Zweck oft sehr herab, insofern er ein Gegenmittel für das im Gemenge befindliche färbende Eisen sein soll. — Bezüglich der Prüfung des Braunsteins vergl. S. 440.

Der Braunstein wirkt nicht, wie man früher meinte, chemisch auf die färbenden Beistoffe, sondern lediglich durch Farbencompensation. Er tingirt nämlich für sich röthlich, und dieser Ton hebt den ihm complementären der grünen Eisenfärbung auf. Merkwürdig ist es, dass auf diese Art entfärbte Gläser im Sonnenlichte sich durch und durch roth färben. Dieses Uebelstandes wegen benutzt man jetzt statt seiner:

Nickeloxydul, das ähnlich auf die Eisenfärbung, ohne solare Nachwirkung, reagirt. Es wird als grünes Hydrat, sowie als schwarzes, ge- glühtes Oxyd verwendet.

Arsenige Säure. Man taucht entweder Stücke davon in das Läuter- glas, oder man mischt deren Pulver dem Gemenge bei. — Sie giebt Sauer- stoff an verbrennliche Theile des Gemenges ab; wirkt auch durch die Ent- wicklung von Dämpfen, die das flüssige Glas durchdringen und dadurch es homogenisiren helfen. Auch mindert diese Säure eine zu starke Manganfärbung ab.

Salpeter, sowohl als Kali- wie Natronsalz verwendet, ist ein altes, sehr wirksames Entfärbungsmittel, Eisenoxydul in Oxyd verwandelnd und organische Residuen des Gemenges zerstörend. Man giebt davon bei Blei- gläsern stärkere Zuschläge, um die Reduction des Bleies zu verhüten. — Das oft gleichzeitig ausgeführte Vermischen der Gemenge mit Kohle und mit Salpeter ist ein Unding. —

Antimonmetall, gepulvert dem Gemenge zugefügt, erhöht den Glanz des fertigen Glases.

II. Der Glassatz.

Das für eine gewisse Glassorte bestimmte Mischungsverhältniss der Materialien wird „Glassatz“, kurz „Satz“ genannt. Das nach seinen Normen bereite Gemisch heisst „Gemenge“. Das Zusammenwiegen erfolgt in den sogen. Gemenge-Stuben, dem Sanctuarium des Schmelz- meisters. Aengstlich ist er bestrebt, deren Geheimnisse profanen Augen zu verbergen, seine Sätze zu verschleiern. — So wird bei Angaben oft die Tendenz absichtlicher Täuschung verfolgt, und die vielen, oft absurden, literarisch veröffentlichten Angaben über erprobte Sätze finden darin ihre Deutung. Es ist anzurathen, ein bewährtes Glas zu analysiren und sich nicht durch geheimnissvolle Angaben auf Irrwege locken zu lassen.

Die ausserordentliche Abweichung der Zusammensetzung der Gläser lässt ersehen, dass von einer einheitlichen Formel für Glas, wie sie für Minerale aufgestellt werden kann, nicht die Rede ist. Gewisse Gesetzmässigkeiten, charakteristisch für bestimmte Glasarten, ergeben sich beim Ueberblick einer grösseren Zahl von Analysen solcher Gruppen, deren Glieder sich als bewährte Fabrikate gekennzeichnet haben.

Ueber diesen so wichtigen Gegenstand sei Folgendes bemerkt:

Berzelius, der Grossmeister unserer chemischen Wissenschaft, sprach den Satz aus: das dem Wasser und den Säuren Widerstand leistende Glas ist ein Doppelsilicat, zwei verschiedenartige Basen, ein Alkali und ein Oxyd der Erd- oder Schwermetalle nebeneinander enthaltend. Einfache, auch glasartig schmelzende Silicate, z. B. Wasserglas, lösen sich in Wasser, und selbst der feuerwiderständige Thon widersteht den Säuren weniger als der neben Thonerde Alkali enthaltende Feldspath.

Von grosser Bedeutung ist nun das Mengenverhältniss beider Basen, sowie der Gehalt an Kieselsäure und Alkali zu Kalk und Bleioxyd.

Die Praxis hat ergeben, dass dieses Verhältniss ein constantes nicht ist, dass Variationen, bedingt durch die Bestimmung der Gläser (Fenster-, Spiegel-, Hohl-, Grünglas), vorhanden sind, dass dabei aber doch Gesetzmässigkeiten obwalten.

Die Zusammensetzung bewährter und mangelhafter Gläser giebt einen Anhalt für solche Erwägungen. Viele Beobachtungen dieser Art liegen vor; auch der Verfasser¹⁾ untersuchte eine grössere Zahl (über 50) von Gläsern verschiedener Bestimmung (Spiegel-, Streck-, Hohl-, Grüngläser), welche theils vortrefflich sich bewährt hatten, theils in ausgeprägtem Maasse den Fehler des Beschlagens an sich trugen. Auszugsweise sind folgende Zahlenwerthe aufgeführt:

A. Bewährte Gläser:

Glasart	1.	2.	3.	4.
	Fensterglas	Spiegelglas	Hohlglas	Fensterglas
Kieselsäure . . .	71·03	70·58	75·23	72·68
Thonerde	2·98	1·01	2·12	1·06
Kalk	15·62	16·07	8·00	12·76
Magnesia	0·15	0·80	0·03	0·26
Kali	—	—	6·38	—
Natron	10·76	11·77	8·84	13·24
	100·54	100·23	100·60	100·00

Atomverhältniss von Si O₂ : Ca O : Na₂ O und K₂ O

4·2 : 1 : 0·6	3·8 : 1 : 0·6	8·8 : 1 : 1·5	5·2 : 1 : 0·9
---------------	---------------	---------------	---------------

¹⁾ Pogg. Ann. Neue Folge Bd. 4, S. 431 (1879).

B. Gläser von mittlerer Beschaffenheit:

Glasart	5.	6.	7.	8.
	Spiegelglas	Spiegelglas	Fensterglas	Fensterglas
Kieselsäure . . .	72·28	71·71	73·63	69·81
Thonerde . . .	1·48	1·33	2·01	1·38
Kalk	7·45	8·01	6·79	15·07
Magnesia . . .	0·25	0·03	0·31	0·09
Kali	10·30	0·61	—	—
Natron	8·24	17·62	16·64	12·69
	100·00	99·31	99·38	99·04

Verhältniss von Si O_2 : Ca O : Na_2O und K_2O

8·6 : 1 : 1·7	8·3 : 1 : 2	9·5 : 1 : 2·6	4·3 : 1 : 0·7
---------------	-------------	---------------	---------------

C. Mangelhafte Gläser:

Glasart	9.	10.	11.	12.
	Fensterglas	Glocke	Fensterglas	Fensterglas
Kieselsäure . . .	66·64	74·88	70·74	70·15
Thonerde . . .	2·67	1·36	1·50	1·74
Kalk	7·38	5·81	4·50	5·22
Magnesia . . .	0·11	0·04	0·09	0·13
Kali	1·05	—	20·01	22·68
Natron	22·45	17·70	3·21	—
	100·30	99·79	100·05	99·92

Verhältniss von Si O_2 : Ca O : Na_2O und K_2O

8·4 : 1 : 2·8	12 : 1 : 2·7	14·6 : 1 : 3·2	12·5 : 1 : 2·5
---------------	--------------	----------------	----------------

Vorstehende Ziffern beziehen sich auf Kalkgläser. Bei den Bleigläsern haben wir zwei Gruppen: Krystall- (feines Schleif-Klangglas) und das bleireichere optische Glas. Ersteres aus bewährten Hütten, z. B. von Baccarat, St. Louis, St. Lambert, hält sich ohne Beschlag, ohne Abminderung seines Glanzes. Bei diesem ersteren wurde ermittelt

das Atomverhältniss von Si O_2 : Pb O : K_2O

5,3 : 1 : 0,6.

Total anders ist dieses Verhältniss bei den sehr bleireichen, an der Luft leider oft beschlagenden, stark lichtbrechenden, optischen Gläsern, sich z. B. beziffernd auf:

1,9 : 1 : 0,1.

Wiederum ganz abweichend ist die Natur des grünen Flaschenglases, das bei grossen Mengen Kalk und Thonerde wenig Alkali, verhältnissmässig wenig Kieselsäure enthält.

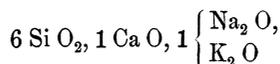
Die vom Verfasser¹⁾ ausgeführten Analysen derartiger Gläser ergaben:

Glasart:	13. 14. Champagnerglas		15. bewährtes Flaschenglas
	deutsches	französisches	
Kieselsäure . . .	61·35	62·84	66·30
Thonerde	7·00	4·10	8·23
Eisenoxyd	2·00	1·35	1·93
Kalk	17·85	20·25	14·80
Magnesia	1·80	5·40	1·42
Kali	2·10	0·92	1·00
Natron	7·90	5·14	6·32
	100·00	100·00	100·00

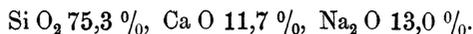
Aus diesen Zahlen geht evident hervor, dass von einer einheitlichen chemischen Glasformel, wie solche den Mineralen entspricht, gar nicht die Rede sein kann. Man vergleiche nur die so abweichende Zusammensetzung guter Kalkgläser unter sich, stelle sie dann mit den Thonerdegläsern zusammen.

Man kann Glas mit Lava vergleichen; dafür sprechen insbesondere die Krystallbildungen in Beiden. Die Entglasungserscheinungen, bei denen sich mikroskopisch in Kalkgläsern sehr deutlich Tafelspathbildungen zu erkennen geben, sind Analoga der Mineralausscheidungen, Leucit, Augit, Feldspath aus der langsam erkaltenden Lava.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Gläser einer der vorstehend gekennzeichneten Gruppen lässt sich eine Gesetzmässigkeit nicht verkennen. Als Fundamentalsatz lässt sich aussprechen, dass gute Kalkalkaligläser nahezu Trisilicate sind und nahezu gleiche Aequivalente an Kalk und Alkali gebunden enthalten, was die Formel:



ausdrückt, der Zusammensetzung entsprechend:



¹⁾ Verh. d. Ver. f. Gew.-Fleiss in Preussen, 1890, Heft 6 u. 7.
Böckmann. 3. Aufl. I.

Solches Glas ist aber sehr strengflüssig, und da hat man sich bestrebt, zulässige Grenzen für die Erleichterung der Schmelzbarkeit zu finden. Letzteres ist erreichbar, denn eins der besten dem Verf. zu Händen gekommenes Glas, ein Bruchstück einer Fresnel'schen Linse, enthielt:

Kieselsäure	73,40
Thonerde	0,51
Kalkerde	14,50
Kali	2,50
Natron	9,50
	99,41 %

Atomverhältniss:

$$\text{Si O}_2 : \text{Ca O} : \begin{cases} \text{Na}_2 \text{O} \\ \text{K}_2 \text{O} \end{cases}$$

$$4,7 : 1 : 0,8.$$

Bei diesem Verhältniss ist also etwas weniger als 1 Molecül Natron neben 1 Molecül Kalk gebunden; dann reicht der Betrag von 4,7 (statt 6) Kieselsäure aus.

Dieses Moment ist für die Fensterglasindustrie bedeutsam, denn man erstrebt glänzendes, nicht anlaufendes, aber auch nicht gar zu strengflüssiges Glas. Ein dahin passendes Beispiel führt uns die Analyse eines vortrefflichen westfälischen Fensterglases vor, dessen Molecülverhältniss Si O_2 4,97, Ca O 1, $\text{Na}_2 \text{O}$ 0,85 ist.

Andererseits kann ein solcher Ausgleich auch durch Vermehrung der Kieselsäure (über 6 Molecüle), bei einer Vermehrung des Alkaligehaltes, vergl. Analyse 3, erzielt werden.

$$\text{Si O}_2 \text{ 8,1} : \text{Ca O 1} : \text{Na}_2 \text{O 1,5.}$$

Dieses Prinzip gilt auch für die Hohlgläser, hat aber seine Grenze, denn nach Analyse 5 giebt

$$\text{Si O}_2 \text{ 8,4} : \text{Ca O 1} : \text{Na}_2 \text{O 2,8}$$

ein schlechtes Glas.

Das Thonerdeglass ist ein durchaus anderes Schmelzproduct. Aehnliche Grundsätze, wie die hier entwickelten, lassen sich zur Zeit für diese Gläser nicht aufstellen.

Bei den Bleigläsern bewirkt der Ueberschuss an Bleioxyd die Zersetzbarkeit, das Anlaufen.

Schmelzen und Ausarbeiten des Glases.

Die zum Schmelzen des Gemenges dienenden Oefen, die sog. Glasöfen, sind Flammöfen. Dieselben werden jetzt vorwiegend mit Generatorgas geheizt und sind dann, der Regel nach, mit den für diese Art von Oefen besonders geeigneten Regeneratoren versehen. Die Schmelzgeräte

sind aus Chamotte gefertigte Tiegel (Häfen), oder auch eine die Ofensohle ganz bedeckende, flache Wanne. Ihr Material muss sehr feuerfest und nicht bröcklich, andererseits gegen das geschmolzene Glas sehr widerständig sein.

Das mit den Glasbrocken von früherer Arbeit gemischte sog. Gemenge wird partienweise eingetragen. Die in der Hitze entbundenen Gase bewirken starkes Schäumen und Aufsteigen. Man steigert die Hitze langsam; dieselbe muss einen solchen Grad erreichen, dass die entstandene Glasmasse ganz dünnflüssig wird, damit die Gasblasen leichter entweichen können. Gegen Ende dieses sog. „Blankschmelzens“ (Läuterns) taucht man einen feuchten Holzschicht, auch wohl eine Kartoffel ein; die heftig entbundenen Dämpfe reißen die fester haftenden, kleineren Blasen mit sich fort (Polen).

Die Vollendung der „Läuterung“ erkennt man in der Weise, dass man aus dem Glase ein Kölbchen bläst und nun beobachtet, ob noch Bläschen vorhanden, und ob die feinen Glasfäden völlig glatt sind.

Die Glasmasse muss, bevor die Verarbeitung, das sog. Verblasen, mittelst der Glasmacherpfeife erfolgt, bis zur Syrupconsistenz erkalten, damit es an diesen Geräthen festhaften kann.

Ueber die **Schmelzfehler**, diese hier nur kurz berührend, sei Folgendes bemerkt:

Ungahres, d. i. ungeschmolzene Partikel enthaltendes Glas ist rauh, höckerig, dabei sehr brüchig.

Gispig nennt man ein noch Luftbläschen enthaltendes Glas. Dieselben können, namentlich bei den dünnwandigen Artikeln, Porosität verursachen.

Schlieren, Streifen, Rampen sind Unhomogenitäten, durch ungenügende Läuterung bewirkt.

Winden sind Fäden, durch beigemischtes schwerer schmelzbares Glas verursacht, welches oft am Boden der Häfen, namentlich bei unvollkommenem Durchschmelzen, sich vorfindet.

Wolken, Nebel, d. s. trübe Stellen, rühren von nicht aufgeschlossenen Antheilen des Gemenges, auch von Verunreinigungen der Materialien her.

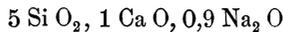
Wichtige Eigenschaften des Glases.

Das spezifische Gewicht. Dieses liegt bei den Kalkgläsern zwischen 2,4 und 2,6; erreicht bei den Bleikrystall- und den schweren optischen Gläsern die Ziffer 4,5. Thallium- und Faraday-Glas wiegen sogar 5,6.

Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität hat das Glas nur wenig, Bleiglas mehr als Kalkglas. Für feine elektrische Instrumente ist nur solches Glas zu empfehlen, dessen Substanz wenig leitend ist, und

welches an der Luft nicht beschlägt, das ist ein nicht zu weiches Glas (vgl. Glasprüfung), denn die feuchten Beschlagschichten leiten stark ab. Heiss aufgetragene Schellacküberzüge sind zur Abminderung der Oberflächenableitung sehr zu empfehlen.

Der Glanz. Seine Intensität und Dauerhaftigkeit steht mit der Zusammensetzung in innigster Beziehung. Bleigläser sind glänzender als Kalkgläser. Ein grösserer Kalkgehalt wirkt verstärkend auf den Glanz, weshalb man den Kalk bei den Fenstergläsern möglichst steigert. Das sehr intensiv glänzende, englische Mondglas ist nach des Verf. Analyse der Formel:



gemäss zusammengesetzt.

Weiche, beschlagende Gläser glänzen schon anfangs wenig. — Antimonmetall, dem Gemenge als Pulver in geringer Menge zugefügt, erhöht merkwürdiger Weise den Glanz des Glases. Man macht davon, namentlich bei den gewöhnlichen Artikeln, ausgedehnte Anwendung.

Die Elasticität steht mit der Zusammensetzung in inniger Verbindung. Sie ist auch bedingt durch eine vollkommene Durchschmelzung und gute Kühlung. Vom Grade der Elasticität hängt die Klangfähigkeit der Gläser ab. Darin haben die guten Blei-Krystallgläser den Vorrang. Man nennt sie deshalb auch Klanggläser.

Mit der Elasticität stehen Erscheinungen an den Thermometern in innigsten Verbande. Diese Instrumente zeigen nämlich oft nach kurzer Zeit ihrer Anfertigung eine nachtheilige Veränderung, indem sie beim Eintauchen in Eis sich nicht wieder auf 0° einstellen, was erst dann stattfindet, wenn sie während etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in siedendem Wasser erhitzt werden. Man nennt diese Erscheinung „Depression“. Diese Abweichung beträgt oft $\frac{1}{2}$ — 1° .

Der Verf. hat nachgewiesen, dass dieses Verhalten durch das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und Natron im Glase bedingt wird, dass absolut correcte Thermometer sich nur aus reinen, von Kali freien Natrongläsern, resp. aus natronfreien Kaligläsern, herstellen lassen¹⁾. Reine Natrongläser sind industriell viel leichter als natronfreie Kaligläser herzustellen; dabei ist Sodaglas leichter schmelzbar, verarbeitet sich besser vor der Lampe als das Kaliglas. Dagegen eignet sich das Potaschenglas gerade wegen höherer Schmelzpunktlage für hochgrädige, über 300° gehende Thermometer.

Die Besprechung dieser Sache ist hier desswegen am Platze, weil erst nach dem Bekanntwerden der vorhererwähnten Bedingungen für die Herstellung eines der Depression nicht unterworfenen Thermometerglases viele

¹⁾ Ber. d. Berliner Akad. d. Wissensch. Dezember 1883.

Hütten sich bestrebt haben, solches Glas zu produciren und auf den Markt zu bringen. Für diesen Zweck ist die Abwesenheit von Kali in der Soda, resp. von Natron in der Potasche strengstens erforderlich, da nach den sorgsamem, umfassenden Arbeiten des Verf. schon 1—1,5% z. B. von Kali in Soda oder umgekehrt merklich schädlich influirt. Am empfehlenswerthesten hierfür ist als Material die Ammoniaksoda, andererseits die Schmelzpotasche aus reinstem Chlorkalium. Dagegen sind sog. nicht natronfreie Rübenpotaschen völlig unbrauchbar.

Die Nothwendigkeit sorgsamster Prüfung sei hiermit nochmals betont.

Auch den Sand prüfe man auf Alkali (s. oben).

Anbei sei bemerkt, dass Zinkoxyd und Borsäure für das gute Thermometerglas völlig überflüssige Beisätze sind¹⁾.

Für das Krystallglas ist die Abwesenheit des Natrons in der Potasche gleichfalls eine wesentliche Bedingung.

Die grössere oder geringere Neigung der Gläser, nach kurzzeitigem Erhitzen krystallinisch, rauh, trübe zu werden, hängt gleichfalls mit der Zusammensetzung innigst zusammen. Diese von den Glasbläsern beim Verarbeiten von Röhren so oft beklagte Erscheinung ist eine durch die ganze Glasmasse sich vollziehende Umänderung der amorphen in die krystallinische Structur. Eine derartige Umwandlung findet zuweilen auch in den Glashäfen statt, der ganze Inhalt erstarrt und lässt sich nur bei sehr hoher Hitze wieder aufschmelzen (das sog. Einfrieren im Hafen); auch beim Ausarbeiten tritt eine solche Erscheinung ein, das Glas wird an der Pfeife rauh und starr (das sog. Rauhen).

Ein Mangel an Thonerde (bei den gewöhnlichen Kalk-Alkaligläsern) ist nach Obigem die Ursache dieser sehr gefürchteten Erscheinungen. Zufügung von Thonmergel hob, wie Verf. es gesehen, das Rauhen auf. Bei Benutzung von feldspathhaltigen Sanden (Thüringen), thonigen Kalken, kommt diese Unzuträglichkeit nicht vor.

Andauerndes, starkes Erhitzen bringt aber alles Glas zum Krystallisiren; das zeigt das Réaumur'sche Porzellan. — So wird denn der amorphe, sprichwörtlich glasige Zustand nur bei umsichtiger Arbeit erhalten.

Das oberflächliche Rauhen, welches beim Erhitzen zu weicher, mangelhafter Gläser (so z. B. beim Rohrbiegen) oft und namentlich bei derartigen, längere Zeit gestandenen Röhren sich zeigt, ist von vorstehender Erscheinung völlig verschieden. Dabei bleibt nämlich der Kern klar, nur die oberste Schicht trübt sich unter Ablösung glimmerartiger Blättchen. Diese Erscheinung beruht in einer oberflächlichen, bei den weichen Gläsern alsbald eintretenden Verwitterung durch Luftfeuchtigkeit; es bilden sich Hydrosilicate, welche beim Erhitzen ihr Wasser verlieren und abblättern.

¹⁾ Abh. d. Verf. Verh. d. Ver. f. Gew.-Fleiss in Preussen, 1888.

Genügende Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Säuren, Salzlösungen ist wohl eine der wichtigsten an das Glas zu stellenden Anforderungen. Derselben kann durch ein richtiges Mischungsverhältniss der Materialien voll und ganz entsprochen werden. Die an der Luft bald einen Beschlag bekommenden Gläser (Spiegel-, Fenster-, Hohl-, Apparatgläser) sind der billigen Production halber aus leicht schmelzenden, mit Alkali überbürdeten Sätzen hergestellt. Eigenartig ist der Angriff, den derartige Gläser in heissen, feuchten Räumen erleiden. Der Verf. analysirte eine für sterilisirte Conserven benutzte Flasche, welche mit Gruppen von Kristallen belegt war, die als Zeolithbildungen (Hydrosilicat) erkannt wurden. Die Analyse ergab:

SiO_2 69,96, CaO 6,70, Al_2O_3 0,65, Na_2O 23,69.

Absolut widerständig ist kein Glas. Schwieriger nimmt man den Angriff wahr, wenn eine grössere Menge Wasser eine Glasfläche gleichmässig bedeckt und das Zersetzungsproduct aufnimmt, als wenn nur geringe Menge desselben in anderen, das Wasser nicht bindenden Flüssigkeiten, so z. B. in dem gewöhnlichen, nicht sorgsamst rectificirten Aether enthalten ist. Daraus erklärt der Verfasser¹⁾ die Bildung der Knötchen in den Aetherlibellen, welche die freie Bewegung der Luftblase hindern, sowie ein derartiger Ansatz in Standflaschen, worin sich ätherische Tincturen befinden, namentlich wenn diese Flaschen aus einem weichen Glase hergestellt sind.

Prüfung des Glases.

Bei der grossen Verschiedenheit der Qualität des Glases sind expeditiv Prüfverfahren allgemein und insbesondere dann von grossem Interesse, wenn es sich um die Beurtheilung der Güte des für wissenschaftliche Instrumente und Geräthe verwendeten Glases handelt.

Die Mangelhaftigkeit des Glases in Geräthen, Scheiben, Tafeln kündigt sich durch einen nach längerer Zeit darauf sich bildenden Beschlag an, an dem der Staub stark haftet. Dies ist namentlich bei den zu weichen, mit einer feuchten Schicht beschlagenden Kaligläsern der Fall, tritt aber auch bei ungeeignet zusammengesetzten Natron- resp. Natron-Kaligläsern ein. Das Bestehenbleiben des Glanzes ist ein sehr charakteristisches Merkmal guter, widerständiger Gläser.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen stellte 1860 eine Preisaufgabe wegen eines expeditiven Prüfverfahrens. Die von demselben als geeignet befundene Methode²⁾ besteht darin, dass das mit

¹⁾ Verh. des Ver. f. Gew.-Fleiss in Preussen, Juni 1888.

²⁾ Preisschrift des Verfassers von 1863.

Wasser, dann mit Alkohol gesäuberte Probestück den Dünsten rauchender Salzsäure während 24 Stunden ausgesetzt wird; die Probeplatte befindet sich über einer mit einer Glocke bedeckten Schale, die die Salzsäure enthält. Auf dem Schalenrande liegen Glasstäbchen, auf denen die Probe ruht. Man lässt in einem staubfreien Raume den feuchten Säurehauch abdunsten. Je nach der Beschaffenheit des Glases zeigt sich nun, und zwar bei mangelhaften Gläsern ein starker Beschlag, ein geringerer bei den besseren und nur ein zarter Hauch bei den guten, der bei den besten Sorten fast ganz verschwindet.

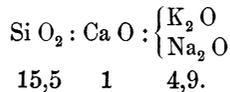
Bei Hohlglasartikeln, so insbesondere bei den zu chemischen und forensischen Arbeiten bestimmten Geräthen, beurtheilt man die Stärke des Angriffes durch Flüssigkeiten resp. die Widerständigkeit durch Ermittlung der Menge der in Lösung gegangenen Glassubstanz. Für diesen Zweck ist vorgeschlagen worden, gewogene Geräte (Kolben, Gläser) mehrere Tage mit Salzsäure stehen zu lassen, alsdann wieder zu wiegen. Da die Abnahme dabei sich innerhalb kleiner Ziffern zu bewegen pflegt, so ist weiter vorgeschlagen worden, das qu. Glas in Pulverform der Wirkung der Säure auszusetzen. Dabei treten leicht wegen der Korngrösse Unsicherheiten ein, auch gewinnt man kein sicheres Bild über die Reaction, auf die Flächeneinheit bemessen¹⁾.

Letzteres wird durch die Behandlung von Geräthen von festgestelltter Oberfläche mit den betr. Flüssigkeiten erzielt. So wurden bei den von Emmerling unter Bunsen's Auspicien 1869 ausgeführten Untersuchungen bestimmte Mengen von Wasser, Säuren, Salzlösungen etc. in Kolben gebracht, deren Glaszusammensetzung ermittelt war, und es wurde der durch Kochen eintretende Gewichtsverlust weicherer sowie härterer Glasarten ermittelt. Dabei erwies sich ein wesentlich stärkerer Angriff bei ersteren. Auch bestätigte sich die frühere Beobachtung, dass das Glas zu Anfang stärker als später angegriffen wird, dass eigenthümlicherweise die Säuren weniger stark als das Wasser einwirken, dass alkalische Lösungen das Glas ungleich stärker afficiren.

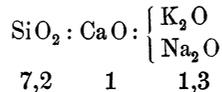
Das Prüfverfahren ist 1884 von Henzold und Kreuzler dahin modificirt worden, dass durch ein Titrirverfahren mit normirter Säure die Menge des vom Wasser aufgenommenen Alkalis ermittelt worden ist. — In letzterer Zeit ist die gleiche Methode mit der Maassgabe angewendet und als neu hingestellt worden, dass statt der damals gebräuchlichen Alkaliindicators (Lackmus etc.) die jetzt allgemein benutzten Phthaleinderivate verwendet wurden.

¹⁾ Auf den Grad der Vermehrung der elektrischen Leitungsfähigkeit des Wassers in Folge der Aufnahme von mehr oder weniger Quantum Alkali aus verschieden qualificirten Gläsern basirt Kohlrausch eine technische Prüfungsmethode des Glases. Pogg. Ann. Bd. 44 (neue Folge) S. 577.

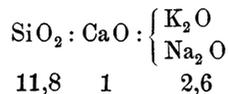
Nun ist in neuerer Zeit die oft vorkommende Mangelhaftigkeit des zu chemischen Geräthen verwendeten Glases beklagt worden. So kam dem Verf. ein Bruchstück von einer feingetheilten Bürette zur Hand, deren Flächen so stark angegriffen waren, dass man die Theilung kaum noch erkennen konnte. Die Analyse ergab (Polyt. Centralblatt von 1889) das von allen früher vom Verfasser untersuchten Glasarten ungünstigste Molecülverhältniss:



Dieser Fall gab ihm Anregung, der Apparatglas-Frage näher zu treten. Zu dem Ende wurde zunächst das Glas von Kochgeräthen untersucht, die vorzüglich qualificirt waren, ihren Glanz beim Aufbewahren behielten und bei längerem Auskochen mit Wasser nur minimale Mengen von Substanz abgaben. Die im Sprechsaal vom 2. April 1891 publicirte Analyse dieses gegen 2 Proc. Thonerde enthaltenden Glases führte zu den Ziffern des Molecülverhältnisses:



Als Gegensatz wurde an dieser Stelle auch die Analyse des Glases eines Kolbens publicirt, der bei circa 0,8 L. Wasserinhalt bei etwa vierwöchentlichem Stehen im Laboratorium im Innern schleimig beschlagen erschien und 0,162 g abgegeben hatte. Das Molecülverhältniss war:



Bei den Versuchen, ein dem geschilderten guten Glase ähnliches herzubringen, machte sich die strenge Schmelzbarkeit sehr geltend, dabei auch die grössere Schwierigkeit beim Verblasen. Beide Momente bedingen nun nicht allein eine namhafte Erhöhung des Preises, sie involviren auch immerhin eine Unsicherheit in der regelmässigen Ausführung der Artikel nach solchem Satze.

Diese Erwägung gab Anlass, der Frage näher zu treten, ob nicht dem praktischen Bedürfnisse ein etwas leichter schmelzbares Glas schon entspricht, dessen sichere Ausführung eher zu erwarten ist. Demzufolge hat der Verfasser im Verein mit Herrn Dr. E. Sauer¹⁾ die Untersuchung zahlreicher, im Handel vorkommender Gläser und zwar in der Art ausgeführt,

¹⁾ Vergl. Ber. der deutsch. chem. Ges. 1892, S. 70—75.

das Kölbchen von 100 ccm Inhalt, deren Glassubstanz analysirt worden, nach wiederholtem Ausspülen mit siedendem Wasser während 5, resp. 3 Stunden mit Wasser, Säuren etc. ausgekocht und der Gewichtsverlust ermittelt wurde. Das Auskochen geschah der praktischen Anwendung gemäss auf einer Unterlage (Drahtgaze, Asbest) über der Flamme, nicht durch Erhitzen im Wasserbade; denn in Folge der intensiveren Erhitzung der Glaswand ist die Stärke des Angriffs eine ungleich grössere, wesshalb denn auch das Digeriren mit Wasser, etwa bei 80° C., kein dem praktischen Gebrauche entsprechendes Bild ergibt.

Sodann wurden zur Feststellung der länger dauernden, z. B. 2 monatlichen Einwirkung alkalischer Lösungen (Titrirflüssigkeit) jene Kolben (von 100 ccm) mit gesättigter Barytlösung, andere (von 200 ccm) mit Normal-Kalilösung gefüllt und deren Abnahme festgestellt.

Das Resultat dieser Prüfungen geht aus folgenden Tabellen hervor.

Glassorten	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Einwirkung von Wasser, 5 Stdn.	62 $\frac{1}{2}$	31 $\frac{1}{2}$	29 $\frac{1}{2}$	17	13	9 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{2}$	5	4 $\frac{1}{2}$
Schwefelsäure, 25 Proc., 3 Stdn.	—	43 $\frac{1}{2}$	35	8	7	6 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$	5	5	3
Salzsäure, 12 Proc., 3 Stdn.	85	—	21	4	2 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 Proc., 3 Stdn.	—	—	62	11	8 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{2}$	6	5	5
Phosphors. Natron, 2 Proc., 3 Stdn.	—	—	81	64	40	35 $\frac{1}{2}$	34	30	15	12 $\frac{1}{2}$
Kohlens. Natron 2 Proc., 3 Stdn.	283	160	130	124	50 $\frac{1}{2}$	45	42	42	26 $\frac{1}{2}$	25
Kali	23	19 $\frac{1}{2}$	16 $\frac{1}{2}$	10 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	8	8	7 $\frac{1}{2}$	7
Baryt	14	10 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	6	5 $\frac{1}{2}$	5	5	5	5	4 $\frac{1}{2}$

Analysen:

Si O ₂ . . .	76·22	74·09	76·39	68·56	74·48	74·69	66·75	74·12	77·07	74·40
Al ₂ O ₃ . . .	—	0·40	0·50	1·85	0·50	0·45	1·31	0·50	0·30	0·70
Ca O . . .	4·27	5·85	5·50	7·60	7·15	7·85	13·37	8·55	8·10	8·85
K ₂ O . . .	—	7·32	4·94	2·24	6·64	8·64	15·50	4·86	3·75	4·40
Na ₂ O . . .	19·51	12·34	12·67	19·75	11·23	8·37	3·07	11·97	10·78	11·65
Molecülverhältnisse:	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
Si O ₂ : Ca O : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{O} \end{array} \right.$	17:1:4	11:1:2·6	12:7:1:2	10:1:3	9·5:1:2	8:8:1:1·6	4·5:1:0·80	8:1:1·6	8:8:1:1·5	8:1:1·5

Als besonders widerständig erwies sich ein nach dem Satze der Fensterläser zusammengesetztes, schwer schmelzbares, ferner vor Allem ein höchst feuerbeständiges böhmisches, für Verbrennungsröhren benutztes Glas:

	Fensterglas:	Böhmisches Glas:
Si O ₂	71·22	79·82
Al ₂ O ₃	1·50	0·40
Ca O	15·00	6·50
K ₂ O	—	13·28
Na ₂ O	12·28	—
	100·00	100·00
	Verhältniss der Molecüle:	
	4·4 : 1 : 0·7	11·5 : 1 : 1·2

Bei diesen blieb der Angriff durch Wasser und obige Säuren unter, resp. bei 1 mg.

Damit ist die Grenze der Leistungsfähigkeit der Kalk-Alkaligläser gekennzeichnet.

Aus dieser Aufstellung erhellt wiederum (vergl. früher Gesagtes), wie die Widerstandsfähigkeit des Glases mit dem Kalkgehalte sich rasch steigert. Die Fälle grosser Mangelhaftigkeit, welche in der Praxis so vielfach zu beklagen sind, haben ihren Grund in erster Linie in dem zu knapp bemessenen Kalkgehalte. Kalkarme Gläser sind sehr leicht flüssig und sind wegen ihrer billigeren Production, wegen Ersparniss an Brennstoff, Arbeit und Zeit zum grossen Nachtheil der Consumenten oft auf den Markt gebracht worden.

Die quantitative Analyse des Glases.

Die Bestandtheile der hier in Betracht gezogenen weissen Kalk-Alkaligläser, des grünen Flaschenglases und des Bleiglases sind: Kieselsäure, Thonerde, Kalk, neben Magnesia, beide Alkalien, ferner Eisen-, Mangan-, Bleioxyd, auch Borsäure. Dabei kommen dann, aber wesentlich seltener, Zinkoxyd, Baryt und andere Oxyde vor. Von den färbenden Agentien der colorirten Gläser wird hier abgesehen.

Nach der jetzt wohl in den meisten Fällen angewendeten Methode macht man von der Glasprobe zwei sogen. Aufschlüsse, den einen durch Auflösen mit Flusssäure, den anderen durch Schmelzen mit Soda. Ersterer dient zur Bestimmung sämtlicher Bestandtheile mit Ausnahme der Kieselsäure; letzterer bezweckt hauptsächlich Bestimmung dieser Säure, wird dabei auch wohl benutzt zur controlirenden zweiten Ermittlung der übrigen Bestandtheile, ausgenommen der Alkalien.

Für beide Akte muss das Glas sehr fein gepulvert sein. Um diese Arbeit bequem auszuführen, schreckt man das Glas, damit es recht spröde wird, ab. Zu dem Ende erhitzt man das Probestück (in einer Zange ge-

halten, oder in einem Platintiegel liegend) stark, betropft es mit Wasser und trocknet die zerborstene Masse dann völlig aus.

Zum Pulverisiren eignet sich vortrefflich der bei Mineralanalysen so oft benutzte sogen. Diamant-Mörser, aus hartem Stahl gefertigt. Dabei füllt man den Cylinder etwa zu $\frac{1}{3}$ mit den Glasstücken, schlägt kräftig auf das Pistill, wiederholt dieses nach dem Aufrühren der Masse, und schüttet nun die gekleinerte Substanz auf ein feines Sieb aus Müllergaze, bringt den Rückstand dann wieder zu gleicher Behandlung in den Mörser. Das abgeseibte Pulver reibt man noch feiner in einer Achatschale. Von dem getrockneten Pulver wiegt man eine Probe von circa 2 g für den Flusssäure-, etwa 1,5 g für den Schmelzaufschluss ab.

Erstere Probe bringt man in eine geräumige Platinschale, durchfeuchtet sie mit Salz-, bei Bleigläsern mit Salpetersäure und giesst nun vorsichtig reine Flusssäure in den leeren Theil der geneigten Schale. Sehr vorsichtig lässt man nun in kleinen Partien die Säure an das feuchte Pulver treten, wobei unter sehr heftiger Wärmeentwicklung Fluorkiesel entbunden wird. Man lässt die mit überschüssiger Flusssäure versetzte Masse auf dem Wasserbade eindunsten und fügt der trockenen Masse etwas Flusssäure zu. Beim Rühren mit einem Platinspatel darf sich ein Knirschen nicht hören lassen.

Darauf betropft man die ausgetrocknete Masse mit conc. Schwefelsäure, um die Fluorverbindungen der Erden und Alkalien vom Fluor wieder zu befreien. Man erhitzt das anfangs stark schäumende Gemenge so energisch, dass der Schwefelsäure-Ueberschuss völlig verdampft, wobei der Boden der Schale zum dunkeln Glühen kommt. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Sulfate mit Salz- oder Salpetersäure und fügt unter Erwärmen Wasser zu, wobei Alles ausser Bleisulfat in Lösung kommt.

Daraus fällt man zuerst die Thonerde und das Eisenoxyd, indem man die Lösung zum Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und mit kohlenstofffreiem Ammoniak, einen starken Ueberschuss vermeidend, vermischt. Den leicht sich absetzenden Niederschlag filtrirt man ab, fängt das Filtrat in einem Becherglase auf, giesst es in die ausgespülte Platinschale zurück, kocht auf und fällt mit alkalifreier Oxalsäure den Kalk, wobei man beachtet, dass die Flüssigkeit freies Ammoniak enthält. Kurzzeitiges Kochen fördert sehr den Absatz des Kalkniederschlages, den man nach 6—8stündigem Stehen abfiltrirt, trocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz sehr heftig glüht.

Das in einem Becherglase aufgefangene Filtrat verdampft man in der Platinschale (zuletzt auf dem Wasserbade), trocknet im Luftbade bei 110° völlig aus, und verflüchtigt nun vorsichtig die Ammoniaksalze. Der Rückstand, welcher die Alkalien enthält, wird mit wenig Wasser in eine gewogene kleine Platinschale gespült und auf dem Wasserbade zur Trockniss verdampft. Man betropft ihn dann mit conc. Schwefelsäure, um einge-

schlossene Chlorsalze etc. zu zerlegen, raucht den Ueberschuss jetzt ab. Um das eingeschlossene Bisulfat zu zersetzen, erhitzt man die mit einer Zange erfasste Schale unter Neigen rundum bis zum Glühen, trägt dann kleine Stückchen von kohlenurem Ammoniak ein. Hierauf wägt man die Schale, wiederholt diese Operation bis zur Gewichtsconstanz. Um die Magnesia abzuschneiden, glüht man die Schale nochmals nach Zusatz von Oxalsäure. Die in den meisten weissen Gläsern nur geringfügige Menge von Thonerde, $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. betragend, in dem Grünglase dagegen oft reichlicher auftretend, scheidet sich, leicht filtrirbar, aus. Das Gewicht des aus dem Betrage berechneten Magnesiumsulfats bringt man von dem Gewichte der alkalischen Sulfate in Abzug. Nun handelt es sich um die Trennung von Kali und Natron mittelst Platinlösung. Zu diesem Ende vermischt man nach Finkener's vereinfachter Methode das zu einigen ccm verdunstete Filtrat unmittelbar mit Platinsolution und etwas Salzsäure, verdampft es bis zur Bildung einer Salzhaut und setzt der Lösung das etwa 10fache Vol. eines Gemenges von 2—3 Th. absol. Alkohol und 1 Th. Aether hinzu, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit obigem Gemische gut aus und lässt ihn austrocknen. Er enthält neben dem Kalium-Platin-salze das vom Alkohol gefällte Natriumsulfat. Behufs Bestimmung des Platins tarirt man einen (spitzen) Rose'schen Tiegel, den man mit einem anderen Tiegelchen bedeckt, schüttet möglichst den Niederschlag in den ersteren, calcinirt in dem anderen bei gelinder Hitze das Filter. Darauf leitet man Wasserstoff — es genügt auch Leuchtgas — durch den perforirten Deckel in den Rose'schen Tiegel, erwärmt mit einer bewegten Flamme gelinde, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr bemerkbar ist. So operirt man auch mit dem Decktiegel. Jetzt laugt man den Inhalt beider Tiegel mit heissem Wasser aus, welches Natriumsulfat und Chlor-kalium löst und etwas Kohle enthaltendes Platin hinterlässt. Beide Tiegel glüht man nach sehr vorsichtigem Trocknen zur Verbrennung der Kohle aus und wägt. Es entsprechen dann 100 Th. des gefundenen Platins 88 Th. Kaliumsulfat. Davon enthalten 100 Th. 54,0 Th. Kali. Von dem Gewichte des Sulfat-Gemisches subtrahirt man das des Kaliumsulfats, berücksichtigt auch den Betrag des Magnesiumsulfates und erhält so die Menge des Natronsulfates, von welchem 100 Th. 43,7 Th. Natron repräsentiren.

Die bei solchen Trennungen der als Sulfate vorhandenen Alkalien vorgenommene vorherige Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbarium vermehrt die Arbeit und kann also nach Finkener's Vorschlag umgangen werden.

Bei einem grösseren Gehalte an Magnesia (Grüngläser) empfiehlt sich deren Ermittlung in einer besonderen Probe.

Bei umsichtiger, wohlgeübter Ausführung dieses Flusssäure-Aufschlusses kann man füglich die Kieselsäure aus der Differenz berechnen; sicherer

aber ist deren direkte Bestimmung durch den Schmelzaufschluss mit Soda. Zu diesem Ende vermischt man circa 1,5 g Glaspulver mit der 3—3½ fachen Menge reinen, trockenen kohlen-sauren Natrons, indem man dasselbe in einen geräumigen Platintiegel einträgt, letzteres partienweise zufügt und mit einem abgerundeten Glasstabe durchmengt. Nun erhitzt man sehr sorgfältig den Tiegel auf einem gut regulirbaren Gasgebläse, lässt denselben zuerst unbedeckt, beachtet wohl das beim Schmelzen eintretende heftige Steigen des Inhaltes und erhitzt später bei bedecktem Tiegel bis zum ruhigen Flusse. Dann bläst man den Tiegel kalt und stellt ihn auf eine metallene Unterlage.

Nach dieser raschen Erkaltung löst sich die Schmelze durch gelindes Klopfen (gegen den Tiegelboden) leicht ab. Man bringt sie in eine geräumige Platinschale, lässt sie mit etwa 100 ccm Wasser übergossen während der Nacht erweichen und füllt auch den Tiegel mit Wasser an. Ist die Schmelze zergangen, so fügt man den auch erweichten Rest vom Tiegel hinzu, und versetzt den Restinhalt der bedeckt gehaltenen Schale mit reiner Salzsäure in kleinen Partien, wobei man sich wohl vor dem spritzenden Schäumen hütet. Man dampft dann auf einem Wasserbade unter Umrühren die breiige Masse zur Trockniss ab, erhitzt darauf während etwa ½ Stunde in einem Luftbade die bedeckte Schale auf circa 130°, damit die Kieselsäure total unlöslich und gut filtrirbar wird. Dann nimmt man mit siedend heissem Wasser die Masse auf und filtrirt möglichst rasch über ein gut ziehendes Filter die warm erhaltene Flüssigkeit. Die Waschung des Niederschlages der Kieselsäure erfordert ½—¾ L. heisses Wasser, weil die Salze an ihr stark haften. Man erkennt die Endigung daran, dass Tropfen des Waschwassers Silberlösung nicht mehr fällen.

Das langsam getrocknete Filter, im Trichter belassen, trocknet man (im Luftbade) bei circa 140° völlig aus, da beim Glühen die feuchte Kieselsäure stark stäubt. Dann erst giebt man sie in den Platintiegel, legt das zusammengefaltete Filter darauf und erhitzt den bedeckten Tiegel, langsam die Temperatur steigernd. Nur grössere Uebung schützt hier vor durch Verstäubung bewirkten Fehlern. Den gut bedeckten Tiegel glüht man stark, zuletzt auf dem Gasgebläse, bis zur Gewichtsconstanz. Der Tiegel muss im Exsiccator erkalten und bald gewogen werden, da die Kieselsäure höchst hygroskopisch ist.

In dem Filtrate der Kieselsäure kann man Kalk und Thonerde behufs der Controle wiederum bestimmen.

Um das Eisenoxyd, das in den Grüngläsern reichlich enthalten ist, genau zu bestimmen, schliesst man eine grössere Probe (5—6 g) auf, reducirt in bekannter Weise das in der Lösung befindliche Eisenoxyd mit Zink und titrirt dann mit Chamäleon.

Halbirt man die Probelösung, so lässt sich aus dem zweiten Theile derselben das Mangan durch Bromdampf fällen.

Auch für die Bestimmung des Zinks stellt man einen besonderen Aufschluss mit Flusssäure her, fällt es aus der mit essigsauerm Natron versetzten, nur schwachsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es durch Wägung des im Wasserstoffstrome geglühten Schwefelzinks.

Auf einen Bleigehalt prüft man vorher die Gläser, schon im Interesse der Platingeräthe. Die Schwärzung des Glases vor der Lampe zeigt bereits kleine Beträge darin an. Um das Blei zu bestimmen, stellt man einen Flusssäureaufschluss her, dampft mit Salpetersäure ein und fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff. Der getrocknete Niederschlag wird gemischt mit Schwefelblumen in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen.

Dabei sei noch bemerkt, dass wegen der sehr geringen Löslichkeit des Bleisulfates dasselbe mit dem Kalke im erst beschriebenen Flusssäureaufschlusse nicht in Lösung geht. Es kann durch Abfiltriren getrennt und gewogen werden. Ein besonderer Aufschluss aber ist für exactere Bestimmungen angezeigt.

Behufs der Ermittlung der färbenden Agentien in den farbigen Gläsern ist ein Aufschluss einer grösseren Menge Substanz geboten. Man operirt dann nach den allgemein gültigen Methoden zur Trennung dieser Stoffe, wobei die der Oxyde von Kupfer, Zinn, Kobalt, Nickel, Uran, Chrom, Antimon, auch Eisen in bekannter Weise auszuführen ist.

Die Mörtelindustrie.

Von

Dr. Böckmann.

Nicht ohne Absicht hat der Herausgeber den vorliegenden Abschnitt „Mörtelindustrie“ ausführlicher behandelt, denn er nimmt in hervorragendem Maasse das analytische Interesse und die analytische Thätigkeit des technischen Chemikers in Anspruch. Die viele und theilweise sehr grosse Fabriken umfassende Cement-Technik gehört zu den Industrien, welche ihr analytisches Prüfungssystem am eingehendsten und vollkommensten ausgebildet haben. Dabei ist der Analytiker hier mehr wie anderswo verpflichtet, sich ganz genau an bis auf's Kleinste vorgeschriebene Prüfungsregeln zu halten, falls er verwerthbare und gültige Resultate erzielen will. Kalkstein und Kalk wird von zwei mächtigen Grossindustrien, der Zucker- und Ammoniaksodafabrikation, aber auch sonst von zahlreichen anderen wichtigen Industrien in mehr oder weniger erheblichen Quantitäten als Rohmaterial für Kohlensäureerzeugung, zur Scheidung etc. etc. verwendet. Was aber den ganzen Abschnitt „Mörtelindustrie“ ausserdem so wichtig für alle chemische Fabriken macht, ist die einfache Thatsache, dass jede grössere Fabrik, die diesen Namen mit einigem Rechte verdient, in die Lage kommt, eigene Bauten von eigenen Maurern unter der Leitung eigener Bauführer oder Architekten ausführen, d. h. also auch das von anderen Fabriken bezogene, resp. in der eigenen Fabrik selbst hergestellte Mörtelmaterial und Mörtel-Rohmaterial vom chemischen Laboratorium der letzteren untersuchen zu lassen.

I. Kalkstein und Kalk.

A. Kalkstein.

Der kohlen saure Kalk findet sich in der Natur krystallisirt (Kalkspath, Arragonit), krystallinisch (Marmor), derb (die verschiedenen Kalksteine) und erdig (Kreide). Von diesen vier Arten wird die erste gar nicht, die zweite nur verhältnissmässig selten in Form von Marmorabfällen, die beiden letztgenannten dagegen ausserordentlich häufig technisch verwendet.

Die Kalksteine kommen in zahlreichen Arten vor und sind im Folgenden die hauptsächlichsten derselben nach dem Alter verzeichnet: 1. Der Grauwackenkalk (Uebergangskalk) ist der Kalkstein des Uebergangsgebirges. Er ist von mehr muscheligen als splitterigem Bruche, ein- oder auch mehrfarbig. 2. Der Kohlenkalk, meist dunkelgrau, findet sich in den Steinkohlenebieten und ist reich an Versteinerungen. 3. Zechstein ist ein thoniger Kalkstein von grauer, grauschwärzlicher oder gelblicher Färbung. Kommt zusammen mit dem schwarzen Kupferschiefer vor. 4. Muschelkalk (aus der Triasformation) liegt zwischen dem bunten Sandstein und Keuper. Er ist sehr häufig thonhaltig, von grauer, brauner oder gelber Farbe. Enthält zahlreiche (namentlich thierische) Petrefacten. 5. Liaskalk. Dunkelgrau, in's Schwarzbräunliche gehend, liegt unmittelbar auf dem Keuper. Reich an Versteinerungen, häufig Thon und Bitumen enthaltend. 6. Jurakalk ist stets hell (weiss, graulich, gelblich, röthlichweiss, bläulichgrau) und ebenfalls reich an Petrefacten. Hierher gehört auch der Plattenkalk (Solenhofener lithographischer Stein). 7. Der Alpenkalk gehört der Trias-, Jura- und Kreideformation an. 8. Der Grobkalk ist häufig sehr stark mit Quarzsand vermischt und wird deshalb mehr als Sand- wie als Kalkstein gebraucht. 9. Die Süsswasserkalke (Kalktuffe, Tropfsteine, Wiesenkalke) bilden sich noch heute. Sie sind locker und brennen sich deshalb leicht.

Die Kreide, welche bekanntlich grösstentheils aus den Schalen von Meeresthierchen besteht, kommt meistens sehr rein vor, enthält zuweilen aber auch grössere Beimengungen von Thon (mergelige Kreide) und Sand.

Die gewöhnlichen, so gut wie nie fehlenden Beimengungen der Kalksteine sind Kieselsäure und Sand, Thon, Eisenoxyd und Thonerde,

kohlensaure Magnesia, organische Substanz (Bitumen, Kohle), Feuchtigkeit. Hierzu kommen als seltenere, resp. seltener bestimmte Bestandtheile: Manganoxyd, Salze der Alkalien, Schwefelkies, Calciumphosphat. — Ein zunehmender Gehalt an Thon vermindert die Härte, Festigkeit und das spezifische Gewicht des Kalksteines. Derartige Steine zeigen ein erdähnliches Ansehen und geben beim Anhauchen Thongeruch. Kalksteine von 10 Proc. Thon und darüber nennt man thonige Kalksteine (Mergel) und spricht weiter von Kalk- und von Thon-Mergel, je nachdem der eine oder der andere Bestandtheil vorwaltet. Mit steigendem Gehalt an Magnesiumcarbonat wird das spezifische Gewicht und die Härte erhöht und der Kalkstein zeigt ein krystallinisches Gefüge.

Je reiner der Kalkstein, desto reactionsfähiger der hieraus gebrannte Kalk — eine Thatsache, mit welcher man beispielsweise bei der Melasseentzuckerung mittelst Kalk wohl zu rechnen hat. Für die so verschiedenartigen Verwendungen des Kalksteines und Kalkes sind unter den Beimengungen des ersteren hauptsächlich Thon, Kieselerde und kohlensaure Magnesia in grösseren Mengen schädlich. Kalksteine mit relativ viel Thon und Kieselerde sintern leicht beim Brennen, sie werden „todtgebrannt“. Thon und Kieselerde als unnützer Ballast vermehren bei der Herstellung von Kalkmilch den Kalkverlust, in der Zuckerfabrikation die Quantität des Scheideschlammes und hiermit die Zuckerverluste. Sodann führt der Thon auch Alkalien in den Zuckersaft, welche durch die Kohlensäure-Saturation nicht entfernenbar sind und so die Melassebildung begünstigen. Der Zuckerfabrikant nimmt an, dass je 1 Th. in Salzsäure Unlösliches einem Verluste von 3—4 Th. kohlensaurem Kalk entspricht. Wenn also ein Kalkstein von 95 Proc. „kohlensaurem Kalk“ (hierbei inbegriffen die dem vorhandenen Magnesiumcarbonat äquivalente Menge Calciumcarbonat) mit 100 bezahlt wird, so kann ein Kalkstein von 85 Proc. „kohlensaurem Kalk“ nur etwa mit 60—70 bezahlt werden. — Thonige und dolomitähnliche Kalksteine sind bei der Feinglasfabrikation ausgeschlossen, weil sie die Strengflüssigkeit der Glasmasse erhöhen. — Ein grösserer Gehalt an kohlensaurer Magnesia hat, soweit es nur auf die Herstellung eines gehaltreichen Saturationsgases für Zucker und Ammoniak-sodafabriken ankommt, nichts zu sagen, da ja das Magnesiumcarbonat ebenfalls die äquivalente Menge Kohlensäure entbindet. Auch bei der Verwendung eines aus dolomitähnlichem Kalkstein gebrannten Kalkes zur Ammoniakregeneration der Ammoniak-sodafabriken schadet dieser Gehalt an Magnesia nicht, weil er ja ebenso gut wie Kalk die äquivalente Menge Ammoniak in Freiheit setzt. Anders verhält es sich aber, wenn dieser Kalk zur Scheidung in Zuckerfabriken benutzt wird. Da sich bei dieser Scheidung vor der Kalkfällung stets zuerst Monocalciumsaccharat bilden muss und die Magnesia mit Zucker kein ähnliches Saccharat, über-

haupt keine Verbindung bildet, so stellt ein grösserer Gehalt der Kalkmilch an Magnesiahydrat einen entsprechend grossen unnützen Kalkverbrauch und weiterhin einen entsprechenden Zuckerverlust im vermehrten Scheidenschlamme vor. Ausserdem löscht sich ein gebrannter Kalk mit starkem Magnesiagehalt (wie überhaupt mit vielen Verunreinigungen) langsamer. — Ein grösserer Gehalt des Kalksteines an Eisenoxyd macht den daraus gewonnenen Kalk ungeeignet zum Weissen der Wände und zur Chlorkalkfabrikation.

1. Die vollständige technische Analyse des Kalksteins. Man entnimmt dem zu analysirenden Kalksteine eine grössere, etwa einen Schubkarren füllende, sorgfältige Durchschnittsprobe, schlägt von den Steinen geeignete kleinere Stücke ab und pulvert dieselben in einem grossen eisernen Mörser. Das Gepulverte wird durchgeseibt und das auf dem Siebe bleibende solange von Neuem gepulvert, bis Alles durchgegangen ist. Eine weitere Zerkleinerung (etwa im Achatmörser) ist völlig überflüssig.

a) Kieselsäure und Thon, Eisenoxyd, Thonerde, kohlen-saurer Kalk und kohlen-saure Magnesia. Genau 1 g gepulverter Kalkstein wird auf dem Uhrglase abgewogen und in flacher Porzellanschale (Durchmesser etwa 15—16 cm, Capacität 500 ccm) mit soviel Wasser befeuchtet, dass ein dünner, gleichmässiger Brei entsteht, welchen man vorsichtig durch allmählichen Zusatz mässig verdünnter Salzsäure löst. (Ein Bedecken der Schale mit einem Uhrglas ist bei den gewählten Dimensionen der ersteren nicht nöthig.) Es wird nun im stark kochenden Wasserbade unter häufigem Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe zur Trockene gedampft. Die schon beinahe völlig trockene Masse wird durch Erhitzen der Porzellanschale auf einer Asbestplatte völlig getrocknet, nach dem Abkühlen mit ziemlich starker Salzsäure in solcher Menge versetzt, dass beim vorsichtigen Hin- und Herdrehen der Porzellanschale sich alles Lösliche fast vollständig löst. Nach einer halben Stunde wird heisses Wasser zugesetzt und die Kieselsäure (nach nöthigenfalls noch vorhergegangener kurzer Erwärmung der Schale auf einer Asbestplatte) abfiltrirt.

Das mit (kohlen-säurefreiem) Ammoniak warm gefällte Filtrat wird einige Minuten nahezu kochend erhalten, der Niederschlag abfiltrirt, nochmals gelöst und die Fällung wiederholt¹⁾. Eisenoxyd und Thonerde

¹⁾ Wer viele Kalkstein-Analysen zu machen hat, wird finden, dass die hier geforderte zweimalige Fällung des Eisen- und des Kalkniederschlagel durchaus keine analytische Pedanterie, vielmehr zur Erzielung guter Resultate nöthig ist. Sehr viele Analysen fallen allerdings auch ohne diese Cautelen gut aus, aber die absolute Gewähr für exacte Resultate wird nur durch die doppelten Fällungen erhalten. Für unbedingt nothwendig auch bei technischen Analysen halte ich die doppelte Fällung der Sesquioxyde, da man sonst (zwar nicht immer, aber doch

werden zusammen bestimmt. (Die Bestimmung des Eisenoxydes siehe unter *b*). Die Fällung der Sesquioxide erfolgt zweckmässig in kleinen Bechergläsern von etwa 7 cm Höhe und ca. 150 ccm Capacität.¹⁾

Das Volumen der beiden vereinigten Filtrate des Niederschlages der Sesquioxide wird bei richtigem Arbeiten etwa $\frac{1}{6}$ Liter betragen. Man nehme die Fällung des Kalkes in Bechergläsern vor, die etwa 12 cm hoch sind und ungefähr 700 ccm fassen. Man fällt den Kalk in ganz schwach siedender Lösung durch allmählichen Zusatz (siehe Note auf S. 656 u. 657) von oxalsaurem Ammoniak, lässt einige Minuten ganz schwach sieden, überzeugt sich durch Entfernen der Lampen von dem raschen Absetzen des Niederschlages und der vollständigen Ausfällung, fügt alsdann nochmals einen genügenden (ja nicht zu geringen) Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak hinzu²⁾, füllt mit heissem Wasser zum Gesamtvolumen von 400—500 ccm auf und erhitzt noch kurze Zeit unter Umrühren zum schwachen Sieden.

Die jetzt — wenn die Fällung richtig vorgenommen wurde, was allein vor der Calamität des trüben Filtrirens des Kalkniederschlages oder der trüben Waschwasser beim Auswaschen sicher bewahrt — beim Unterbrechen des Erhitzens sofort hell und klar den Niederschlag absetzende Flüssigkeit muss unbedingt 12 Stunden bei einer mässig warmen Temperatur (50—60°) stehen bleiben. Wer den Kalkniederschlag schon vor dieser Zeit filtrirt, ist niemals sicher, richtige Resultate zu erhalten.

Nach diesen 12 Stunden wird das Volumen der Flüssigkeit durch freiwilliges Verdampfen auf etwa $\frac{1}{3}$ Liter concentrirt worden sein. Dies

nicht selten) einen analytisch nicht zu vernachlässigenden Gehalt an kohlen-saurem Kalk in den Sesquioxid-Niederschlag bekommen kann. Dagegen weiss ich sehr wohl, dass man bei eilenden technischen Analysen sich in vielen, um nicht zu sagen in den meisten Fällen von der doppelten Fällung des oxalsauren Kalkes dispensirt. Man möge dann wenigstens durch allmählichen Zusatz (entweder in einzelnen Portionen oder durch Ausfliessenlassen aus einer Pipette) des oxalsauren Ammoniaks dafür Sorge tragen, dass die mit dieser nur einmaligen Fällung verbundene Fehlerquelle (Mitfällen von etwas Magnesia) eine möglichst kleine sei (Man wird etwa um $\frac{1}{5}$ Proc. kohlen-sauren Kalk bei nur einmaliger Fällung zu viel finden können.)

¹⁾ Man möge derartige nähere Angaben über Grössenverhältnisse der bei vorstehenden Analysen anzuwendenden Bechergläser und Porzellanschalen und über die Volumenverhältnisse der zu fällenden Flüssigkeiten nicht für überflüssig halten. Solche präzise Angaben erleichtern ausserordentlich das rasche und sichere Analysiren.

²⁾ Bekanntlich ist oxalsaurer Kalk in Chlormagnesiumlösung etwas löslich und muss deshalb unbedingt sämtliche Magnesia in oxalsaurer Magnesia übergeführt werden. Daher der nothwendige ziemlich beträchtliche Ueberschuss von oxalsaurem Ammon.

ist die richtige Concentration, um im Filtrate (falls man von der doppelten Fällung des Kalkniederschlagcs Abstand nimmt) ohne weiteres Eindampfen die Magnesia direct zu fällen. Da man $\frac{1}{3}$ des Volumens der Flüssigkeit an verdünntem Ammoniak bei der Magnesiafällung zuzusetzen pflegt, so darf das entstandene Gesamtvolumen, aus welchem sich der Magnesia-niederschlag allmählich abscheidet, jedenfalls nicht über $\frac{1}{2}$ Liter betragen und wird man also zur Magnesiafällung mit Bechergläsern, die ebenso gross oder etwas grösser als die zur Kalkfällung verwendeten sind, gut auskommen.

Die ausgewaschenen Niederschläge von oxalsaurem Kalke lässt man inzwischen bei 100° einige Stunden im Trockenschranke¹⁾ trocknen und nimmt unterdessen die bei zweimaliger Fällung des Kalkniederschlagcs — welche hier nun besprochen sei — fast stets²⁾ vor der Magnesiafällung nothwendige Concentration der vom Kalkniederschlagc abfiltrirten und vereinigten beiden Filtrate vor.

Es ist vielleicht nicht ganz unnöthig, die Manipulation der doppelten Kalkfällung etwas näher zu besprechen. Man bringt die überstehende, vollkommen klare Flüssigkeit der ersten Fällung möglichst vollständig auf's Filter. Hierauf rührt man den im Becherglase verbliebenen Niederschlag zweimal mit heissem Wasser an, wobei man jedes Mal die abdecantirte Flüssigkeit auf das Filter bringt. Alsdann löst man den so möglichst ausgewaschenen Niederschlag im Becherglase wieder in Salzsäure unter schwachem Erwärmen, setzt etwas oxalsaures Ammoniak und Ammoniak in genügendem, geringem Ueberschuss hinzu (Prüfung auf vollständige Ausfällung durch Ammoniak!) und lässt den Niederschlag bei $50-70^{\circ}$ etwa 1 Stunde klar absetzen. (Da es sich bei dieser zweiten Fällung lediglich um eine Wiederausscheidung des schon gebildeten oxalsauren Kalkes aus salzsaurer Lösung, nicht um eine Neubildung des Niederschlagcs handelt, so genügt selbstverständlich eine viel kürzere Zeit zur völligen Abscheidung desselben, als bei der ersten Fällung.)

Man filtrirt nun durch dasselbe Filter auch dieses Mal ab und wäscht mit warmem Wasser den Niederschlag aus, wobei man sich aber strengc davor zu hütcn hat, frisches Waschwasser vor völligem Ablaufcn des vorher aufgegebenen auf das Filter zu bringen. Sonst erhält man zu leicht trübe Filtrate.

Die vereinigten beiden Filtrate vom Kalk-Niederschlagc werden in

¹⁾ Für technische Massenanalysen sehr geeignet ist mein von Dr. Muencke in Berlin zu beziehender, bei zahlreichen Trocknungen bestens sich bewährender „technischer Trockenschrank“ (Preis M. 325), dessen Beschreibung im 3. Bande dieses Werkes folgt.

²⁾ d. h. immer, wenn das Gesamtvolumen beider vereinigten Filtrate wesentlich mehr als $\frac{1}{3}$ Liter beträgt.

ziemlich geräumiger Porzellanschale mit Salzsäure schwach angesäuert¹⁾ und auf dem Wasserbade bis zu dem etwaigen Volumen von $\frac{1}{3}$ Liter oder auch noch stärker eingedampft. Die in die Bechergläser geeigneter Grösse (S. 658 oben) gebrachten und erkalteten Flüssigkeiten werden (zweckmässig unter Anwendung eines mechanischen Rührapparates, vgl. S. 575) entweder mit phosphorsaurem Natron oder mit Phosphorsalz gefällt. Es ist richtig, dass bei Anwendung von Phosphorsalz der Magnesianiederschlag viel rascher entsteht als mit phosphorsaurem Natron. Indessen pflege ich doch, wenn es mir auf absolute Zuverlässigkeit der Resultate ankommt, letzteres Reagens zur Fällung vorzuziehen. Ob man den Magnesianiederschlag nach 1 Stunde — wie bei Anwendung von Phosphorsalz — oder nach 2 bis 3 Stunden — wie bei Gebrauch von phosphorsaurem Natron — vgl. S. 16 oben — abfiltrirt, ist ja ohnehin ziemlich gleichgültig, da man gerade bei technischen Massenanalysen die Zwischenzeit zwischen dem Ausscheiden und Abfiltriren der Niederschläge stets vollkommen gut mit Bestimmung der bis dahin aufgesparten Niederschläge von Kieselsäure, Sesquioxyden und oxalsaurem Kalk ausfüllen kann.

Es sei hier an die Mahnung von R. Fresenius „nicht zu langes, aber auch nicht zu kurzes Auswaschen des Magnesianiederschlages“ (eben noch sichtbares, weisslich-bläuliches Opalisiren ohne Spur einer wirklichen Trübung mit salpetersaurer Silbernitratlösung²⁾) erinnert.

Wir kehren nun zu unseren getrockneten Niederschlägen von Calciumoxalat zurück! Das Calciumoxalat wird mittelst des Platinspatels möglichst vollständig in einen Platintiegel gebracht und in demselben bei beständig hin und her bewegter, den Boden des Tiegels eben schwach erglühen lassender Flamme in kohlen sauren Kalk verwandelt³⁾. Das Filter sammt daran noch haftendem Niederschlag wird in einen zweiten Platintiegel über dem Gebläse bis zum constanten Gewicht geglüht, der gefundene Aetzkalk auf kohlen sauren Kalk umgerechnet und letzterer der gefundenen Hauptmenge hinzuaddirt³⁾. — Man kann auch den oxalsauren Kalk in

¹⁾ Das schwache Ansäuern ist nöthig, weil Chlormagnesium beim Verdampfen in ammoniakalischer Lösung sich theilweise zersetzen könnte.

²⁾ Man wiederholt das schwache Glühen nach der Wägung nochmals, um sich von der Gewichtsconstanz zu überzeugen. Diese wird sich hierbei, falls man das Glühen sorgfältigst ausgeführt hat, stets ohne Mühe ergeben. Ist jedoch zu stark erhitzt worden (Bläuung von neutralem Lackmuspapier durch den nach dem Wägen mit Wasser befeuchteten Niederschlag), so ist das nachträgliche Befechten mit Ammoniumcarbonatlösung ein umständliches und unsicheres, weil leicht Verluste verursachendes Nothmittel.

³⁾ Diese auf zwei verschiedene Tiegel vertheilte Wägung des Kalkniederschlages (zum Haupttheile als Calciumcarbonat, zum sehr geringen Bruchtheile als Calciumoxyd) sieht sich lediglich in der Beschreibung vielleicht etwas complicirt

einem Muffelofen in viereckigen Platinkapseln (beide im späteren Abschnitte „Brennmaterialien“ beschrieben) oder in einem Hempel'schen Gasöfchen oder mittelst des Muencke'schen Patentbrenners (siehe 3. Bd. dieses Werkes) in Aetzkalk verwandeln, nachdem man sich durch vorheriges Probeglühen von 1 g reinem kohlen-sauren Kalk überzeugt hat, wie lange etwa das Glühen bis zum vollständigen Ausbleiben der Kohlensäure fortzusetzen ist. Kommt es auf sehr rasche Vollendung zahlreicher technischer Analysen an, so kann man das ganz oberflächlich (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde) im Trockenschranke getrocknete (oder zur Noth auch nur auf einem porösen Thonteller u. dgl. vorsichtig durch wiederholtes sanftes Aufdrücken von seiner nassen Feuchtigkeit zum grösseren Theil befreite) Filter sammt Niederschlag zuerst ganz vorne in der schon vorgewärmten Muffel völlig trocknen, dann allmählich nach dem hinteren Ende der Muffel zur völligen Verbrennung und Veraschung des Filters und Verwandlung des Oxalates in Calciumoxyd schieben. Man kann auf diese Weise gut vier Platinkästchen mit Calciumoxalat-Niederschlägen gleichzeitig in dem Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz glühen. Bei den heutigen hohen Preisen des Platins verursachen allerdings vier derartige Platinkästchen eine Ausgabe von ca. M. 80—100, die sich aber durch die vielfache sonstige Verwendbarkeit derselben (zu den in Fabriken so häufigen Aschenbestimmungen der Kohlen und Koks etc.) bezahlt macht.

Was die Behandlung des Magnesiumpyrophosphat-Niederschlages betrifft, so sei hier nur erwähnt, dass der technische Chemiker bei seinen meist eilenden Analysen sich fast nie die Zeit nehmen kann, den Niederschlag vor dem Glühen zu trocknen. Derselbe wird vielmehr (mit der Spitze nach oben) feucht (zweckmässig nach vorherigem Absaugen der Hauptfeuchtigkeit auf einem porösen Thonteller oder auf Filtrirpapier) in den Platintiegel gebracht und direct mit voller Flamme geglüht. Schwärzliche kleine, übrigens selten restirende Flecken des geglühten Niederschlages werden durch Umrühren mit dickem Platindraht, im Nothfalle durch (event. wiederholtes) Befeuchten des erkalteten Niederschlages mit gewöhnlicher reiner Salpetersäure, vorsichtiges Abrauchen derselben und Ausglühen des nun vollkommen weiss werdenden Niederschlages beseitigt.

b) Eisenoxyd und schwefelsaurer Kalk. 12,5 g nach S. 656 gepulverter Kalkstein werden auf einer jedenfalls 0,1 g scharf noch anzeigen-

an. In Wirklichkeit ist diese Methode nicht nur rasch ausführbar, sondern auch recht genau. Dabei wird der die Filterasche sammt dem geringen Bruchtheil (meist nur wenige Milligramme) von Aetzkalk enthaltende Tiegel bei beispielsweise 10 aufeinanderfolgenden Bestimmungen ununterbrochen und ohne Entleerung des Inhaltes benutzt, indem die soeben festgestellte Gewichtsmenge von Tiegel + Filterasche + Aetzkalk sofort wieder als Taragewicht für die folgende Bestimmung dient. Dagegen muss man selbstredend den resp. die Tiegel mit Ca CO_3 jeweils wieder (durch sorgfältiges trockenes Ausputzen) reinigen und frisch wiegen.

den Wage (zweckmässig benutzt man die auf S. 185 beschriebene Wage) in einem Becherglase abgewogen, hierauf in Salzsäure gelöst, die Lösung in einen 250 ccm-Kolben über- und dort bis zur Marke aufgefüllt und hiervon 200 ccm durch ein trockenes Faltenfilter filtrirte Flüssigkeit (entsprechend 10 g Kalkstein) mit Ammoniak gefällt. Der oberflächlich ausgewaschene Niederschlag wird — um ihn desto sicherer schwefelsäurefrei zu erhalten — nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung nochmals gefällt. Der die Sesquioxyde und etwas Kieselsäure enthaltende Niederschlag wird noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gelöst und die mit Zink reducirte Lösung nach starker Verdünnung mit Wasser und nochmaligem Versetzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure mit einer etwa 0,1 proc. Kaliumpermanganatlösung titirt, von welcher man bei Kalksteinen mit circa 1 Proc. Eisenoxyd 40—45 ccm verbrauchen wird. Ich ziehe diese bekannte Art der Titration in schwefelsaurer Lösung (also mit Vermeidung einer salzsauren Lösung und des dann nöthigen Zusatzes von ca. 20 ccm einer 20 proc. Mangansulfatlösung) als viel schärfere Endreaction gebend entschieden vor. Man merkt sich das der titirenden Flüssigkeit zur Reduction und zur Titration zugesetzte Gesamtvolumen der verdünnten (1 : 4) Schwefelsäure, sowie das zur Titration zugefügte Volumen destillirtes Wasser, ermittelt in einem besonderen Versuche die für dieses Säure und Wasser enthaltende Gesamt-Flüssigkeitsvolumen zur auf einige Zeit bleibenden schwachen Rosafärbung verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung und zieht diese Zahl ab von der Gesamtzahl ccm verbrauchten Permanganats.

Die beiden vereinigten Filtrate des doppelt gefällten Sesquioxyd-Niederschlag werden mit Salzsäure schwach sauer gemacht und aus der beinahe zum Sieden erhitzten Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Diese Methode hat den Vorzug, Eisenoxyd und Calciumsulfat unter Vermeidung des zeitraubenden Abdampfens der salzsauren Flüssigkeit und Austrocknens des Eindampfdruckstandes rasch neben einander zu bestimmen. Sehr häufig begnügt man sich aber, bei technischen Analysen von Kalksteinen nur die Sesquioxyde zusammen und das (selten über 0,1—0,25 Proc. betragende) Calciumsulfat gar nicht zu bestimmen.

c) Auch die Feuchtigkeit wird häufig bei technischen Analysen nicht bestimmt, da sie in der Regel unter $\frac{1}{5}$ Proc. betragen wird, also bei Betriebsanalysen vernachlässigt werden kann. Man sieht es den Kalksteinen und noch mehr dem Kalksteinpulver leicht an, wenn dieser Procentbetrag überschritten ist. Selbstverständlich wird man die Feuchtigkeit auf alle Fälle bestimmen, wenn die Steine kurz vorher dem Regen oder Wassertransport ausgesetzt waren.

3—5 g wie oben gepulverter Kalkstein werden 3—4 Stunden bei 110 bis 120° im Trockenschranke auf einem grösseren Uhrglase erhitzt.

d) Die Alkalien werden ebenso wie die organische Substanz im technischen Betriebe nur höchst selten (so gut wie gar nicht) bestimmt.

Die qualitative Prüfung auf Alkalien¹⁾ ist kaum nöthig, da solche in Spuren jeder Kalkstein zu enthalten pflegt.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung benutzt man am besten die von A. Herzfeld²⁾ angegebene Methode. Da es sich bei den Alkalien im Kalkstein meist nur um unter, jedenfalls nicht wesentlich über 0,1 Proc. ausmachende Beträge handelt, so thut man gut daran, etwas mehr Substanz als Herzfeld angiebt, zu nehmen, am besten wohl ca. 10 g. Diese Gewichtsmenge wird auf irgend eine passende Art (Perrot'scher Ofen etc.) bis zur völligen Zersetzung des Kalksteines geglüht. Alsdann zieht man den Glührückstand mit heissem Wasser aus, leitet Kohlensäure ein, um den gelösten Kalk zu entfernen, verdampft nach dem Filtriren unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Trockne, nimmt mit neutralem Ammoniumcarbonat (S. 169 No. 3) auf, filtrirt und erhält durch Verdunsten der Lösung und schwaches Glühen in einem gewogenen Platingefäss die Summe der Chloralkalien. Event. könnte man dann noch mittelst Platinchlorids die Menge des Kalis bestimmen.

Vgl. auch die Bestimmung der Alkalien nach Jäger und Krüss im Abschnitte „Cement“.

e) Die organische Substanz des Kalksteines kann man einigermassen genau nur nach dem immerhin noch approximativen Verfahren von R. Fresenius bestimmen, indem man den gepulverten Kalkstein in geeigneter Menge in einem Porzellan- oder Platinschiffchen vertheilt, im Sauerstoffstrom (wie bei Kohlenstoffbestimmung von Eisen) in einer Verbrennungsröhre im Verbrennungsofen erhitzt, die Kohlensäure im Kaliapparate absorbirt und für 58 Gewichtstheile Kohlenstoff (4,5 Theile Wasserstoff) 100 Theile organischer Substanz rechnet.

Die andere Methode: Wägen des Kieselsäureniederschlags sammt organischer Substanz, Glühen desselben und Ermittlung der letzteren aus der Differenz ist ganz unzuverlässig, falls es sich nicht um grössere Mengen organischer Substanz (wie bei bituminösen Kalksteinen) handelt. Aber auch dann muss man das Trocknen des Si O₂-Niederschlags unbedingt bei 120° (nicht darunter) vornehmen, da ein solcher zuerst bei 100° und dann bei 120° getrockneter Niederschlag schon an und für sich Gewichts-differenzen zeigt. Auch hat man zu bedenken, dass diese Methode nur die in verdünnter Salzsäure unlösliche organische Substanz finden lässt.

f) Die Zusammenstellung der Analysenresultate. Es ist im technischen Betriebe ganz allgemeine Sitte, von einer Kohlensäurebestim-

¹⁾ Nach Engelbach, Fresenius, quant. Analyse II, 334.

²⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ 1887, 445.

mung des Kalksteins abzusehen, da eine sorgfältige sonstige Analyse desselben den Gehalt an „Gesamtkohlensäure“, welcher Posten bei jeder correcten Kalksteinanalyse besonders angegeben werden muss, durch Berechnung genügend genau finden lässt. Man berechnet allen Kalk (nach Abzug des als Calciumsulfat enthaltenen kleinen Betrages) als Calciumcarbonat, alle Magnesia als Magnesiumcarbonat, aus welchen beiden Daten ihrerseits die Gesamtkohlensäure sich ergibt. Es ist üblich, alles gefundene Eisen als Sesquioxid (nicht etwa als Carbonat oder Oxydul) anzugeben. Eine gute Kalksteinanalyse soll, auch wenn man Wasser und Calciumsulfat (also mit Ausschluss von Alkalien und organischer Substanz) mitbestimmt hat, nur etwa 99,9 Proc. ergeben, da die beiden letztgenannten, nicht bestimmten Bestandtheile rund 0,1 Proc. betragen. Ergiebt die eben besprochene Zusammenstellung der Analysenresultate mehr als 100 Proc., so ist eine directe Kohlensäurebestimmung nothwendig, da alsdann unter Umständen ein Theil des Kalkes als Calciumsilicat im Kalkstein vorhanden sein kann, während man irrtümlich allen Kalk mit Ausnahme des an SO_3 gebundenen als Calciumcarbonat berechnet hatte.

g) Die directe Kohlensäurebestimmung, welche also in solchen Fällen erfolgen muss, und die auch sonst zur Controle der Resultate vorzunehmen jedenfalls nur nützen kann, nimmt man entweder in einem der bekannten Kohlensäurebestimmungsapparate (siehe bei Kalkmilch S. 673 die Bestimmung des kohlensauren Kalkes mit dem Bunsen'schen Kohlensäureapparate) oder mittelst des neuen Apparates von Lunge¹⁾ vor.

2. Die abgekürzte technische Analyse des Kalksteines.

Die hier unter a) und b) beschriebenen Prüfungen setzen voraus, dass der betreffende Kalkstein einen nur unbedeutenden Gehalt an kohlensaurer Magnesia hat, so dass man ohne grossen Fehler alles Carbonat als Calciumcarbonat berechnen kann.

a) Die Prüfung mit dem Baur'schen Apparate (S. 74) ist eine ausserordentlich einfache und bequeme und kann desshalb bestens empfohlen werden. Allerdings sind die Unterabtheilungen des Gasmessrohres am Baur'schen Apparate bis jetzt nur halbe Cubikcentimeter, entsprechend halben Procenten, so dass noch etwa Viertelprocente kohlensaurer Kalk abgeschätzt werden können. Indessen genügt dies vollkommen für derartige summarische Prüfungen der Technik, wo Kürze der Ausführung das wesentlichste Erforderniss ist. Wir geben nachstehend die Baur'sche Tabelle, welche die bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen abzuwägenden Milligramme Kalkstein angiebt, um in dem entwickelten Gas direct Procente kohlensauren Kalkes ablesen zu können.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1891, 232.

Tabelle der Gewichtsmengen Untersuchungs-Substanz für Gewichtsprocente an reinem kohlen-sauren Kalk.

Bar. mm.	10° C.	12 $\frac{1}{2}$ ° C.	15° C.	17 $\frac{1}{2}$ ° C.	20° C.
710	403 mg	399·5 mg	396 mg	392·5 mg	389 mg
715	406 -	402·5 -	309 -	395·5 -	392 -
720	409 -	405·5 -	402 -	398·5 -	395 -
725	412 -	408·5 -	405 -	401·5 -	398 -
730	415 -	411 -	407 -	403·5 -	400 -
735	418 -	414 -	410 -	406·5 -	403 -
740	421 -	417 -	413 -	409·5 -	406 -
745	424 -	420 -	416 -	412·5 -	409 -
750	426 -	422·5 -	419 -	415·5 -	412 -
755	429 -	425·5 -	422 -	418 -	414 -
760	432 -	428·5 -	425 -	420·5 -	417 -
765	434 -	430·5 -	427 -	423 -	419 -
770	437 -	433·5 -	430 -	426 -	422 -
775	440 -	436·5 -	433 -	429 -	425 -
780	443 -	439 -	435 -	431 -	428 -

Hat man beispielsweise eine Temperatur von 17 $\frac{1}{2}$ ° und einen Barometerstand von 765 mm, so hat man zu Folge dieser Tabelle genau 0,423 g Kalkstein abzuwägen, um in den im Messrohr abgelesenen Cubikcentimetern Kohlensäure direct Procente kohlen-sauren Kalkes ablesen zu können.

b) Man löst 1 g Kalkstein in 25 ccm Normalsalzsäure (S. 156) und titrirt mit Normalnatronlauge zurück. Werden die von dieser verbrauchten Cubikcentimeter von 25 abgezogen, so ergiebt der Rest multiplicirt mit 2,8 den Procentgehalt von Kalk oder multiplicirt mit 5 den Procentgehalt von kohlen-saurem Kalk.

c) Will man rasch ermitteln, welcher von zwei oder mehreren vorliegenden Kalksteinen für die Saturation am besten sich eigne (also am meisten Kohlensäure entwickele), so wird zwar schon die Prüfung sub a) hierfür einen genauen Anhalt geben. Rascher aber kommt man zum Ziele, wenn man in dem S. 78 beschriebenen Apparat die Kalksteine nach der dort angegebenen Weise prüft. Wägt man von den betreffenden Kalksteinen ausserdem je 5 g auf einer 0,1 g noch angehenden Wage im Becherglase ab, löst in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt den „Gesammt-Ammoniakniederschlag“ (Kieselsäure, Thon, Eisenoxyd, Thonerde), so hat man in kürzester Zeit ein für die Praxis sehr wohl verwerthbares Bild von der Qualität der in Frage kommenden Kalksteine.

Anhang. Die Analyse stark thonhaltiger Kalksteine erfolgt wie die des Cementes. Will man den Gehalt an Thon näher ermitteln, so schliesst

man den Kalkstein zuvor durch Glühen über dem Gebläse auf. (Sehr thonhaltige Mergel bedürfen hierbei noch eines besonderen Zusatzes von reinem, feingepulvertem, kohlensaurem Kalk.)

B. Kalk.

Im technischen Betriebe erstreckt sich die Untersuchung auf den aus den Kalköfen gezogenen gebrannten Kalk, auf die aus ihm hergestellte Kalkmilch und auf den bei ihrer Bereitung verbleibenden Rückstand.

Die ausserdem noch in vielen Industrien bei der Scheidung und Zersetzung von Flüssigkeiten mittelst Kalk gewonnenen rückständigen Schlammproducte können unschwer unter Zugrundelegung der in diesem Abschnitte besprochenen Methoden untersucht werden. (Vgl. auch bei dem Abschnitte „Zucker“ die Untersuchung des Scheide- und Saturationsschlammes.)

1. Gebrannter Kalk.

Abgesehen von seiner wichtigsten Anwendung als Luftmörtel und von seiner Benutzung als Dünger dient der Kalk als billigste starke Base namentlich zur Fabrikation der Aetzalkalien, zur Regeneration des Ammoniaks aus den Chlorammoniumlaugen der Ammoniaksodafabriken, sowie überhaupt zur Gewinnung von Ammoniak aus seinen Salzen, zur Fabrikation des Chlorkalkes und chlorsauren Kalis, in der Sodafabrikation nach Le Blanc, als Zusatz zum Glase, in der Fabrikation der Kerzen, zur Herstellung von Alaun und schwefelsaurer Thonerde aus Kryolith, zum Reinigen des Leuchtgases, zur Scheidung der Zuckersäfte und zum Entzuckern der Melasse¹⁾. Für letzteren Zweck muss er bei den meisten hierfür gebräuchlichen wichtigeren Kalkverfahren²⁾ fein gemahlen sein, und verlangt namentlich das Steffen'sche Ausscheidungsverfahren die Anwendung eines feinst gemahlten (und vollkommen hydrاتفreien) Kalkstaubes.

Für Scheidungskalk muss der Kalkstein möglichst rein sein, so dass der daraus gebrannte Kalk mindestens 82—86 Proc. Calciumoxyd enthält. Von schädlichem Einfluss sind bei der Verwendung in der Rübenzuckerfabrikation Gyps und Alkalien und ist hierbei wohl zu beachten, dass die im unlöslichen Thone von thonigem Kalkstein vorhandenen Alkalien durch das Brennen im Kalkofen löslich gemacht werden. Die Alkalien beeinträchtigen die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers. Ein in der Zuckerfabrikation verwendbarer Kalkstein darf keinesfalls mehr als 0,25 Proc. Alkalien enthalten.

¹⁾ Die Untersuchung von Zuckerkalk siehe in Bd. II dieses Werkes S. 296.

²⁾ Ueber die Anwendung des Kalkes zur Melasseentzuckerung vergl. „Die Melasse und ihre Verwendung“. Magdeburg 1887. J. Neumann.

Ebenso lästig ist für Scheidekalk ein grösserer Gehalt an Magnesia¹⁾, da letztere das Volumen des Scheideschlammes und hierdurch die Zucker- verluste vermehrt. Bei der Melasseentzuckerung ist der Gehalt des ge- brannten Kalkes an Magnesia völlig werthloser Ballast, wie schon S. 655 näher erläutert wurde.

Man unterscheidet in der Praxis zwischen „fetttem“ und „magerem“ Kalk. Kalksteine mit unter 10 Proc. „Thonsubstanz“ (d. h. ausser Thon, Kieselsäure und Sesquioxide) liefern „fetten Kalk“. Kalksteine mit über 10 Proc. solcher fremder Beimengungen geben „mageren Kalk“. 1 Cubik- meter fetter Kalk giebt 2—3 Cubikmeter steifen Kalkbrei und 1 Cubik- meter magerer Kalk liefert 1—2 Cubikmeter Kalkbrei. Der Kalkbrei von fettem Kalk sieht rein weiss aus, fühlt sich fein und weich an und ver- trägt viel mehr Sandzusatz als solcher von magerem Kalk (siehe Näheres auf S. 668 bei „Kalkmörtel“), welcher gewöhnlich auch eine unreinere, dunklere Farbe hat und sich sandig anfühlt.

Unter „schwarzem Kalk“ versteht man einen mageren Kalk mit hydraulischen Eigenschaften, welcher aus thon- und bitumenhaltigem Kalk- stein gewonnen wurde. Dieser zu Fundirungsarbeiten vielfach benutzte Kalk hat einen cementähnlichen Charakter und muss deshalb sowohl sein Brennen als sein Löschen mit Vorsicht geschehen.

Eine Untersuchung des gebrannten Kalkes wird nur selten vorge- nommen. Man kann ja auch jederzeit die bei der Analyse des Kalksteines gefundenen Zahlen auf gebrannten Kalk umrechnen. Ausserdem sieht der Fabrikant durch die Prüfung der Kalkmilch und des bei ihrer Bereitung verbleibenden Kalkrückstandes ganz deutlich, ob der angewandte Kalk gut oder schlecht ist. Er wird deshalb die etwas lästige und (wegen sofortiger Absorption von Kohlensäure und Feuchtigkeit) etwas unsichere Analyse des gebrannten Kalkes in der Regel vermeiden.

Die Untersuchung des gebrannten Kalkes. a) Die Probe- nahme hat, um Absorption von Kohlensäure und Wasser zu vermeiden, direct an den Kalköfen zu geschehen, so lange der gezogene Kalk sich noch etwas warm anfühlt. Mittelst eines reinen Hammers zerschlägt man an Ort und Stelle nöthigenfalls eine grössere Anzahl solcher noch warmer Stücke in kleinere, bequem in eine mitgebrachte grössere Flasche mit ein- geschliffenem Stöpsel zu füllende Stücke. Letztere sind im Laboratorium möglichst rasch grob zu pulvern, worauf man die eilend gezogene Durch- schnittsprobe in einer mit eingeriebenem Stöpsel verschliessbaren Probe- flasche aufhebt. Trotz grösster Eile bei diesen Manipulationen ist selbst- verständlich hierbei die Absorption von Kohlensäure und Wasser nicht gänzlich zu vermeiden.

¹⁾ Vergl. auch die Bemerkungen auf S. 655.

b) Die gesammte Kalkanalyse wird genau so wie die entsprechende des Kalksteines ausgeführt, d. h. 1,000 g der sub a) erhaltenen grob gepulverten Durchschnittsprobe werden sehr rasch auf einem Uhrglase abgewogen und in einer Porzellanschale von der auf S. 656 angegebenen Grösse mit etwas lauwarmem Wasser behufs Löschen befeuchtet. Man giebt dasselbe zuerst nur tropfenweise auf den Kalk, bis das Löschen beginnt, welches man sich selbst beendigen lässt. Alsdann giebt man noch etwas warmes Wasser hinzu, verrührt den ziemlich dünnen Kalkbrei gleichmässig und versetzt alsdann vorsichtig allmählich mit Salzsäure bis zu vollendeter Zersetzung und Lösung. Im Uebrigen verfährt man genau wie bei „Kalkstein“.

Die Bestimmung der Alkalien erfolgt ebenfalls nach den bei „Kalkstein“ angegebenen Methoden.

c) Die Prüfungen des Kalkes auf Ausgiebigkeit und auf „Stehen“ werden meist durch den blossen Augenschein vorgenommen. Je grösser die Volumenzunahme des Kalkes beim Löschen, desto „ausgiebiger“ und besser ist er¹⁾. Gut gebrannter Kalk ist leicht und bleibt längere Zeit in zusammenhängenden Stücken, ehe er zerfällt (d. h. er „steht“). Gut gebrannter Kalk muss sich beim Uebergiessen mit Wasser rasch erwärmen und löschen. Zu stark gebrannter Kalk löscht sich schwer oder gar nicht, zu schwach gebrannter löscht sich nur theilweise, während die ungelöschten Stücke starke Kohlensäurereaction geben.

d) Rasche Prüfung des gebrannten Kalkes auf seinen Gehalt an Kalk (nach Degener). Man wägt 100—150 g Kalk ab, löscht ihn völlig und bringt den Brei in einen Halbliterkolben. Man füllt bis zur Marke, pipettirt unter Umschütteln 100 ccm heraus, lässt dieselben in einen Literkolben fliessen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalt 25 ccm, welche man in eine Porzellanschale giebt. Man setzt einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalk und etwas alkoholisches Phenacetolin (S. 134) hinzu und titirt unter stetem Umrühren mit Normalsalzsäure. Man setzt letztere so lange hinzu, als die an der Einfallstelle gelb werdende Flüssigkeit sofort wieder roth wird. Wenn das Rothwerden einige Sekunden auf sich warten lässt, liest man ab und setzt wieder zwei Tropfen Säure zu; wenn die Flüssigkeit jetzt gelb bleibt, so war die vorige Ablesung richtig; wenn sie wieder roth wird, so war es noch zu früh.

e) Die Prüfung des als Dünger verwendeten Kalkes kann summarisch wie folgt vorgenommen werden. Man bestimmt in 1 g Sub-

¹⁾ W. Michaelis hat zur Prüfung auf Ausgiebigkeit das Mörtelvolumenometer construirt. Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung X, 101; Feichtinger's „chemische Technologie der Mörtelmaterialien“. Braunschweig 1885, 6. Der Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungsmethoden“ beschrieben.

stanz genau nach S. 656 die Kieselsäure resp. das in Salzsäure Unlösliche und im Filtrate derselben die Sesquioxide, sowie in der doppelten Gewichtsmenge einer zweiten Probe den Glühverlust (Wasser + Kohlensäure). Weitere 5 g werden in Salzsäure gelöst und ohne Filtration mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gelöst und die Fällung wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und im Filtrate die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise mit Molybdänlösung bestimmt.

Man zählt alle diese Bestandtheile zusammen, zieht die Summe von 100 ab und findet so durch Differenz Kalk und Magnesia.

Anhang.

Der Kalkmörtel und seine Prüfung¹⁾.

Sehr wichtig für die Güte des Mörtels ist die gute Leitung des Löschprocesses und die richtige Qualität des Sandes. Letzterer soll nach Löwe²⁾ scharfkantig und möglichst rein sein, besonders nicht Humus und thonige Substanzen enthalten, welche jedenfalls durch Waschen entfernt werden müssten. Zwischen den Fingern zerrieben, soll er diese nicht beschmutzen und nicht stäuben, dabei knirschen und sich scharf anfühlen. Gewöhnlich wird Quarzsand verwendet, sodann Sand aus krystallinischem Dolomit und Kalk, welcher noch nicht durch Fortbewegung im Wasser gerundet und geglättet ist, aber auch zerriebene Hochofenschlacken und Ziegelmehl aus hart gebrannten Steinen.

Das Wasser zur Mörtelbereitung darf nicht salzhaltig oder überhaupt verunreinigt sein. Regen-, Fluss-, Teichwasser ist also besser als Quell- oder Brunnenwasser.

Das Verhältniss von Sand zu Kalk wechselt, je nachdem der Mörtel für Mauerwerk über oder unter der Erde, zu Ziegelmauerwerk oder zu Mauerwerk aus grossen oder weniger grossen Bruchsteinen verwendet werden soll.

Nach Feichtinger³⁾ rechnet man in der Praxis auf 1 cbm steifen Kalkbrei aus fettem Kalk 3—4 cbm Sand (etwa 6 Th. dem Gewichte nach), bei magerem nimmt man auf 1 cbm $1\frac{1}{2}$ —2 cbm Sand, weil der magere Kalk fremde Gemengtheile enthält, die im Mörtel die Wirkung

¹⁾ Ueber die Verwendung kalkmörtelähnlicher Mischungen (6 Sand:1 Kalk) zur Fabrikation von Kalksandziegel etc. siehe den am Schlusse des Abschnittes Mörtel-Industrie (als Anhang zu „Wasserglas“) sich findenden Artikel „Kunststeine“.

²⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, 1887, 607.

³⁾ „Chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ 1885, 69.

von Sand haben. Nach Ziurek sollen zur Herstellung eines dauerhaften und guten Kalkmörtels die Mörtelsubstanzen in solchen Mischungsverhältnissen zusammensetzen sein, dass der trockene Mörtel 13—15 Proc. Kalkhydrat enthält.

Wird der Mörtel für Mauerwerk unter der Erde oder für grosse Bruchsteine, d. h. also für Bauten, die unter ziemlicher Pressung und grösserem Abschlusse der Luft stehen, verwendet, so kann man aus beiden Gründen im Kalkzusätze herabgehen, also von 1:3 etwa auf 1:4 und 1:5 und zuweilen noch viel weiter herab.

Für gewisse Fälle kann es wünschenswerth sein, einen Mörtel mit „Thon-Kiesel-Kalk-Bindemittel“ (nicht mit blossem Kalk-Binde-Mittel) zu erzielen, und bereitet man alsdann zuerst für sich getrennt je eine Mischung von Luftmörtel (1:3) und Cementmörtel (1:3), die man hierauf mit einander vermengt.

Ein gutes Mischungsverhältniss für den (billigen) Kalkcementmörtel (verlängerten Cementmörtel) ist 1 Gew.-Th. Portlandcement, 0,5 Gew.-Th. Kalkhydrat (1 Th. bei 100° getrockneter Kalkbrei) und 7 Gew.-Th. Sand.

Unter Betonmörtel (Grobmörtel, Gussmörtel, Steinmörtel) versteht man eine Mischung von Wassermörtel mit Füllsubstanz (Kies, kleingeschlagenen Steinen etc.). Zur Herstellung dieses Mörtels benutzt man fetten Kalk mit Puzzolanen (Trass, Santorinerde etc.), den eben erwähnten Kalkcementmörtel, ferner hydraulischen Kalk, Romancement, Portlandcement. — Die Güte des Betons hängt nicht allein von der Qualität der Materialien, sondern auch sehr von ihrem Mischungsverhältniss ab. Da der Portlandcement am meisten Sandzusatz verträgt und unter allen Cementen in Bezug auf Bindekraft und Festigkeit der vorzüglichste ist, so wird er jetzt am meisten zu Betonarbeiten benutzt und giebt man hierbei reinem Quarzsande den Vorzug. — Bei Auswahl der Steine (Geschläge) sehe man nach Feichtinger¹⁾ auf Härte, Zähigkeit, Rauheit des Bruches und Scharfkantigkeit der Bruchstücke. Geschlagene Steine sind abgerundetem Flusskies und porösen Steinen von muscheligen oder sandigem Bruche vorzuziehen; ein Haupterforderniss ist aber ihre Reinheit; schmutzige sind unbrauchbar, da sie sich nur höchst unvollkommen mit dem Mörtel verbinden. Vor dem Gebrauche müssen die Steine in's Wasser getaucht werden, einmal um sie zu reinigen und sodann, damit sie dem Mörtel nicht so schnell seine Feuchtigkeit entziehen und dadurch seine vollständige Erhärtung beeinträchtigen. Endlich sind auch die Steine in Stücken nicht unter Wallnuss- und nicht über Kindesfaustgrösse zu verwenden.

In neuerer Zeit wird der Beton nach Feichtinger (l. c.) vielfach

¹⁾ „Chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ 1885, 321.

verwendet zu Fundirungen, wie überhaupt zur Anlage von Bauwerken unter Wasser, zu Röhren und Canälen, zu Brücken und Durchlässen, zu Quai-, Hafen- und Seemauern, zu Cysternen und Bassins, zur Herstellung von Strassen und Trottoirs, zur Erbauung von Gebäuden, zu Gussmauern, Gussgewölben und Estrichen, sowie zur Darstellung der verschiedenartigsten kleineren Baugegenstände zu mannigfaltigen Zwecken.

1 Liter eingerüttelter Kalkbrei soll wenigstens 1,35 kg wiegen und 2,86 g Kalkbrei sollen beim (raschen) Trocknen und darauf folgenden Glühen im Platintiegel wenigstens 1,0 g (d. h. 35 Proc.) Glührückstand hinterlassen, wenn er zur Mörtelbereitung gut sein soll. Es versteht sich von selbst, dass diese Probe keineswegs endgültig über die Qualität, sondern nur über den Grad des Wassergehaltes entscheidet. Letzteren kann man aber nach Löwe (l. c.) nicht etwa aus der äusseren Beschaffenheit des Breies annähernd beurtheilen, da die verschiedenen Kalksteinsorten beim Löschen zu Brei bei gleichem Trockengehalte eine sehr verschiedene Consistenz zeigen können.

Nach Stingl¹⁾ hängt die Güte eines Kalkes für die Mörtelfabrikation in letzter Instanz von der Menge Wasser ab, die das Calciumhydroxyd zu binden im Stande ist, was bedingt, dass die Dichte eines Kalkbreies um so kleiner ist, je mehr Wasser in ihm enthalten ist, oder je besser der Kalk ist. Hat man daher ermittelt, wie viel Wasser (dem Gewichte nach) ein bestimmtes Quantum Calciumoxyd, dessen Dichte²⁾ rund zu 2,3 genommen werden kann, aufzunehmen im Stande ist, um einen dünnen Kalkbrei von bestimmter Consistenz zu bilden, und bestimmt man hierauf die Dichte dieses Kalkbreies, so kann man mit Hülfe dieser zwei Daten ganz genau berechnen, wie gross die Volumenvermehrung des betreffenden gebrannten Kalkes ist. Man hat dann für den vagen Ausdruck „Gedeihen“ eine Zahl gewonnen, die einen sichern Calcül gestattet.

Stingl (l. c.) prüfte reines Calciumoxyd, sowie drei gut gebrannte und von ihm analysirte Kalksorten aus der Bukowina auf die Verhältnisse bei der Wasserbindung und auf die Dichte des Breies und fand:

	Reines Calciumoxyd	Kalk von Kimpolung	Kalk von Krasna	Kalk von Jesopol
Enthalten Ca O	100,0 Proc.	98,06 Proc.	97,96 Proc.	94,68 Proc.
50 g desselben gaben dünnen Kalkbrei	572,3 ccm	543,8 ccm	438,4 ccm	233,5 ccm
Die Dichte dieses Kalkbreies betrug	1,1007	1,107	1,145	1,280

¹⁾ Oest.-Ung. Thonwaaren-Techn. 1878, No. 6, 9 u. 10; Zwick, „Kalk und Luftmörtel“. Wien, A. Hartleben, 1879, 167.

²⁾ Nach Stingl (l. c.) hat Calciumoxydhydrat eine Dichte von 2,0068, Calciumoxyd von 2,2896.

Nach Foss¹⁾ hat sich der Apparat von Holmblad zur Bestimmung des Kalkgehaltes in Kalkmörteln auf Bauplätzen bewährt. Eine gemessene Menge Mörtel wird mit Salzsäure unter Anwendung von Rosolsäure (S. 132) als Indicator titirt. Der Inhalt des Messgefässes entspricht 5 g Mörtel mit 14 Proc. Wasser, also einem Gehalte von 4,3 g trockenem Mörtel. Das Volumen der aus einer passend eingerichteten Flasche zugegossenen Salzsäure wird am Neutralisationsapparate abgelesen, der so eingetheilt ist, dass ein Theilstrich 1 Proc. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (auf trockenem Mörtel bezogen) angiebt. Guter gewöhnlicher Mörtel soll 8—10 Proc. Kalkhydrat enthalten.

Man untersucht den Kalkmörtel ausserdem auf:

a) Größere Steine, die man aus einer grösseren gewogenen Probe des Mörtels unter Zuhilfenahme einer Reibschale, der trockenem Finger und eines Porzellansiebes mit weiten Maschen trennt und wiegt. Für die folgenden Bestimmungen verwendet man zwar ausschliesslich nur den abgeseibten Feinmörtel, rechnet die Resultate aber stets auf den steinhaltigen Gesamtmörtel um.

b) Feuchtigkeit. Hat man diese Bestimmung häufig zu machen, so lässt man sich am besten einen Dampftrockenschrank herstellen, dessen beide schmalen Seitenwände mit je einer Oeffnung versehen sind, durch welche eine gewöhnliche Verbrennungsröhre gesteckt werden kann. In derselben kann man gleichzeitig vier mit Feinmörtel beschickte (Kupfer-) Schiffchen im wasser- und kohlenstofffreien Luftstromen trocknen. $1\frac{1}{2}$, auch schon 1stündiges Trocknen genügt.

Diese Bestimmung ist von besonderer hygienischer Wichtigkeit, wenn es sich um die Frage der Bewohnbarkeit eines Hauses handelt. Man nimmt an, dass ein Haus bewohnbar ist, wenn die durchschnittliche Feuchtigkeit des Gesamtmörtels in Fugen und Verputz nicht über 1 Proc. beträgt. Mit Hilfe von guter mit Lüftung verbundener Heizung lässt sich auch ein Haus mit bis 1,5 Proc. Wassergehalt im Mörtel ohne jegliches Bedenken bewohnen.

Als absolut trocken ist eine Wand anzusehen, wenn der Wassergehalt des Gesamtmörtels 0,4—0,6 Proc. beträgt.

Die Kohlensäureaufnahme des Mörtels, welche zwar nicht für sein Trocknen, wohl aber für sein steiniges Erhärten unerlässlich ist, findet reichlich nur statt, wenn der Mörtel zwischen 5 und 0,7 Proc. Wasser enthält. Weder nimmt eine nasse Mauer aus feuchter Luft, noch eine trockene Mauer aus trockener Luft erheblich Kohlensäure auf. Man soll also nicht putzen, ehe der Fugenmörtel eine Zeit lang einen Wassergehalt gehabt hatte, bei dem eine energische Kohlensäureaufnahme stattfinden kann.

¹⁾ Thonind. Z. **13**, 143; Dingl. **281**, (1891) 115.

c) Das Hydratwasser bestimmt man am einfachsten indirect durch titrimetrische Ermittlung des freien Kalkes. Man kann auch den nach b) getrockneten Mörtel glühen und sein Hydratwasser in einem Chlorcalcium- oder einem mit conc. Schwefelsäure getränkten Bimssteinapparate absorbiren lassen.

d) Die Bestimmung der Kohlensäure hat keinen Werth, da der Sand oft calciumcarbonathaltig ist.

2. Kalkmilch.

1. Specificisches Gewicht. Man tarirt einen Literkolben, füllt denselben mit der Kalkmilch bis zur Marke, spült aussen mit Wasser ab, entfernt die über der Marke an der inneren Glaswandung haftenden Kalktheile mittelst eines mit Filtrirpapier umwickelten dicken Glasstabes und wägt abermals.

2. Gesamtkalk. Wenn man bedenkt, ein wie wechselndes Gemenge von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Thon, Sand, Koks etc. die Kalkmilch verschiedener Provenienz ist, so wird man ohne Weiteres begreifen, dass unmöglich eine allgemein gültige Tabelle existiren kann, welche aus dem specificischen Gewichte der technischen Kalkmilch den Gehalt derselben an Kalk pro Liter finden lässt. Derartige Tabellen werden nur für aus reinem Aetzkalk bereitete Kalkmilch richtig sein, d. h. für die Praxis keine Bedeutung haben. Für manche Kalkmilch mögen diese Tabellen zufällig annähernd stimmen, ebenso gewiss zeigen sie in zahlreichen anderen Fällen die allergrössten Differenzen gegenüber der titrimetrischen Bestimmung, die desshalb auch unter allen Umständen zur Feststellung des Gehaltes vorgenommen werden muss.

Die titrimetrische Ermittlung des Gesamtkalkes geschieht, indem man 50 ccm der gut durchgeschüttelten Kalkmilch abmisst, zu 1000 ccm verdünnt und 100 ccm hiervon nach Zusatz von alkoholischer Phenacetolinlösung (S. 134) mit Salzsäure oder mit der für Sodatitrationen angewandten Schwefelsäure (S. 154) bis zum Eintritte der gelben Färbung titirt. — Ebenso gut kann man indessen empfindliche Lackmustinctur (S. 113) als Indicator benutzen und unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier (S. 146) titiren, bis das Papier eben schwach zwiebelroth gefärbt ist.

3. Kohlensaurer Kalk. Selbstverständlich hat es für den Fabrikanten Interesse zu wissen, wie viel Kalk der Kalkmilch durch den unvermeidlichen Zutritt der Luft in Calciumcarbonat übergegangen ist, weil letzterer Betrag beim Scheiden und ähnlichen Verwendungen der Kalkmilch unwirksam ist. Nachlässige Bereitung und Behandlung der Kalkmilch zeigt sich durch vermehrten Gehalt an Calciumcarbonat.

In das gewogene trockene Zersetzungskölbchen des bekannten Bunsen'schen Kohlensäureapparates¹⁾ bringt man mit Hilfe einer dünnen, an beiden Seiten offenen Glasröhre oder einer Pipette, deren Spitze abgeschnitten wurde, resp. einer Pipette mit weiter Ausflussspitze²⁾ einige (6—8) Gramm der sorgfältig unter Luftabschluss gesammelten und aufgehobenen Kalkmichprobe, reinigt den Hals des Kölbchens von anhaftendem Kalk, wägt die Kalkmilch, dann den zusammengesetzten Apparat (wobei die Kalkmilch nicht mit Wasser verdünnt und die Säurekugel mit mässig verdünnter, durchaus nicht mehr rauchender Salzsäure gefüllt wurde), stellt ihn, nachdem man die Säure in das Zersetzungskölbchen übergesaugt hat, mittelst eisernen Stativhalters auf eine Asbestplatte, verbindet das Kugelgefäss mit einem Kali und Chlorcalcium enthaltenden Röhren, das Chlorcalciumrohr des Apparates mit einer als Aspirator wirkenden Spritzflasche und saugt zuerst unter schwachem Erwärmen, dann bei gelöschter Flamme Luft hindurch. Um nun den Apparat ohne Zeitverlust für die nöthige Abkühlung wägen zu können, lässt man auf die kugelförmige Erweiterung des Zersetzungsgefässes, welche ja allein der directen Erwärmung ausgesetzt war, vorsichtig einen dünnen Strahl kalten Wassers fliessen, trocknet sorgfältig ab, stellt den Apparat kurze Zeit hin und wägt, nachdem man sich durch Anfühlen überzeugt, dass alle seine Theile Zimmertemperatur besitzen. Man berechnet den gefundenen Procentgehalt Kohlensäure mittelst der sub 1 ermittelten Zahl für das specifische Gewicht auf Gramme kohlen-sauren Kalk pro Liter Kalkmilch.

Selbstverständlich kann man den Gehalt an Calciumcarbonat auch mittelst eines Lunge'schen Nitrometers u. dgl. (siehe das unmittelbar Folgende) bestimmen.

Ganz anders als in der Kalkmilch ist das Verhältniss von Kalk zu kohlen-saurem Kalk in der für Scheidungszwecke etc. bereits gebrauchten rückständigen Kalkflüssigkeit, welche neben wenig überschüssigem Aetzkalk viel kohlen-sauren Kalk in Suspension und daneben — je nach dem betr. technischen Process — mehr oder weniger Salze in Lösung enthält. Handelt es sich hier um eine technische Bestimmung von freiem Kalk und Calciumcarbonat, so bringt man eine gewisse Menge (z. B. 50 ccm) der zuvor gehörig durchgeschüttelten Flüssigkeit mittelst einer Pipette mit weiter Ausflussspitze (S. 351 Note 1) in den äusseren Raum des Zersetzungskölbchens des Lunge'schen Nitrometers, in den inneren Raum eine genügende Menge Salzsäure. Man kann für derartige technische Kohlensäureprüfungen, bei denen ja Raschheit der Ausführung und Vergleichbarkeit der erhaltenen Resultate Hauptsache ist, unbedenklich das Nitrometer mit Wasserfüllung anwenden.

¹⁾ Von allen zahllosen Kohlensäure-Apparaten findet Verfasser den Bunsen'schen am bequemsten und exactesten.

²⁾ Siehe diesen Band S. 351 Note 1.

Andere 50 ccm werden in einer Porzellanschale direct unter der Ausflussspitze einer Bürette erwärmt, empfindliche Lackmustinctur (S. 113) hinzugesetzt und nun unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier (S. 146) bis zur deutlich schwach zwiebelrothen Reaction des Papieres mit Schwefelsäure (S. 154) titrirt. Die Berechnung ergibt sich hieraus von selbst.

4. Aetzkalk. Man zieht von dem sub 2 gefundenen Gesamtkalk den aus 3 sich ergebenden Kalk in Form von kohlensaurem Kalk ab.

5. Sand. Oft ist es von Interesse, die Gewichtsmenge Sand zu wissen, welche in der zur Verwendung gelangenden Kalkmilch noch vorhanden ist¹⁾. Man erfährt dies sehr rasch und für technische Zwecke genügend genau auf folgende Weise. 1 l Kalkmilch wird in einer grossen Porzellanschale mit Brunnenwasser verrührt, einige Secunden absetzen gelassen und die Kalkmilch von dem abgesetzten Sand vorsichtig abgossen. Dies wird so lange wiederholt, als noch eine milchige Trübung beim Verrühren mit Wasser eintritt. Alsdann setzt man von Neuem wenig Wasser und conc. rohe Salzsäure hinzu, um die letzten Reste Kalk zu lösen, verdünnt mit Wasser, giesst letzteres ab, spritzt den Sand in ein Becherglas, befeuchtet mit Alkohol, giesst diesen ab und trocknet auf dem Dampftrockenschrank. Den trockenen Sand bringt man mittelst eines Pinsels vom Becherglase in ein vorher gewogenes Uhrglas.

6. Die vollständige Analyse wird in der Technik äusserst selten ausgeführt. Man nimmt eine neue Probe Kalkmilch, schüttelt dieselbe tüchtig, so dass auch die mechanisch beigemengten Sandtheilchen in der Flüssigkeit gleichmässig suspendirt sind, und füllt ein 100 ccm-Kölbchen bis zur Marke. Diese Flüssigkeitsmenge bringt man in einen Literkolben, füllt bis zur Marke an, schüttelt gut durch und nimmt 20 ccm zur Analyse. Man löst in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und weiterhin den Kalk und die Magnesia nach bekannter Weise.

Weitere 50 ccm der zum Liter verdünnten obigen Flüssigkeit löst man in Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium. (Bestimmung des schwefelsauren Kalkes.)

3. Der in den Kalkmilch-Bereitungsapparaten verbleibende Rückstand.

Man prüft denselben auf Kalkgehalt. Diese Untersuchung wird häufig ausgeführt und ist wichtig, weil sie dem Fabrikanten den bei Bereitung der Kalkmilch erlittenen Kalkverlust anzeigt.

¹⁾ Hiervon ist also der bei Bereitung der Kalkmilch im Rückstand der Bassins verbleibende (der Menge nach weit mehr betragende) Sand wohl zu unterscheiden.

Zur raschen Prüfung des Kalkrückstandes auf noch vorhandenen Kalk wäge ich 100 g der aus den Kalkmilch-Apparaten herausgeschaukelten (ungetrockneten) Rückstände (von welchen man sich eine gute Durchschnittsprobe verschaffe), in einer tarirten Porzellanschale ab, rühre mit Wasser an und schlämme wiederholt in einen mit aufgesetztem Trichter versehenen 1500 ccm-Kolben ab. Ist aller Kalk abgeschlämmt (was durch Zerdrücken der härteren Kalkknollen beschleunigt wird), so füllt man zu 1500 ccm auf und nimmt von der gut durchgeschüttelten Masse 50 ccm, welche man nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von alkohol. Phenacetolin bis zum Eintritt der längere Zeit andauernden gelben Färbung titrirt. Hat man statt Salzsäure die oben (bei Kalkmilch) erwähnte Schwefelsäure (1 ccm = 0,0528 g CaO) angewandt, so erfährt man durch Multiplication der verbrauchten ccm mit 1,584 den Procentgehalt des (feuchten) Kalkrückstandes an Kalk. Event. kann man diese Zahl durch eine vorzunehmende Wasserbestimmung auf getrockneten Rückstand umrechnen. Der nach Abzug des gefundenen Kalkes und Wassers verbleibende Rest ist gleich dem vorhandenen Procentgehalt an Sand, Koks und sonstigen, im gebrannten Kalke vorhandenen Verunreinigungen.

Hat man es — was häufiger vorkommt — bei diesen Kalkmilch-Rückständen mit einer Menge gröberer und feinerer, mit Kalkmilch, Sand, Koks etc. vermengter Steine zu thun, so fällt es bei dem relativ grossen Gewicht solcher Kieselsteine schwer, mit 100 Gramm schon eine einigermaassen zuverlässige Durchschnittsprobe zu gewinnen. Ich empfehle alsdann folgenden Weg. Man entnimmt einen ganzen Schubkarren voll Kalkmilch-Rückstände und breitet dieselben möglichst gleichmässig auf einer sauberen, etwa 2 m langen und 1 m breiten Schwarzblechplatte im Freien aus. Ausserdem hat man ein Blechgefäss mit Schnauze von etwa 80 cm Durchmesser und 12 cm Randhöhe, eine grosse irdene Schüssel, eine grosse Flasche von etwa 16 Liter Inhalt und einen sauberen Malerpinsel bereit gestellt.

Nun entnimmt man mittelst einer Schaufel an verschiedenen Stellen der Schwarzblechplatte im Ganzen 5—10 kg Rückstände in die zuvor tarirte irdene Schüssel und stellt das (möglichst auf eine gerade Anzahl von Kilos abgerundete) Gewicht der Kalkmilch-Rückstände fest. Es handelt sich nun darum, der Reihe nach in diesen Rückständen den Procentgehalt der groben und der feinen Steine, sowie des Gesamtkalkes zu ermitteln.

Man schüttet zu diesem Zwecke die abgewogenen Rückstände aus der irdenen Schüssel in das runde Blechgefäss und reinigt mit dem Malerpinsel der Reihe nach die gröbereren Steine, indem man sie hierbei über das Blechgefäss hält, worauf man sie durch Eintauchen in in der irdenen Schüssel befindliches Wasser abwäscht, abtrocknet und alsdann zusammen wägt.

Nunmehr füllt man, nachdem man 100 g des gut durchgemischten restirenden feinen Sandes zur Wasserbestimmung (siehe unten) reservirt hat, Wasser in das runde Blechgefäss, rührt um, lässt ganz kurz absetzen, und giesst mittelst der Schnauze die gebildete Kalkmilch durch einen grossen Trichter in die grosse, ca. 16 Liter fassende Glasflasche. Diese Manipulation wird so oft wiederholt, bis das aus dem Blechgefäss in die Glasflasche abgegossene Waschwasser beinahe farblos ist. Nun nimmt man den feineren Sand aus dem runden Blechgefäss und wägt ihn ebenfalls.

Zur Bestimmung des Gesamtkalkes füllt man die 16-Literflasche bis zu einer bestimmten (einem bekannten Volumen entsprechenden) Marke auf, schüttelt gehörig durch, entnimmt eine gewisse Menge (z. B. 50 ccm) und titrirt dieselbe auf die S. 674 oben angegebene Art mit Schwefelsäure, von welcher 1 ccm = 0,0528 g CaO entspricht.

Zur Wasserbestimmung endlich werden die reservirten 100 g „feiner Sand“ (enthaltend also neben Kalk alle sonstigen Bestandtheile des Kalkrückstandes, mit Ausnahme der groben Steine) in einer Porzellanschale einige Stunden bei 100° getrocknet, durch Wiederwägen wird die Feuchtigkeit und in einem aliquoten Theile des trockenen Rückstandes das Hydratwasser bestimmt.

Angenommen, man habe 8,000 kg Kalkrückstand abgewogen, derselbe habe a Kilo gröbere Steine und b Kilo feineren Rückstand (einschliesslich des Kalkes) ergeben und 100 g des letzteren hatten c Proc. Gesamtwasser, also für den ganzen Rückstand berechnet $\frac{c \times b}{8}$ Proc. Wasser.

Hat man nun den in dem runden Blechgefässe verbleibenden feineren Rückstand von b weniger den für die Wasserbestimmung entnommenen 100 g mit Wasser möglichst vollständig vom Kalke befreit, beträgt das Gesamtvolumen der so erhaltenen Kalkmilch in der grossen Glasflasche 12,5 Liter und hat man davon 50 ccm zur Titration entnommen, so hat man hiermit alle nöthigen Daten zur Berechnung.

II. Wassermörtel.

Sämmtliche Wasser- oder hydraulische Mörtel lassen sich einteilen in¹⁾:

1. Hydraulische Zuschläge (Puzzolanen). Dieselben sind natürliche oder künstliche Stoffe, welche im Allgemeinen nicht selbständig, sondern in Verbindung mit Aetzkalk hydraulisch erhärten, z. B. Puzzolanerde, Santorinerde, Trass, Hochofenschlacken, gebrannte Thone etc. — Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung pulverförmiger Kalkhydrate mit staubfreien zerkleinerten, hydraulischen Zuschlägen gewonnen werden, heißen **Puzzolamente**.

2. Hydraulische Kalke sind Erzeugnisse, welche durch Brennen von mehr oder weniger thon- (oder kieselsäure-) haltigen Kalken gewonnen werden und, mit Wasser genetzt, sich ganz oder theilweise zu Pulver löschen. Nach örtlichen Verhältnissen werden dieselben in Stückform oder hydratisirt in Mehlform in den Handel gebracht.

3. Romancements werden aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen und löschen bei Netzung mit Wasser nicht, sondern müssen durch mechanische Zerkleinerung in Mehlform gebracht werden.

4. Portlandcemente sind Erzeugnisse, welche aus natürlichen Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen thon- und kalkhaltiger Stoffe durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden, und auf einen Gewichtstheil Hydraulefactoren mindestens 1,7 Gewichtstheile Kalk enthalten. Zur Regulirung technisch-wichtiger Eigenschaften ist ein Zusatz fremder Stoffe (Gyps, Soda etc.) bis zu 2 Proc. des Gewichtes ohne Aenderung des Namens zulässig.

„**Gemischte Cemente**“ werden durch innigste Mischung fertiger Cemente mit geeigneten Zuschlägen gewonnen. Derartige Bindemittel sind nach dem Grundstoff und der Angabe des Zuschlages ausdrücklich als gemischte Cemente zu bezeichnen.

¹⁾ Vergl. „Beschlüsse der Conferenzen zu München am 22.—24. Sept. 1884 und Dresden am 20. u. 21. Sept. 1886 über einheitliche Untersuchungs-Methoden bei der Prüfung von Bau- u. Constructionsmaterialien“. München 1887. (Im Folgenden wird diese Brochüre mit „Conferenzbeschlüsse“ citirt werden.)

A. Die hydraulischen Zuschläge (Puzzolanen).

1. **Puzzolanerde** ist ein vulkanisches Tuffgestein von körniger, etwas poröser Structur, welches in der Nähe von Neapel gewonnen wird und schon von den alten Römern vor mehr als zwei Jahrtausenden zu Wasserbauten Anwendung fand. Man unterscheidet hinsichtlich Qualität drei Sorten: die beste hat eine dunkelbraune, die mittelgute eine gelbe und die geringste eine gelblichweisse Farbe. In der Auvergne (Frankreich) finden sich der Puzzolanerde ähnliche vulkanische Producte.

2. **Santorinerde** ist ein von jener merkwürdigen, zu den Cycladen gehörigen vulkanischen Inselgruppe Santorin, Theresia und Aspronisi stammendes vulkanisches Tuffgestein, im Aeusseren dem Trass und der Puzzolanerde ähnelnd, von beiden sich aber durch seinen hohen Gehalt an freier amorpher Kieselsäure, durch grössere Zerreiblichkeit und geringere Dichtigkeit und Festigkeit unterscheidend. Durch Schlämmen lässt sich die Santorinerde in drei verschiedene Massen trennen: etwa $\frac{1}{5}$ besteht aus Bimsstein, der als leichter wie Wasser beim Schlammprozess auf dem Wasser schwimmend erhalten wird; die Hauptmasse, welcher die Santorinerde ihre Wirkung als Cement verdankt, ist ein feines, lichtgraues, durch Schlämmen abscheidbares Pulver, woraus etwa 60 Proc. der Santorinerde bestehen. Etwa $\frac{1}{5}$ der Erde ist meist schwarzer, mitunter auch rother oder gelber, scharfkantiger Obsidiansand. Die Santorinerde wird in den Ländern des Mittelländischen Meeres in bedeutenden Mengen in Verbindung mit Kalkmörtel zur Herstellung eines vorzüglichen hydraulischen Mörtels (bei Hafenbauten etc.) verwendet. Der Santorinmörtel muss beständig unter Wasser bleiben, wenn er seine Härte behalten soll.

3. **Trass** wird aus dem vulkanischen Tuffstein des Eifelgebietes durch Mahlen hergestellt. Letzterer besteht aus den staubförmigen Auswurfsmassen früherer Vulkane, welche durch Wasser und Druck im Laufe von Jahrtausenden in den unteren Schichten zu festem Gestein geworden sind. Der getrocknete, echte älteste Tuffstein hat nach Feichtinger¹⁾ etwa die Härte eines gut gebrannten Ziegels, zeigt scharfkantigen Bruch, ist porös, von gelblich grauer, theilweise in's Bläuliche spielender Farbe. Gemahlen giebt er ein graues, sich scharf anführendes Pulver. Der jüngere, aus der zweiten Eruption stammende Tuffstein (zu Brohl „Knuppen“, zu Andernach „Tauch“ genannt) hat ungefähr die Härte der Kreide, bricht rundlich, ist nicht porös und mit Bimsstein und Thonschiefer gemengt. Die jüngste oberste Schichte ist vulkanische Asche und heisst wilder Trass. Derselbe ist ein lockeres, weisslich graues Pulver, das viel geringere hydraulische Eigenschaften zeigt.

¹⁾ Chemische Technologie der Mörtelmaterialien. Braunschweig 1885, 81.

Der Tuffstein kommt theils in ca. 10 kg wiegenden Stücken, theils gemahlen als Trass in den Handel. Dass der Trass meistens in Stücken bezogen wird, geschieht hauptsächlich der grösseren Sicherheit vor Fälschung wegen. Man unterscheidet im Handel: gelbe, graue und blaue Tuffsteine. Die blauen sind die besten.

Der Trass vom Ries (bei Nördlingen in Bayern) gelatinirt mit Salzsäure nicht und löst sich hierin auch nur wenig. Er hat als Gemenge eine sehr wechselnde Zusammensetzung.

4. Künstliche Puzzolanen sind u. a. Hochofen- und Rohkupferschlacken, gebrannter Thon, Ziegelmehl, gebrannter Alaunschiefer, Asche von Stein- und Braunkohlen. Alle künstlichen Puzzolanen enthalten die Kieselsäure in löslicher verbindungsfähiger Form oder als saure Silicate. Sie haben aber keine grössere Bedeutung für die Mörtelindustrie wegen ihrer sehr wechselnden Zusammensetzung. Am meisten werden noch unter den künstlichen Puzzolanen basische Hochofenschlacken (zur Darstellung von Wassermörtel und als Beimischung zum Portlandcement) verwendet. Es eignen sich aber nur solche Schlacken hierzu, welche ihrer Zusammensetzung nach den natürlichen Puzzolanen nahe stehen. Ein Gehalt der Hochofenschlacken von etwa 50—60 Proc. Kieselerde und 15—20 Proc. Thonerde ist am geeignetsten.

Die basischen Hochofenschlacken werden granulirt (mit Wasser abgelöscht), wodurch sie stärkere hydraulische Eigenschaften erhalten, wieder entwässert, gemahlen und mit gelöschtem, pulverförmigem Kalkhydrat gemischt („Schlackencement“ von Choindez in der Schweiz). Der Schlackencement ist hauptsächlich als Wassermörtel geeignet, hat gleich dem Romancement freies Kalkhydrat und verliert deshalb gleich jenem in kurzer Zeit durch Aufnahme von Kohlensäure an Stärke.

Nach Untersuchungen von Prof. Tetmayer und Dr. Michaelis („offener Brief an den deutschen Cementfabrikantenverein“¹⁾) bewirken staubfein gemahlene Körper, wenn sie innerhalb gewisser Grenzen dem Cement zugesetzt werden, eine Festigkeitssteigerung des Cementmörtels. Nach Michaelis' Versuchen findet beim Erhärten des Portlandcementes unbedingt eine Umlagerung der Moleküle neben und in Folge der Wasseraufnahme statt. In dem sich sofort bildenden alkalischen Medium im Cemente — viele Cemente enthalten freies Alkali und binden in Folge dessen rapid — scheidet sich Kalkhydrat krystallinisch ab und zwar im Verlaufe des Erhärtungsprocesses etwa $\frac{1}{3}$ des gesammten im

¹⁾ Der Vorstand dieses Vereines hatte sich in einer Eingabe an den Minister für öffentliche Arbeiten dahin ausgesprochen, dass ein sogen. bessernder Zusatz zu Cementen eine Verminderung der Festigkeit desselben bewirke und dass das gewinnsüchtige Interesse, welches hier die einzige Triebfeder sei, nicht verschmähe, selbst den Deckmantel angeblicher Wissenschaft sich umzuhängen.

Cemente vorhandenen Kalkes. Dieser Kalk (in Krystallen) wirkt sehr wenig verkittend. Wenn man aber nun diesem krystallinischen Kalke Puzzolanen, d. h. Substanzen, welche mit Kalkhydrat Cemente bilden, darbietet, so kann das Quantum effectiven Cementes im Mörtel erhöht werden, so dass unter Umständen aller freie Kalk zur Bildung von Kalkhydrosilicat verwendet wird.

B. Hydraulischer Kalk.

(Hydraulischer Kalk im engeren Sinne und Romancement.)

Als man in England vor etwa 100 Jahren die Beobachtung machte, dass Kalksteine mit grösserem Thongehalt gebrannt unter Wasser erhärten, nannte man dieselben „Romancement“, um damit anzudeuten, dass sie sich ebenso vortrefflich zur Bereitung von Wassermörtel eigneten als die Puzzolanerde der alten Römer.

Damit ein thoniger Kalkstein oder Mergel geeignet sei, durch Brennen einen hydraulischen Kalk zu geben, müssen gewisse Mischungsverhältnisse zwischen Calciumcarbonat und „Thon“ vorhanden sein. Unter letzterem versteht man alles, was in Salzsäure unlöslich (also namentlich auch Kieselerde). Mergel, welche zwischen 20 und 25 Proc. „Thon“ enthalten, liefern durchschnittlich die besten hydraulischen Kalke. Mergel mit Thonen, welche vorwaltend freie Kieselsäure enthalten, geben nur mittelmässigen hydraulischen Kalk. Die Thone der besten hydraulischen Kalke enthalten nach Feichtinger¹⁾ hauptsächlich Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kali und Natron.

Wenn der „Thon“ vorwiegend aus Kieselsäure besteht, so ist es nicht gleichgültig, ob dieselbe als Staubsand oder als gröberer Sand vorkommt. Letzterer wird nur sehr schwierig beim Brennen durch den Kalk abgeschlossen. In Summa wird ein Mergel einen desto besseren hydraulischen Kalk geben, je mehr dessen Thon (bei richtigem Verhältniss zwischen diesem und Kalk) aus Silicaten besteht, je weniger groben Sand er enthält und je grösser sein specifisches Gewicht ist.

Die Analyse der thonigen Kalksteine und der Mergel erfolgt ganz nach den bei „Kalkstein“ (S. 658) angegebenen Methoden. Nur kommt hier noch besonders die Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen „Thones“ hinzu. Dieselbe erstreckt sich hauptsächlich auf Bestimmung der „löslichen Kieselsäure“, des groben und feinen Sandes.

a) Lösliche Kieselsäure. 1—2 g Substanz wird, wie bei Kalkstein angegeben, in Salzsäure gelöst und der in Salzsäure unlösliche Rückstand („Thon“) auf bekannte Weise durch Verdampfen etc. abgeschieden.

¹⁾ l. c. S. 91.

Hierauf bringt man den Rückstand vom Filter und kocht ihn so lange mit einer zeitweilig erneuerten Lösung von Aetznatron oder chemisch reiner (kieselsäurefreier!) Soda aus, bis das Filtrat, mit Chlorammonium versetzt und einige Zeit gekocht, keine Trübung mehr von sich abscheidender Kieselsäure giebt. Aus dem alkalischen Auszug des Rückstandes fällt man die freie Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, Verdampfen zur Trockene etc.

b) Grober und feiner Sand. 50 g Substanz, welche auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage (S. 185 oder 11) abgewogen wurden, werden mit Salzsäure zersetzt, die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und der ausgewaschene Rückstand einer Schlämmoperation (vgl. S. 102) unterworfen.

Die hydraulischen Kalke werden meist in continuirlichen Schachtöfen, mit Steinkohlen oder besser mit Koks geschichtet, gebrannt. Das Leiten des Brennprocesses ist mit grosser Sorgfalt auszuführen. Die Mergel müssen um so schwächer, aber auch anhaltender gebrannt werden, je höher der Gehalt an Silicat oder Quarzsand steigt. Umgekehrt hat man bei höherem Thongehalt eine schärfere, aber kürzer währende Hitze zu geben.

Die Erhärtung der hydraulischen Kalke unter Wasser beruht hauptsächlich auf der Bildung sehr basischer Kalkhydratsilicate. Die Einwirkung zwischen Thon und Kalk im Feuer darf desshalb nicht soweit gehen, dass die bei höherer Temperatur gebildete Verbindung auf nassem Wege keinen Kalk mehr aufzunehmen vermag. Die hydraulischen Kalke dürfen also nur so stark gebrannt werden, dass die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, der Thon vollständig oder beinahe vollständig aufgeschlossen und noch eine beträchtliche Menge freien Kalkes nach dem Brennen vorhanden ist (Feichtinger).

Die Prüfung des Romancementes auf Feinheit der Mahlung, Abbindeverhältnisse, sowie Qualität des zu den Festigkeitsprüfungen anzuwendenden Normalandes finden sich bei den zugehörigen einzelnen Abtheilungen des folgenden Abschnittes über Portlandcement besprochen. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes und die chemische Analyse ist für beide Arten von Cementen genau dieselbe.

Die österreichischen Normen zur Bestimmung von Zug- und Druckfestigkeit, sowie der Volumenbeständigkeit der Romancemente finden sich in einem Anhang nach dem Abschnitte „Portlandcement“.

C. Portlandcement.

Die Beobachtung, dass thonhaltiger Kalkstein nach dem Brennen einen unter Wasser erhärtenden Mörtel liefert, führte naturgemäss zum Brennen künstlich hergestellter Mischungen von Thon und Kalk, zur Fabrikation von Portlandcement.

1. Grundzüge der Fabrikation. Als Kalk verwendet man mit Vorliebe solche Materialien, welche bei genügender Reinheit (namentlich auch bei Freisein von größerem Sand) dem nöthigen Zerkleinern und Mahlen den geringsten Widerstand entgegensetzen, also Kreide, Mergelerde, Wiesenkalk, seltener dichten Kalkstein. Bei der Berechnung des zuzusetzenden Thones muss selbstverständlich ein etwaiger Thongehalt des Kalkes berücksichtigt werden. Ein grösserer Magnesiagehalt des Kalkes ist schädlich. Zwar hat der Kalkmagnesiacement kein geringeres specifisches Gewicht und erhärtet in Wasser noch rascher als gewöhnlicher Portlandcement, dagegen ist die Festigkeit des ersteren bedeutend geringer. Auch muss bei Verarbeitung magnesiahaltiger Kalksteine der Gehalt an Magnesia, da er bei der Fabrikation des Portlandcementes durchaus nicht äquivalente Wirkung mit Kalk hat, bei Dosirung der Mischung vernachlässigt werden, im andern Falle würde die Mischung zu thonreich ausfallen.

Ein bis 3 Proc. betragender Gehalt an Magnesia kann durch Erhöhung der Schmelzbarkeit der Masse günstig wirken und ist durchaus unschädlich. Ein grösserer Gehalt von Magnesia — von welchen Grenzen an ist noch nicht festgesetzt — wirkt schädlich im gesinterten Cement, während bei dem nicht gesinterten Romancement und bei dem fast immer viel Magnesia enthaltenden, aber unter Sintertemperatur gebrannten amerikanischen Cement selbst ein höherer Gehalt an Magnesia eine schädliche Wirkung nicht auszuüben scheint¹⁾. Vom Procentsatz von etwa 18 Proc. an wirkt ein Gehalt an Magnesia auf die Festigkeit des Mörtels nachtheilig und letzterer bekommt starke Neigung, nach längerer Erhärtungsdauer (etwa 1 Jahr) sich auszudehnen und zu „treiben“²⁾. Die Ursache dieser späten und starken Ausdehnung der Magnesiacemente liegt wohl darin, dass die Magnesia im Portlandcement-Feuer eine starke Dichte (ca. 3,6) erreicht (das specifische Gewicht der Magnesiacemente ist höher wie das der Portlandcemente) und in diesem Zustande anfangs sehr langsam, später rascher Wasser unter Bildung von Magnesiahydrat aufnimmt.

Bei dem zur Portlandcement-Fabrikation verwendeten Thon ist sowohl seine chemische wie mechanische Zusammensetzung von Wichtigkeit (vgl. auch den Abschnitt „Thon“ in diesem Bande).

Nach Kosmann³⁾ ist der Thon nicht ein wasserhaltiges anderthalb-Silicat der Thonerde ($\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$), sondern ein Metasilicat des Aluminiumdihydroxydes: $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{SiO}_2)_2$.

¹⁾ Vergl. Deutsche Bauzeitung 1890, 359.

²⁾ Ein in bautechnischen Kreisen sehr bekannt gewordener Fall war das nachträgliche starke Treiben des am Kasseler Justizpalast verwendeten Portlandcementes, welcher bis 30 Proc. Magnesia enthielt.

³⁾ Dingl. 271, 138.

Nach Feichtinger¹⁾ soll der Thon auf der Schnittfläche sich als eine gleichartige Masse zeigen, in welcher keine fremden, gröbereren Bestandtheile sich erkennen lassen und soll auch genügende Plasticität besitzen, um das Formen von Steinen aus der Mischung zu gestatten. Wie bei der Herstellung hydraulischer Kalke, so ist es auch hier wesentlich, dass der Thon möglichst wenig Sand (namentlich nicht viel groben Sand) enthalte. Feuerfeste Thone, die fast nur aus kieselsaurer Thonerde und Quarz bestehen, werden sich selten zur Portlandcement-Fabrikation eignen. Man verwendet viel kieselsäurereichere und (in Folge eines Gehaltes an Eisenoxyd und Alkalien) leichter schmelzbare Thone. Nachfolgend eine Zusammenstellung einiger zur Fabrikation von Portlandcement geeigneter Thone.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	60·06	59·25	60·00	62·48	68·45
Thonerde	17·79	23·12	22·22	20·00	11 64
Eisenoxyd	7·08	8·53	8·99	7·33	14·80
Kalk	9·92	—	4·18	6·30	0·75
Magnesia	1·89	2·80	1·60	1·16	—
Kali	2·50	1·87	1·49	1·74	1·90
Natron	0·73	1·60	0·72	0·37	2·10
Gyps	0·60	2·73	0·89	0·60	—

1. Thon aus der Provinz Sachsen, von der Elbe (Michaelis).
2. Thon aus Vorpommern (Michaelis).
3. Thon vom Oberharze (Michaelis).
4. Thon aus der Mark Brandenburg (Michaelis).
5. Medway-Thon (Feichtinger).

Statt des Thones verwendet man zuweilen auch Thonmergel (mit bis zu 45 Proc. Thongehalt) oder bituminösen Liasschiefer, dessen Hauptmenge aus Thon und Kalkstein in etwa gleichen Procentsätzen besteht, während der Rest von organischer Substanz und Schwefelkies gebildet wird.

Als Zusätze zur Cementrohmasse sind hauptsächlich Diabas²⁾, Flussspath³⁾ und Soda zu erwähnen, welche alle ein leichteres Sintern und Schmelzen befördern. Der Flussspath verbessert ausserdem noch die Gleichförmigkeit des Brandes, namentlich verhindert er auch das Zerfallen des Brandes, wenn die Masse hierzu an und für sich Neigung zeigt. Ein zu grosser Gehalt an Flussspath führt aber umgekehrt das Zerfallen herbei. Ein Zusatz von etwa 0,5 Proc. Soda verhindert durch das hierdurch bewirkte leichtere Sintern die (erst bei höherer Temperatur stattfindende) Einwirkung der Koksschlacke auf die Rohmasse, wodurch ebenfalls ein

¹⁾ Chem. Technologie der Mörtelmaterialien 1885, 109.

²⁾ Balling, Chem. Cbl. 1871, 602; Erdmenger, Wagner's Jahresber. 1880, 506.

³⁾ Erdmenger, Thonind. Z. 1882, 27 u. 65.

Zerfallen derselben vermieden wird. Ausserdem macht der Sodazusatz den Cement nach Erdmenger¹⁾ viel befähigter, das zur Erhärtung nöthige Wasser zurückzuhalten und wirkt so vorschneller Austrocknung entgegen.

Statt aus einer künstlichen Mischung von Thon und Kalk kann man auch aus gewissen Mergeln Portlandcement brennen. Hierzu taugliche Mergel müssen ein gewisses Verhältniss zwischen Thon und Kalk und eine gewisse Zusammensetzung des Thones²⁾ besitzen, damit sie im Feuer leicht aufgeschlossen und ohne Nachtheil bis zur Sinterung gebrannt werden können. — Der Mergel von Perlmoos (bei Kufstein in Tyrol), welcher seit längerer Zeit zur Portlandcement-Fabrikation dient, hat nach Feichtinger folgende Zusammensetzung:

In Salzsäure lösliche Bestandtheile	{	Kohlensaurer Kalk	70·64
		Kohlensaure Magnesia	1·02
		Eisenoxyd	2·58
		Thonerde	2·86
		Gyps	0·34
		Wasser und organische Substanz	0·79 = 78·23
In Salzsäure unlösliche Bestandtheile	{	Kieselerde	15·92
		Thonerde	3·08
		Eisenoxyd	1·40
		Kali	0·55
		Natron	0·82 = 21·77

Die Mischung der beiden Rohmaterialien geschieht am besten nach dem sogen. trockenen Verfahren. Jedes der Rohmaterialien wird für sich getrocknet, auf Quetschwalzen, Steinbrechmaschinen, Kollerwerken, Mahlgängen zerkleinert und zermahlen und das erhaltene Pulver (wieder jedes der beiden Rohmaterialien für sich) durch Siebvorrichtungen (360—500 Maschen per Quadratcentimeter) gesiebt. Alsdann misst man die Materialien in ihrem Gewichtsinhalte nach genau und täglich controlirten Gefässen ab und vollführt nun die Mischung von Hand oder durch Mischmaschinen. Die Mischung gelangt in die „Sümpfe“, wo sie mit so viel Wasser durchfeuchtet (gesumpft) wird, als zur Erzielung eines steifen Teiges erforderlich ist. Die feuchte Masse wird nun in den Thonschneidemaschinen (eisernen oder hölzernen Cylindern, in deren Achse eine mit Messern besetzte Welle steht), ein-, zwei- oder dreimal gemischt, bis mit dem blossen Auge die einzelnen Bestandtheile der Mischung sich nicht mehr erkennen lassen.

¹⁾ Dingl. 218, 503.

²⁾ Der im Mergel vorhandene Thon muss eine grössere Menge von Basen mit Kieselerde verbunden enthalten, als dies bei gewöhnlichem Mergel der Fall ist.

Das trockene Verfahren setzt eine grosse Reinheit, Feinheit und Lockerheit der Rohmaterialien voraus.

Hat der verwendete Kalkstein oder Mergel grössere Mengen Streu- oder Staubsand — was sehr häufig der Fall ist —, so muss er vorher zur Entfernung derselben geschlämmt werden. Man wendet dann das sogen. „halbnasse Verfahren“ an. Der Kalk wird, wenn er wie Wiesenkalk weich und locker ist, im Rührapparat, sonst auf nassen Kollergängen in feinen Schlamm verwandelt und derselbe, nachdem sich aus ihm in einem kleineren Reservoir zuerst der Streusand ausgeschieden, in grosse Absatzbassins geleitet. Der abgelagerte Kalkschlamm wird möglichst rasch vom darüberstehenden Schlämmlwasser befreit und ersterer wie beim trockenen Verfahren nach Hinzugabe von Thon in der Thonschneidemaschine gemengt.

Bei dem „nassen Verfahren“ endlich werden beide Rohmaterialien mit einander gemischt und alsdann (wie beim halbnassen Verfahren der Kalk) geschlämmt. Das nasse Verfahren eignet sich nur für sandfreie Rohmaterialien von ganz oder nahezu gleichem specifischen Gewichte, denn nur solche können in den Absatzbassins gleichmässig sedimentiren.

Das in der Mischung zu wählende Gewichtsverhältniss zwischen Thon und Kalk muss nach Michaelis ein derartiges sein, dass im gebrannten Portlandcement auf 80 Aeq. Kieselerde 210—230 Aeq. Kalkerde und 15—25 Aeq. Thonerde und Eisenoxyd kommen. Setzt man dann die Kieselsäure und die Sesquioxide (als Säuren) dem Kalk gegenüber, so ergeben sich hierfür die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} &100 (\text{Si O}_2, \text{R}_2 \text{O}_3), 200 \text{ Ca O} \\ &\text{und } 100 (\text{Si O}_2, \text{R}_2 \text{O}_3), 240 \text{ Ca O.} \end{aligned}$$

Wie Michaelis fand, tritt unter 200 Ca O Zerfallen, über 240 Treiben ein und ist es vortheilhaft, nicht unter 220 zu gehen, weil ein möglichst hoher Kalkgehalt, innerhalb der zulässigen Grenze, in jeder Beziehung vorzüglicheren Cement bedingt. Der Grenze 240 Ca O darf man um so näher kommen, je inniger die Mischung ist.

Der Formel 100 (Si O₂, R₂ O₃), 200 Ca O entspricht eine procentische Zusammensetzung des Portlandcementes¹⁾ von:

Kalk	60,14
Kieselsäure	24,46
Thonerde	6,59
Eisenoxyd	2,92
Kali, Natron etc.	Rest.

¹⁾ Vergl. hiermit die im 3. Bande sich findenden Analysen von Handels-Portlandcement.

Nach Kosmann¹⁾ sollen in der Cementmischung vorhanden sein auf

$$\begin{array}{r} 6 \text{ Mol. Ca O} = 60,21 \text{ Proc.} \\ 2 \quad - \quad \text{Si O}_2 = 21,50 \quad - \\ \text{und } 1 \quad - \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 18,29 \quad - \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Da aber die meisten Kalksteine und Thone — letztere zum Theil in beträchtlicher Menge — Beimengungen von freier Kieselsäure enthalten, so stellt sich nach Kosmann das procentuale Verhältniss in der Praxis so, dass die Cemente nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ Mol. Thon (bezw. Eisenoxyd) enthalten, während die Kieselsäure dadurch um $\frac{5}{6}$ bezw. $\frac{1}{2}$ Mol. wächst, und man hat dann

I.	II.
Ca O (6 Mol.) 60,32 Proc.	(6 Mol.) 60,73
Si O ₂ ($\frac{25}{6}$ -) 30,52 -	(2,5 -) 27,10
Al ₂ O ₃ (0,5 -) 9,16 -	(0,66 -) 12,17
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 100,00.	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 100,00.

Nach Candlot²⁾ sind die äussersten Grenzen in der Zusammensetzung französischer und ausländischer Portlandcemente: Kalk 58—67 Proc., Kieselsäure 26—20 Proc., Thonerde 5—10 Proc., Eisenoxyd 2—6 Proc., Magnesia 0,5—3 Proc., Schwefelsäure 0,5—2 Proc. Cemente, deren Zusammensetzung ausserhalb dieser Grenzen liegt, sind nach Schumann (l. c.) verdächtig, keine eigentlichen Portlandcemente zu sein und sind auf ihr sonstiges Verhalten jedenfalls zu prüfen. Umgekehrt beweist aber eine innerhalb obiger Grenzen sich bewegende chemische Zusammensetzung eines Portlandcementes noch gar nichts für seine Güte, da in chemischer Beziehung völlig normale Portlandcemente oft ganz schlecht sind.

Auf 1 Gewichtstheil „Hydraulefactoren“ (Kieselsäure + Thonerde + Eisenoxyd) sollen 1,8—2,2 Gewichtstheile Kalk kommen. (Beschluss der Münchener Konferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden.)

Nach Erdmenger³⁾ ist im Portlandcement dieses Verhältniss im Mittel 1 : 1,9.

Die technischen Bedingungen für die Annahme von Portlandcement bei Arbeiten im Ressort des russischen Ministeriums der Wegecomm.⁴⁾ schreiben vor, dass der sogenannte hydraulische Modul oder das Verhältniss der Summe der Gewichtsmengen von Calciumoxyd und Alkalien

¹⁾ Dingl. **271**, 138.

²⁾ „Études pratiques sur le ciment de Portland“ (Paris 1886) in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ (1886, 968), mitgetheilt von Schumann.

³⁾ Dingl. **216**, 72.

⁴⁾ Z. angew. Ch. **1892**, 48 aus Riga Indzg. **1891**, 233.

zur Summe der Gewichtsmengen Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd nicht weniger als 1,7 und nicht mehr als 2,2 betragen darf. Also:

$$\frac{\text{Ca O} + \text{Na}_2 \text{O} + \text{K}_2 \text{O}}{\text{Si O}_2 + \text{Al}_2 \text{O}_3 + \text{Fe}_2 \text{O}_3} = 1,7 \text{ bis } 2,2.$$

Nach denselben Bedingungen darf die Menge der Schwefelsäure und der Magnesia im fertigen Portlandcemente (d. h. nach Zusatz freier Beimengungen zum gebrannten Producte) nicht grösser als 1,75 bzw. 3 Proc. sein, und darf die Beimengung fremder Bestandtheile zum gebrannten und gemahlten Portlandcement nicht mehr als 2 Proc. des Gewichtes betragen.

Für aus natürlichem Mergel gewonnenen Portlandcement gestatten genannte Vorschriften eine Vergrößerung der oberen Grenze des hydraulischen Moduls bis auf 2,4, wenn der Portlandcement sonst allen übrigen Anforderungen vollkommen genügt.

Bei der Dosirung der Mischung ist ein Thongehalt des Kalkes und der Wassergehalt der Rohmaterialien (namentlich des Thones) zu ermitteln und in Rechnung zu ziehen. Ein höherer Kalkgehalt der Mischung giebt einen schweren, langsam, aber vorzüglich erhärtenden Cement, während ein geringerer Kalk- und höherer Thongehalt ein rascheres Binden bewirkt. Auf diese Weise hat es der Cementfabrikant ganz in seiner Hand, die Bindezeit des Cements zu beeinflussen.

Die nach einem der genannten drei Verfahren hergestellte „streichrechte“ Mischung wird von Hand oder durch Nass-, resp. Trockenpressen in Backsteinform gebracht. Die geformten Cementsteine werden in Trockenschuppen oder mittelst künstlicher Wärme in Trockenräumen getrocknet. Die mittelst Trockenpressen hergestellten Steine können ohne vorheriges Trocknen in den Ofen eingesetzt werden. Das Brennen der mit Koks schichtenweise gelagerten Steine erfolgt entweder in (meist noch periodischen) Schachtöfen oder in Ringöfen. Der gebrannte Cement wird zunächst in Steinbrechmaschinen einer Verkleinerung, dann in Walzwerken einer groben Pulverisirung unterworfen und endlich auf Mahlgängen oder Mahlwalzen fein gemahlen, wobei eine Temperaturerhöhung des gemahlten Cements bis zu 50° eintritt. Man lässt ihn deshalb zuerst an der Luft abkühlen, ehe man ihn in die Fässer oder Säcke verpackt.

2. Die Eigenschaften des Cements. a) Sein Verhalten beim Brande¹⁾. Der gar gebrannte Cement stellt eine gesinterte, je nach dem Material, woraus er bereitet worden, mehr oder weniger poröse, lavaartige Masse von grünlich grauer Farbe und ziemlich bedeutender Festigkeit dar.

¹⁾ Vergl. Michaelis, Die hydraulischen Mörtel, Bühne „Kalk-, Cement-, Gyps- und Ziegelfabrikation“, Feichtinger „Chemische Technologie der Mörtelmaterialien“.

Ungare Partien zeigen keine Sinterung und haben bei sehr geringer Festigkeit eine mehr oder weniger hellbraune Färbung. Uebergare (todtgebrannte) Steine oder Massen sind von sehr dichter Structur, basaltartig, blaugrau bis schwarzgrün, ungemein fest und geben ein scharfes, schweres Pulver, welches nicht mehr bindet.

Es ist daher möglichst zu sorgen, nur die grüngraue, poröse Masse zu erzeugen; hierzu ist es nothwendig, für ein jedes Material durch Versuche den geeignetsten Hitzegrad zu ermitteln. Je dichter das Rohmaterial ist, desto schärfer muss im Allgemeinen der Brand sein. Auch muss die Temperatur beim Brennen um so höher sein, je reicher die Mischung an Kalk und umgekehrt.

Bei dunkler Rothglühhitze wird der kohlen saure Kalk ätzend und wirkt aufschliessend auf den Thon. Bei lebhafter, nur eine Stunde anhaltender Rothglut wird derselbe so vollständig zersetzt sein, dass mit Ausnahme grösserer Quarztheilchen sämtliche Kieselsäure in die lösliche Modification übergeführt ist und sich alles in verdünnter Salzsäure löst; dabei hat die Masse eine hellgelbbraune Farbe angenommen, sie erhitzt sich mit Wasser stark und ihre Erhärtungsfähigkeit ist nur gering. Mit steigender Temperatur wird die Masse immer dunkler braun; ihre Beständigkeit an der Luft wächst mit ihrer Erhärtungsfähigkeit, ihre Erhitzung mit Wasser nimmt ab, Beweise, dass der ätzende Kalk mehr und mehr in chemische Verbindung mit den Bestandtheilen des Silicats eintritt. Mit Weissglut wird die Masse grau, nimmt einen Stich in's Grüne, von Eisenoxydkalk an, der mit der Temperatur an Intensität zunimmt. Bis jetzt hat auch noch immer die Güte und Erhärtungsfähigkeit des Cementes zugenommen, denn die Härte und Widerstandsfähigkeit des angemachten Cementes steht, innerhalb der zulässigen Grenzen, mit der Dichtigkeit der gebrannten Masse in geradem Verhältniss.

Nimmt die Intensität des Feuers noch weiter zu, so tritt an Stelle der grünlichen Eisenoxydkalkfärbung eine blaugraue von sich bildendem Eisenoxydulsilicat, und dann wird der Cement schon untauglich. Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur wird die Masse immer dichter, alles Eisenoxyd ist verschwunden und Eisenoxydul an seine Stelle getreten. Zuletzt geht die Masse in den Zustand vollständiger Schmelzung über, wird obsidianartig und durch kieselsaures Eisenoxydul grünschwarz gefärbt.

Im ersten Stadium giebt die gebrannte Masse ein helles, gelbbraunes und lockeres Pulver, im zweiten, dem Normalzustande, ein scharfes, graues, in's Grüne ziehendes Pulver; im dritten ist das Pulver entschieden blaugrau, während das Product des letzten, der verglaste Cement, ein helles, weissgraues, äusserst scharfes Pulver liefert.

Man entnimmt daher zweckmässig von Zeit zu Zeit Proben dem Ofen, um zu sehen, ob der gewünschte Grad der Sinterung eingetreten ist.

In dieser Beziehung hat der Ringofen wieder einen Vorzug vor anderen Oefen, indem man es bei ihm ganz in der Gewalt hat, sich jeden Augenblick von dem Zustande des im Feuer befindlichen Materials zu überzeugen.

Eine sehr unangenehme, manchmal auftretende Erscheinung ist die Neigung der im Feuer befindlichen Cementmasse, sowohl beim Beginn des Brandes als auch beim Abkühlen zu Pulver zu zerfallen, welches mit Wasser schlecht oder kaum noch erhärtet. Diese Eigenschaft kann auch beim Brennen des Portlandcementes in Schachtöfen Störungen verursachen; es werden dann die unteren Lager, welche schon zur Abkühlung gelangen, während die mittleren und oberen noch im Brennen begriffen sind, durch ihr Zerfallen die Zugöffnungen dermaassen verstopfen, dass der Brennprocess ganz oder zum Theil unterdrückt wird. Der zerfallene Cement stellt, wenn von normal gebrannter Masse herrührend, ein äusserst feines, hellbraunes Pulver dar. Michaelis schreibt das freiwillige Zerfallen des Portlandcementes einem chemischen Spannungszustande zu bei falscher, d. h. zu thonreicher Zusammensetzung. Thonreiche Mischungen, welche 200 Aeq. und weniger Kalk auf 100 Aeq. Kieselsäure und Sesquioxide enthalten (vgl. S. 687), sind es, welche bei der Abkühlung mehr oder weniger zerfallen. In diesen thonreichen Mischungen ist nicht genug Kalk vorhanden, um das Eisenoxyd und die Thonerde bei der zur Erzeugung von Portlandcement erforderlichen Temperatur vor der theilweisen Verbindung mit Kieselsäure zu bewahren. Die Temperatur ist andererseits wiederum noch nicht hoch genug, um eine so feste und stabile Verbindung zwischen diesen Körpern zu bilden, dass dieselbe auch bei gewöhnlicher Temperatur, wo die Verwandtschaft der Kieselsäure zur Thonerde und zum Eisenoxyde eine sehr geringe ist, bestehen kann, und so kommt es, dass die Moleküle bei der Abkühlung sich trennen. Die Eigenschaft des Zerfallens lässt sich daher einfach durch Zusatz geringer Mengen Basis, wie Kalk und Alkalien, zu den zerfallenden Mischungen beseitigen. Auf der anderen Seite darf aber wieder die Cementmischung nicht zu kalkreich werden, weil dann ein anderer ebenso unangenehmer Fehler, das Treiben, eintritt.

Erdmenger¹⁾ empfiehlt bei solchen „zerrieselnden“ (d. h. meist zu thonerdereichen) Cementmassen die Einführung eines Wasserstrahles in die Ringofenkammer. Dieses Abschrecken der heissen Portlandcementklinker soll nach Erdmenger nicht nur den Process des Zerrieselns unterbrechen und die Festigkeit des Productes derjenigen von normalem Cement nahe bringen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Neigung zu treiben beseitigen, falls dieselbe nur in geringem Maasse vorhanden war. Ebenso werden eingeschlossene Aetzkalktheilchen durch die Wasserwirkung unschädlich gemacht.

¹⁾ Thonind. Z. 1889, 169 u. 187; Dingl. 281, 138.

b) Die Eigenschaften des fertigen gemahlene Cementes. Derselbe ist ein scharf anzufühendes Pulver von hell- bis dunkelgrauer, in's Blaue oder Grüne ziehender Farbe. Unter dem Mikroskope zeigt er sich nach Schumann¹⁾ aus lauter eckigen Blättern oder Schiefen bestehend, welche in dünnen Lagen weiss, in dickeren grün, theilweise auch violett erscheinen. Mit Wasser angemacht und erhärtet, soll Cement eine bläulich graue Farbe erhalten und keine gelben oder braunen Flecken zeigen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei normalem Brande ca. 3,2, ist also beträchtlich höher als das der Romancemente, welches gewöhnlich nicht viel über 2,5, jedenfalls aber unter 3,0 beträgt. Entsprechend dem grösseren specifischen Gewichte muss auch der Portlandcement einen weit festeren, dichteren und widerstandsfähigeren Mörtel geben als Romancement. — Mässig gebrannter Cement hat ein specifisches Gewicht von etwa 3,1, verglasten von ca. 2,9.

Beim Lagern erfährt der trocken gehaltene Cement eine Verbesserung, welche nach Schumann²⁾ folgende Ursachen hat: 1. der Cement wird feiner, wodurch die Festigkeit gesteigert wird; 2. er wird langsamer bindend, weil er oberflächlich mit einer das Eindringen des Wassers, also auch das Abbinden verzögernden Schicht von Kalkhydrat, resp. Calciumcarbonat umhüllt wird. Durch diese Verzögerung des Abbindens wird aber die Festigkeit ebenfalls gesteigert, weil alsdann neben dem chemischen Process des Erhärtens auch der mechanische Process des dichten Aneinanderlagerns der kleinsten Theile längere Zeit einhergehen kann als bei rasch bindendem Cement. 3. Die beim Erhärten eines jeden Cementes in Wasser stattfindende Volumenzunahme (ca. 118 : 100) wird geringer, je länger ein Cement gelagert hat. Grössere Volumenbeständigkeit erhöht aber ebenfalls die Festigkeit.

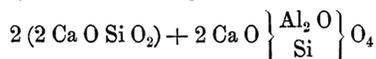
Wird ein Wassermörtel mit Wasser im richtigen Verhältniss mit (mindestens etwa 30—35 Gewichtsprocenten) Wasser angemacht, so erfolgt nach längerer oder kürzerer Zeit das Anziehen oder Abbinden desselben, indem er soviel Zusammenhang erlangt, dass er in Wasser gebracht werden kann, ohne darin zu zerfallen. Man unterscheidet rasch und langsam abbindende Cemente. Letztere binden in einer halben Stunde oder in längerer Zeit erst ab. Der Cementfabrikant hat es, wie schon S. 689 erwähnt, ganz in der Hand, langsam oder rasch bindenden Cement zu erzeugen. Die Erhärtung des Cementes ist mit einer chemischen Aufnahme von (10—12 %) Wasser und auch Kohlensäure begleitet. Zugleich wird das specifische Gewicht ein geringeres.

¹⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ 1886, 969.

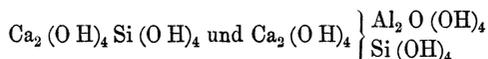
²⁾ Notizbl. d. deutschen Ver. f. Fabr. von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement 1878, 159.

Nach Feichtinger¹⁾ sind bei der Erhärtung der hydraulischen Mörtel wesentlich drei chemische Wirkungen anzunehmen, ohne die ein vollkommenes Erhärten überhaupt nicht eintreten kann: 1. die Hydratisirung der Silicate, Kieselsäure und des Aetzkalkes, 2. die Verbindung der Silicate und Kieselsäure mit Kalkhydrat und 3. die Ueberführung des überschüssigen Kalkhydrats in kohlen-sauren Kalk. Durch das erste Moment erfolgt das Anziehen oder Abbinden, d. h. die hydraulischen Mörtel gewinnen dadurch so viel Zusammenhang, dass sie im Wasser nicht mehr zerfallen; durch das zweite erlangen sie die dem Cohärenzzustande der Kieselsäure oder des Silicats entsprechende Festigkeit und Härte, welche durch das dritte Moment noch gesteigert und zum Abschluss gebracht wird.

Nach Kosmann²⁾ hat man im gebrannten Cemente:



und es entstehen beim Anrühren des Cementmehles mit Wasser die Hydrate:



d. h. ein Orthosilicathydrat und ein Orthosilicat-Aluminathydrat der Kalkerde.

Mit dem Abbinden und der Erhärtung der Wassermörtel ist häufig eine Wärmeentwicklung verbunden, welche bei den sich ähnlich wie Kalk löschenden hydraulischen Kalken im engeren Sinne (S. 679) am meisten, geringer bei den Romancementen und bei dem Portlandcement sich äussert. Letzterer erwärmt sich um ca. $2\frac{1}{2}$ — 13° und zwar desto mehr, je feiner er gemahlen ist. Bei raschbindendem Portlandcement ist diese Erwärmung weit fühlbarer als bei Langsambindern und kann desshalb bei ersterem auch der Erhärtungsbeginn statt der weiter unten angegebenen Probe mittelst des Thermometers bestimmt werden.

3. Die Prüfung des Cements.

a) Die chemisch-physikalische.

Bevor wir zur Prüfung des fertigen Cements übergehen, haben wir kurz die analytische Controle des werdenden Productes zu berücksichtigen.

¹⁾ Dingl. **152**, 40. Ueber weitere Erhärtungstheorien vergl. u. A. v. Fuchs, Dingl. **49**, 271; v. Pettenkofer, Dingl. **113**, 368; Rivot u. Chatoney, C. r. **43**, 302 u. 785; Wagner's Jahresber. **1856**, 131; Heldt, J. pr. Ch. **94**, 209; Frémy, C. r. **60**, 993; Dingl. **177**, 376 u. C. r. **67**, 1205; Dingl. **192**, 53; Winkler, J. pr. Ch. **67**, 444; Michaelis, „Die hydraulischen Mörtel“ **1869**, 194; Knapp, amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873, erstattet von der Centralcommission d. deutschen Reiches **1875**, **3**, 588; Erdmenger, Thonind. Z. **1879**, 4, 171, 454; **1880**, 96 u. 160; **1881**, 96, 228, 333, 340; Wagner's Jahresber. **1880**, 499 u. **1881**, 541; Frühling, Wagner's Jahresber. **1883**, 645.

²⁾ Dingl. **271**, 138.

Zunächst hat man, da die Mischungsgewichte von Thon und Kalk, um vergleichbar sein zu können, stets auf trockene Substanz berechnet werden, den Wassergehalt der Rohmaterialien, insbesondere des Thones, (vgl. S. 597 u. das ebenda in der Fussnote über Ziehen eines richtigen Durchschnittsmusters von Thon Gesagte) regelmässig zu ermitteln.

Sodann muss bei Anwendung des „halbnassen Verfahrens“ (S. 687) der Wassergehalt des Kalkbreies bestimmt werden, um die hiermit zu vermischende Quantität Thon berechnen zu können. 100 g Kalkbrei werden auf einer 0,1 g noch anzeigenden Wage in einer flachen Porzellschale abgewogen und auf einer Asbestplatte unter Umrühren bis zur staubigen Trockene erhitzt.

Bei dem „nassen Verfahren“ (S. 687) muss täglich der Inhalt der Schlamm bassins chemisch untersucht werden, am einfachsten, indem man 1. auf die eben angegebene Weise das Wasser in 100 g; 2. in der nach der Tabelle auf S. 666 sich ergebenden Gewichtsmenge den Gehalt an Kohlensäurem Kalk im Baur'schen Apparat (S. 74) ermittelt. Event. wird man auch vollständige Analysen des Schlammes auszuführen haben. Nach dem Befunde der Analyse hat man nöthigenfalls eine bestimmte Menge Kalk und Thon nachzuschlämmen, dann diesen Zusatz in Form von trockenem Pulver bei den Nachmischungen zuzugeben.

Bei Anwendung von Trockenpressen zum Formen der Cementsteine (S. 689) ist eine Bestimmung des Wassergehaltes der Trockenmasse wichtig. Ist derselbe zu gering, so ergibt sich ein schlecht zusammenhängender, in Folge der durch Wasser nicht verdrängten Luft leicht rissig werdender Stein, welcher häufig nur aussen eine feste Rinde bildet, die im Ofen durch die Ausdehnung der Luft zu Staub zerfällt. Zu feucht gehaltene Mischung klebt wieder leicht in den Formen und giebt sehr schwer ihr überschüssiges Wasser ab, im Feuer zerfallen solche Steine. Bei richtigem Feuchtigkeitsgehalte zeigen sich beide Erscheinungen nicht (Feichtinger).

Die beim Brennen des Portlandcementes vorzunehmenden Prüfungen wurden bereits S. 690 erwähnt.

Die chemisch-physikalische Prüfung des fertigen Cementes erstreckt sich im Wesentlichen auf folgende Punkte.

a) Das spezifische Gewicht wird mit dem Schumann'schen Volumenometer (S. 101) bestimmt. Dasselbe wird bis zum Nullpunkt mit Terpentinöl gefüllt, dann bringt man den gewogenen Cement (etwa 100 g) mit Hülfe eines weiten Trichters durch das eingetheilte Rohr nach und nach in den Apparat und wartet, bis derselbe sich soweit abgesetzt hat, dass man den Flüssigkeitsstand ablesen kann. Während des Absetzens verschliesst man das Messrohr mit einem weichen Korkstopfen. Das untere Gefäss steht während des Einstellens auf Null und während des

Absitzenlassens des Cementes in Wasser von Zimmertemperatur, deren Constantbleiben mit dem Thermometer nöthigenfalls controlirt werden kann. Ein vorsichtiges Schütteln des Apparates ist sehr geeignet zum völligen Entweichen der Luft. Häufig ist dies unbedingt nöthig, um nicht zu niedrige Zahlen zu erhalten.

Diese Bestimmungsmethode giebt bei Anwendung von 100 g Cement höchstens Differenzen von 1 oder 2 Einheiten der zweiten Decimale. Nach Schumann¹⁾ sollen sogar bei sorgfältigem Arbeiten zwei Versuche mit demselben Cement unbedingt noch in der zweiten Decimale übereinstimmen.

Reiner Cement muss nach R. Fresenius und W. Fresenius²⁾ ein specifisches Gewicht von mindestens 3,125, jedenfalls nicht geringer als 3,1 haben³⁾. Das specifische Gewicht hängt lediglich von dem Grade der Sinterung, nicht von der Fabrikations-Methode ab. Die Feinheit der Mahlung beeinflusst das specifische Gewicht nicht allzusehr. In einem bestimmten Falle hatte ein Cement fein gemahlen 3,164 und sehr fein gemahlen 3,154 specifisches Gewicht.

Neuerdings (vgl. Dingl. 1891, 281, 115) bestimmt R. Fresenius auch das specifische Gewicht des Cementes in geglühtem Zustande, weil durch das Glühen das aufgenommene Wasser nebst der Kohlensäure ausgetrieben und der Cement nahezu in seine ursprüngliche Beschaffenheit versetzt wird; man erhält so einen Maassstab für den Grad der Sinterung. Der Cement wird in 5 bis 6 Portionen von je 10 g in bedeckten Platinschalen mindestens 1 Stunde lang über einer kräftigen Gaslampe zur Rothglut erhitzt, im Exsiccator abgekühlt und hierauf sein specifisches Gewicht bestimmt. (Vgl. die S. 701 abgedruckte Tabelle der Untersuchung von 25 Portlandcementen von R. Fresenius.)

β) Thon-(Gesamtsilicat-)Gehalt. Es ist dies eine wichtige und sehr häufig vorgenommene Bestimmung. 2 g Cement werden in einer Schale mit etwa 20 ccm Wasser übergossen und mit Salzsäure (der man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat) zersetzt. Alsdann erhitzt man zum beginnenden Sieden, fällt mit Ammoniak und bestimmt den erhaltenen Niederschlag.

γ) Die vollständige Analyse des Cementes wird im regelmässigen Fabrikbetriebe seltener, dann aber gerade so wie die von Kalkstein (S. 658), resp. thonigem Kalkstein (S. 666 unten) und mit 1 g Substanz ausgeführt. Guter Cement soll sich in conc. Salzsäure fast ganz auflösen, da er in Folge seiner Darstellungsweise (Brand bis zur angehenden Schmelzung, „Sinterung“) die Kieselsäure in der löslichen Modification enthält.

1) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 969.

2) Z. anal. Ch. 1884, 23, 175.

3) Die neuen russischen Normen (Thonind. Z. 1892, 21 u. 40) schreiben als Minimalgrenze des specifischen Gewichtes 3,05 vor.

Hier die Analysen einiger Cemente:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kalk	62·02	59·06	62·81	57·83	55·28
Kieselsäure	22·58	24·07	23·22	23·81	22·86
Thonerde	6·52	6·92	5·27	9·38	9·03
Eisenoxyd	2·82	3·41	2·00	5·22	6·14
Magnesia	1·13	0·82	1·14	1·35	1·64
Kali	0·57	0·73	1·27	0·59	0·77
Natron	1·70	0·87		0·71	—
Calciumsulfat	—	2·85	1·30	1·11	3·20
Thon und Sand	—	1·47	2·54	—	1·08

1. Portlandcement von Gebr. Heyn in Lüneburg. 2. Cement von White and Brother. 3. Stettiner Cement. 4. Cement vom Bonner Bergwerks- und Hüttenverein. 5. Cement von Kraft und Saulich in Perlmoos.

Schumann¹⁾ führt die chemische Analyse des Portlandcementes wie folgt aus: 5,0000 g feingepulverter Cement werden in einer Porzellanschale vorsichtig mit concentrirter Salzsäure (1,20 spec. Gew.) übergossen und alle Klümpchen zertheilt. Man lässt einige Zeit stehen und verdampft im Wasserbade, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Die staubig trockene Masse wird nach dem Erkalten mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser erwärmt und der Rückstand unter Decantiren abfiltrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrate durch Silbernitrat keine Chlorreaction mehr entsteht. Man wägt den getrockneten und geglühten Rückstand, bestehend aus Kieselsäure + Unaufgeschlossenem (Sand und Thon).

Durch Auskochen dieses Rückstandes mit ätzendem oder kohlenurem Alkali (bis die abfiltrirte Lösung, mit Chlorammoniumlösung einige Zeit gekocht, keine Trübung mehr von sich ausscheidender Kieselsäure giebt) wird die (lösliche) Kieselsäure entfernt. Der abfiltrirte, ausgewaschene, getrocknete und geglühte Rückstand ergibt das Nichtaufgeschlossene (Sand und Thon). Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist die lösliche Kieselsäure.

Die von dem in Salzsäure Unlöslichen abfiltrirte salzsaure Lösung wird auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon dienen 100 ccm (= 1,0000 g) zur Bestimmung von Eisenoxyd + Thonerde (zusammen), Kalk und Magnesia (genau wie bei „Kalkstein“ S. 658 beschrieben).

Weitere 100 ccm Filtrat werden nochmals mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag wird wieder in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gelöst und die reducirte Flüssigkeit mit etwa 0,1 proc. Kaliumpermanganatlösung in bekannter Weise nach starkem Verdünnen mit destillirtem Wasser und weiterem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure titirt.

¹⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 968.

Zur Bestimmung der Alkalien werden weitere 100 ccm (= 1,0000 g Cement) der salzsauren filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und hierdurch Eisenoxyd, Thonerde und Kalk gefällt. Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockene eingedampft und zur Verjagung der Ammoniumsalze über freiem Feuer erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in sehr wenig Wasser aufgenommen und dann mit neutralem Ammoniumcarbonat, d. h. Schaffgot'scher Mischung (S. 169) zur Abscheidung der Magnesia versetzt. Nach 12—24 Stunden hat sich die Magnesia als Ammonium-Magnesiumcarbonat vollkommen abgeschieden; man filtrirt ab, dampft das Filtrat sehr vorsichtig zur Trockene, verjagt die Ammoniumsalze und bestimmt die Alkalien als Chloride oder Sulfate. Aus diesen kann man mittelst indirecter Analyse durch Bestimmung des Chlors oder der Schwefelsäure Kali und Natron berechnen, oder man bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid und findet dann das Natron aus der Differenz.

In weiteren 100 ccm des salzsauren Filtrates (= 1,0000 g Cement) bestimmt man die Schwefelsäure.

δ) Zur Ermittlung des Glühverlustes werden 2—3 g Cement im Platintiegel 20 Minuten lang über dem Bunsen'schen Brenner geglüht. Normaler Cement hat etwa 0,35—2,6 Proc. Glühverlust; letzterer darf jedenfalls nicht erheblich höher als $2\frac{3}{4}$ Proc. sein.

ε) Bestimmung der Schwefelverbindungen. Nach Kämmerer¹⁾ können sich im Portlandcement finden: schwefelsaures, schwefligsaures, unterschwefligsaures und unterschwefelsaures Calcium, Calciumsulfid, Eisensulfid und Eisenbisulfid (Schwefelkies). Dieselben werden nach ihm wie folgt bestimmt.

10 g fein gepulverter Portlandcement werden mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron ein bis zwei Stunden zur Ueberführung der als Kalkverbindungen vorhandenen Schwefelverbindungen in die leichter löslichen Natronsalze gekocht. Man filtrirt von dem aus gebildetem kohlen-sauren Kalk und dem unlöslichen Theile der Cementprobe bestehenden Niederschlage ab. Letzterer enthält die Eisensulfide. Er wird mit in Salzsäure gelöstem Brom behandelt, die Lösung zur Trockene verdampft und die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt.

Das beim Kochen mit Sodalösung erhaltene Filtrat wird mit essig-saurem Zink im Ueberschuss versetzt, der aus kohlen-saurem Zink und Zinksulfid bestehende Niederschlag zur Lösung des ersteren mit Essig-säure behandelt und das ungelöste Schwefelzink mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome geglüht. Die Menge desselben entspricht dem im Cement enthaltenen Calciumsulfid.

¹⁾ Notizbl. d. deutschen Ver. f. Fabr. von Ziegeln und Thonwaren 1877, 304 u. 1878, 343.

Aus der vom Zinkniederschlag abfiltrirten Lösung wird Schwefelsäure und schweflige Säure mit Chlorbarium gefällt, dem Niederschlag das Bariumsulfid mit Salzsäure entzogen, nach Wägen des ungelöst bleibenden Bariumsulfates das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und aus dem hier erhaltenen Bariumsulfat das vorhandene Calciumsulfid berechnet.

Das vom Barytniederschlag erhaltene Filtrat wird in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die Anwesenheit von unterschwefliger Säure giebt sich dann durch sich ausscheidenden Schwefel und schweflige Säure, die Anwesenheit von Unterschwefelsäure durch Bildung von Bariumsulfat und schwefliger Säure zu erkennen. Tritt auch bei längerem Kochen keine schweflige Säure auf, so können beide Säuren nicht vorhanden sein. Tritt schweflige Säure auf und bildet sich eine unlösliche Ausscheidung, so können beide Säuren vorhanden sein. Es wird nun der Niederschlag mit Kalilauge gekocht; löst er sich vollständig auf, schwärzt die Lösung Silber und entwickelt beim Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, so war nur unterschweflige Säure zugegen. Was in Kalilauge ungelöst bleibt, repräsentirt das durch Zersetzung der Unterschwefelsäure entstandene schwefelsaure Barium, aus dessen Gewicht die Menge der ersteren berechnet wird, während der Gehalt an unterschwefliger Säure sich aus der in die alkalische Lösung gegangenen Menge Schwefels ergibt. Dieser kann durch salzsaure Bromlösung in Schwefelsäure übergeführt und als Bariumsulfat gewogen werden.

ζ) Prüfung auf Verfälschungen. Von diesen hat man erlaubte kleine Zusätze von Soda und Gyps zu unterscheiden. Erstere wirkt ähnlich wie bei der Rohcementmischung (S. 686 oben). Sie macht den Cement viel befähigter, das zur Erhärtung nöthige Wasser zurückzuhalten; sie macht ihn (rascher als längeres Lagern) langsamer bindend durch Einführung von Kohlensäure. Ein (bis zu 2 Proc. erlaubter) Zusatz von Gyps verlangsamt ebenfalls das Abbinden, indem sich ein oberflächlicher Ueberzug von wasserhaltigem Calciumsulfat auf dem Cement bildet. Die Verlangsamung des Abbindens entspricht naturgemäss einer grösseren Festigkeit (vgl. S. 692).

Im Gegensatz zu diesen erlaubten Zusätzen kann aber auch der Cement mit verschiedenen, seine Qualität verringernden Bestandtheilen, wie Hochofenschlackenmehl, gemahlenem Thonschiefer, Thon, Sand, Asche, Kalkstein, vermenget werden. Die Erkennung dieser Verfälschungen erfolgt nach R. Fresenius und W. Fresenius¹⁾.

Man ermittelt zunächst:

1. Das specifische Gewicht im ungeglühten und geglühten Zustande nach S. 694 u. 695 und

¹⁾ Z. anal. Ch. 1884, **23**, 175.

2. den Glühverlust nach S. 697, wobei man sich in beiden Fällen an die dort angegebenen Grenzzahlen für reinen Cement zu halten hat.

3. Das Verhalten zu Wasser. 1 g feingepulverte Substanz (welche durch ein 5000 Maschen auf 1 qcm enthaltendes Sieb geht) wird mit 100 ccm destillirtem Wasser 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Hierauf filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter und titrirt 50 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure. Von Wichtigkeit ist, dass man zur Erzielung vergleichbarer Resultate genau die angegebenen Versuchsbedingungen einhält. „Die Alkalinität der Wasserlösung“ dieser 0,5 g Cement soll etwa 4—6,25 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure entsprechen.

4. Verhalten zu verdünnter Säure. 1 g des feingepulverten Cementes (welcher wie sub 3 durch das „5000-Maschensieb“ ohne Rückstand geht) wird mit einer Mischung von 30 ccm Normalsalzsäure und 70 ccm Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln behandelt. Von der durch Absitzenlassen oder Filtriren durch ein trockenes Filter klar erhaltenen Lösung werden 50 ccm mit Normalnatronlauge zurücktitrirt, woraus man berechnet, wie viel Cubikcentimeter Normalsäure von 1 g der Substanz neutralisirt werden. Auch hier müssen die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. 1 g reiner Cement wird zwischen 18,8 und 21,7 ccm, jedenfalls nicht wesentlich weniger Normalsäure verbrauchen.

5. Verhalten zu Chamäleon. 1 g des fein gepulverten Cements wird mit etwa 150 ccm einer Mischung von 1 Th. verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,12) und 2 Th. Wasser behandelt und Chamäleon bis zur (einige Minuten sich haltenden) Rothfärbung hinzugefügt. Die Chamäleonlösung wurde von Verfassern von solcher Stärke gewählt, dass 24,2 ccm 0,2 g Eisen entsprachen. Man wird für 1 g reinen Cement etwa 0,15 bis 0,65 ccm, entsprechend 0,79—2,8 mg Kaliumpermanganat brauchen¹⁾. Von derselben Chamäleonlösung wurden für verschiedene Schlackenmehlsorten bei gleicher Behandlung auf 1 g 9,5—16 ccm, entsprechend 44,34 bis 74,67 mg übermangansaures Kali verbraucht. Dieser grosse Unterschied rührt daher, dass im Portlandcement das Eisen fast ausschliesslich als Oxyd vorhanden ist, während es sich im Schlackenmehl nur in Form von Oxydul findet.

6. Verhalten zu gasförmiger Kohlensäure. Hydraulische Kalke enthalten freien Kalk²⁾, Portlandcement soll keinen enthalten. 3 g des feingepulverten, auf dem „5000-Maschensieb“ keinen Rückstand lassenden Cements werden in einem gewogenen Glasrohr bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Stunden lang (jedenfalls bis zum constanten Gewicht) mit durch Schwefelsäure getrockneter Kohlensäure behandelt. Um kein Wasser

¹⁾ Vergl. indessen auch die betr. Zahlen der auf S. 701 mitgetheilten neuen Versuchsergebnisse von R. Fresenius mit 25 Cementsorten des Handels.

²⁾ A. Winkler, J. pr. Ch. **67**, 444 und Michaelis, „Die hydraulischen Mörtel“ **1869**, 194.

von dem Kalkhydrat entweichen zu lassen, bringt man in dem Glasrohr am einen Ende zwischen zwei Asbestpfropfen eine kleine Chlorcalciumschicht an. 3 g reiner Cement sollen eine Kohlensäureaufnahme von 0 bis höchstens 1,8 mg zeigen.

Findet man bei diesen Versuchen beispielsweise ein zu niederes specifisches Gewicht, zu hohe Alkalinität der Wasserlösung und zu hohe Kohlensäureaufnahme, so weist dies auf eine Zumischung von hydraulischem Kalk hin. Ein hoher Chamäleonverbrauch oder ein niedriges specifisches Gewicht in Verbindung mit geringem Säure- und bedeutendem Chamäleonverbrauch lassen eine Zumischung von Schlackenmehl erkennen. Zugemahlener, ungebrannter Kalkstein wird den Glühverlust erhöhen. Zugesetzter Thonschiefer wird durch den verminderten Säureverbrauch und durch den beim Behandeln mit Salzsäure sich abgebenden unlöslichen Rückstand entdeckt. In Summa kann man sagen, dass ein Cement nur dann rein ist, wenn er lauter in die gegebenen Fresenius'schen Grenzwerte fallende Zahlen liefert.

Eine kurze Prüfung auf Zusatz von Hochofenschlacke ist folgende. Man giebt in ein Kelchglas etwa 5 g Cement und 50 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 4). Ist die Farbe der Lösung nicht reingelb, sondern milchig (von ausgeschiedenem Schwefel herrührend), während gleichzeitig die Gelbfärbung verschwindet und ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt, so war Hochofenschlacke (welche bekanntlich Schwefelcalciumverbindungen enthält) beigemischt.

Bekanntlich hat sich der Verein deutscher Portlandcement-Fabrikanten¹⁾ die Verpflichtung auferlegt, dass seine Mitglieder Cemente liefern, welche 1. nach dem Brennen nicht in betrügerischer Absicht mit fremden Körpern gemischt worden sind, 2. Cemente, die keine Magnesia enthalten und 3. Cemente, welche durch Brennen bis zur Sinterung gewonnen wurden.

Um nun eine Handhabe für die bei derartigen Bestimmungen nothwendig gewordene Selbstcontrole zu haben, liess der Vorstand des genannten Vereins die in folgender Tabelle²⁾ in ihren Resultaten wiedergegebene Untersuchung von 25 Portlandcementen, die aus dem Handel bezogen waren, ausführen.

Die 25 in der Tabelle angeführten Cemente entsprechen einer Production von rund 6 000 000 Fässern. Die specifischen Gewichte der Cemente

¹⁾ Derselbe hat es auf seiner 15. zu Berlin am 26. und 27. Februar 1892 abgehaltenen General-Versammlung (laut Chem. Z. 1892, 371) als eine Täuschung erklärt, wenn dem Cemente Farbenzusätze gegeben würden, um die in der Fabrikation verfehlte schlechte Farbe aufzubessern. Es soll unzulässig sein, Farbenzusätze von mehr als 2 Proc. zur Erzielung einer bestimmten Farbe zu machen, wenn nicht gleichzeitig mit diesem Zusatze die Bindezeit regulirt wird.

²⁾ Dingl. 1891, 281, 115.

im ungeglühten Zustande sind im Allgemeinen geringer als die von Fresenius 1884 gefundenen. Dies rührt daher, dass jene Cemente aus dem Handel bezogen sind und bei der Luftlagerung Wasser angezogen hatten¹⁾. Ein weiterer Grund mag bei einzelnen Cementen darin gelegen sein, dass sie etwas schwächer gebrannt sind als ältere Producte.

Chemisches Laboratorium des Geh. Hofraths, Prof. Dr. Fresenius.

Bezeichnung	Specificisches Gewicht		Glühverlust in Proc.	Alkalinität der Wasserl. in cem	1 g reducirt K Mn O ₂ in mg	Magnesia in Proc.	Festigkeit		Feinheit Rückstand auf dem		
	ungeglüht	geglüht					Kilo für den qcm Druck	Querschnitt Zug	5000-Maschen-sieb in Proc.	900-Maschen-sieb in Proc.	
Cement 1	3·011	3·166	3·371	7·20	0·33	1·46	212·5	18·4	27·0	6·3	langsam bindend
- 2	3·031	3·176	3·114	3·95	0·37	1·80	160·0	15·1	22·5	3·0	rasch bindend
- 3	3·090	3·172	1·744	4·60	0·29	0·75	160·3	17·3	25·7	4·8	} langsam bindend
- 4	3·094	3·150	1·221	5·90	0·23	0·63	187·5	18·4	24·2	3·5	
- 5	3·079	3·168	1·059	4·53	0·16	1·40	232·5	21·1	25·0	5·3	
- 6	3·126	3·185	1·606	5·80	0·23	0·80	212·5	21·3	27·5	8·0	
- 7	3·114	3·128	1·417	5·35	0·21	0·91	185·0	18·6	24·0	3·5	
- 8	3·083	3·118	1·565	4·35	0·40	1·05	190·0	20·9	27·2	6·0	
- 9	3·080	3·123	1·535	4·60	0·22	0·62	210·0	21·1	22·7	4·5	
- 10	3·130	3·150	1·15	4·15	0·98	1·70	170·0	17·1	28·7	7·5	
- 11	3·042	3·183	2·96	5·25	0·80	0·89	180·0	19·5	22·7	3·0	
- 12	3·064	3·137	2·92	3·33	1·48	1·16	185·0	19·7	18·0	2·5	
- 13	3·079	3·165	1·61	3·00	0·93	0·35	215·0	21·1	15·7	2·5	
- 14	3·060	3·167	2·34	4·97	1·30	1·07	215·0	19·5	25·2	7·0	
- 15	3·045	3·140	1·86	3·05	1·00	0·74	180·0	18·4	25·8	5·5	
- 16	3·055	3·131	2·05	3·95	1·48	3·06	160·0	17·4	20·5	4·7	
- 17	3·126	3·194	1·73	4·40	0·95	2·49	135·0	16·1	32·0	12·5	} rasch bindend
- 18	3·092	3·182	1·88	3·40	2·19	2·82	140·0	12·7	23·7	3·5	
- 19	3·103	3·219	1·19	4·25	0·26	1·19	210·0	20·4	18·0	3·5	
- 20	3·076	3·176	2·77	5·85	0·37	1·69	202·5	20·6	20·5	2·7	
- 21	3·113	3·179	0·79	3·60	0·62	0·90	207·5	20·5	24·5	2·8	} langsam bindend
- 22	3·084	3·141	1·96	5·20	0·26	0·92	187·5	16·1	30·5	8·0	
- 23	3·126	3·184	1·73	4·95	0·31	0·92	210·0	19·6	23·2	3·7	
- 24	3·072	3·175	2·45	4·15	0·10	1·92	220·0	21·8	23·2	3·0	
- 25	3·144	3·234	1·43	5·80	0·26	2·04	182·5	18·1	22·7	3·5	rasch bindend

¹⁾ Nach Tomei (Dingl. 1891, 281, 138) wird sowohl das spezifische Gewicht als auch das Litergewicht durch Luftlagerung beeinflusst, und zwar ist die Abnahme der Dichte besonders auf die Feuchtigkeit der Luft zurückzuführen. Damit hängt auch die Zunahme des Glühverlustes zusammen. — Cement, welcher 28 Tage an feuchter, kohlenstofffreier Luft lagerte, hatte ein Litergewicht von 1207 g und ein spezifisches Gewicht von 3,085 und der Glührückstand betrug 96 Proc. Für den frischen Cement sind die entsprechenden Werthe 1250 g, 3,185, bezw. 98,8 Proc. Bei der Beurtheilung der Grenzwerte für guten Cement sind diese Verhältnisse zu berücksichtigen. Für denselben Cement ging die Zugfestigkeit von 17,8 kg/qcm auf 13,5 kg/qcm und die Druckfestigkeit von 201 kg/qcm auf 143 kg/qcm zurück. Hieraus folgt die Wichtigkeit besonderer Sorgfalt auf sachgemässe Lagerung des Cementes, namentlich bei grösseren Bauten und in der Nähe einer Wasserfläche.

b) Die **mechanische Prüfung des Cementes** umfasst neben der Ermittlung des Litergewichtes, der Feinheit der Mahlung und der Abbindeverhältnisse die Prüfungen auf Volumbeständigkeit, Zug- und Druckfestigkeit. Ausser diesen allgemein in Cementfabriken eingeführten Prüfungen wäre es, wie Schumann¹⁾ mit Recht betont, sehr wünschenswerth, wenn auch die so wichtigen Eigenschaften der Energie der Erhärtung (der Erhärtungsfähigkeit in den ersten Tagen), des Widerstandes gegen Abnutzung, der Kittfestigkeit (Adhäsion), der Wasserdichtigkeit, der Frostbeständigkeit und der Haltbarkeit bei längerem Lagern in Form allgemein anerkannter und befolgter Normen gebracht würden. Prüfungen auf Abnutzbarkeit, Kittfestigkeit und Wasserdichtigkeit finden sich anhangsweise am Ende dieses Capitels angegeben. Ebendasselbst findet sich auch die Prüfung von Roman- und Puzzolancementen.

a) Das Litergewicht giebt keineswegs ein sehr zuverlässiges Kriterium für die Güte eines Cementes. Denn es kann geringwerthiger, grob gemahlener Cement ein höheres Litergewicht haben, als gutgebrannter und sehr fein gemahlener Portlandcement. Auch wechselt selbstverständlich das Litergewicht wieder ganz nach der Art und Weise des Einfüllens (Einlaufens von verschiedener Höhe über dem Gemäss, Einrütteln u. dgl., siehe hierüber auch die Bemerkungen auf S. 387). Nach Heintzel²⁾ soll gute, auf das Sorgfältigste in ein Litergefäss eingerüttelte Handelswaare etwa 1750 g wiegen (siehe auch die am Schlusse des Abschnittes „Portlandcement“ mitgetheilten Durchschnittszahlen des Litergewichtes von Portland-, Roman- und Schlackencement im eingerüttelten und eingelaufenen Zustande).

Die auf S. 704 auszugsweise mitgetheilten österreichischen Normen für die Prüfung von Romancement³⁾ schreiben die jeweilige Ermittlung des Litergewichtes vom Romancement und vom Normalsand im lose eingesiebten Zustande vor, zu welchem Zwecke Cement und Sand in ein 1 Liter fassendes cylindrisches Blechgefäss von 10 cm Höhe eingesiebt werden. Hierbei ist ein Sieb von 64 Maschen auf 1 qcm und von 0,40 mm Drahtstärke zu verwenden und dasselbe während des Siebens in einer Entfernung von etwa 15 cm über dem oberen Rande des Liter-

¹⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 982. Ebendasselbst, sowie Dingl. **1886**, **261**, 344 u. **1889**, **273**, 476 und in Fischer-Wagner's Jahresber. **1887**, 826 finden sich die Normen der Portlandcement-Prüfung für Deutschland; für die Schweiz im Jahresber. **1887**, 840; für Amerika im Jahresber. **1884**, 699; für Oesterreich in Z. angew. Ch. **1889**, 383 und Dingl. **281**, 114; für Russland in Thonind. Z. **1892**, 21 u. 40.

²⁾ Post's „Chem.-technische Analyse“, 2. Aufl., 2. Bd., 1. Lief. S. 25.

³⁾ Dingl. **1891**, **281**, 92.

gefäßes zu halten. Gesiebt wird so lange, bis sich ein Kegel gebildet hat, der mit seiner Grundfläche die ganze obere Oeffnung des Litergefäßes bedeckt; dieser Kegel ist schliesslich mit einem geradlinigen Streicheisen vollkommen eben abzustreichen. Während des Einsiebens ist jede Erschütterung des Litergefäßes sorgfältigst zu vermeiden.

Dieser Normalsand für die österreichischen Normenprüfungen von Romancement wird dadurch gewonnen, dass man möglichst reinen, in der Natur vorkommenden Quarzsand wäscht, trocknet und mittelst eines Siebes von 64 Maschen auf 1 qcm und 0,40 mm Drahtstärke die größten Theile ausscheidet und sodann mittelst eines Siebes von 144 Maschen für 1 qcm und 0,30 mm Drahtstärke die feinsten Theile entfernt. Der Rückstand auf dem letzteren Siebe ist der Normalsand.

Die Korngrößen des deutschen Normalsandes¹⁾ sind derart beschaffen, dass derselbe ein Sieb mit 60 Maschen auf 1 qcm vollständig passirt und auf einem vom 120 Maschen auf 1 qcm liegen bleibt. Nach Böhme²⁾ wiegt dieser deutsche Normalsand:

pro Liter eingerüttelt 1,640 kg
 - - eingelaufen 1,410 -

β) Die Feinheit der Mahlung ist mittelst Sieben von 900 und 4900 Maschen pro qcm für Portlandcement und von 900 und 2500 Maschen pro qcm für die übrigen hydraulischen Bindemittel zu bestimmen und dabei zu jeder Probe 100 g zu verwenden. Die Drahtstärken jener Siebe sollen sein

bei	4900	2500	900 Maschen pro qcm
	0,05	0,07	0,1 mm

und wird empfohlen, die Siebe von nur einer Quelle zu beziehen.

Zur Prüfung auf Feinheit der Mahlung benutzt man am besten die „Siebbüchse“ von Michaelis³⁾. Dieselbe enthält unter einander zwei mit je einem Siebe von 900 und 5000 Maschen belegte Ringe und besteht aus vier genau in einander passenden Theilen. 100 g Portlandcement werden auf das 900-Maschensieb gebracht und nach Zusammenstellung des kleinen Apparates 10 Minuten kräftig geschüttelt. Es befindet sich alsdann auf den resp. Sieben das gesichtete grobe und feine Korn, im

¹⁾ Zu beziehen durch die Thonindustrie-Zeitung, Berlin N., Fennstrasse. Ueber den deutschen Normalsand von Freienwalde vergl. auch Z. angew. Ch. **1891**, 577.

²⁾ Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, **1890**, I, 22.

³⁾ Beschrieben von Heintzel in Post's „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 2. Bd., 1. Lief. S. 19, geliefert von W. Michaelis, Berlin, und Hugo Schickert Nachfolger, Dresden.

Bodenstück das Cementmehl. Als genügend gute Handelswaare gilt ein Cement, der etwa 5 Proc. Rückstand auf dem 900-Maschensieb (höchstens 10 Proc. gestatten die Normen!), 25 Proc. auf dem 5000-Maschensieb lässt und demnach 70 Proc. feinstes Mehl enthält. Sobald hierbei weniger als 60 Proc. Feinmehl gefunden werden, muss der Cement als grob gemahlen betrachtet werden.

Aus der später mitgetheilten Versuchstabelle einer grossen Reihe von Cementuntersuchungen durch Böhme¹⁾ geht hervor, dass die Feinheit der Mahlung im beständigen Steigen während der letzten Jahre begriffen ist.

Zur Prüfung des Romancementes auf Feinheit der Mahlung schreiben die österreichischen Normen²⁾ die Anwendung der oben erwähnten 2500- und 900-Maschensiebe vor und es darf (bei Anwendung von 100 g Siebprobe) der Siebrückstand auf dem 2500-Maschensieb keineswegs mehr als 36 Proc. und auf dem 900-Maschensieb keineswegs mehr als 18 Proc. betragen.

Es wäre indessen irrig, wollte man aus der feinen Mahlung allein auf die Güte des Portland- oder Romancementes schliessen. Allerdings wird die Festigkeit eines Mörtels im Allgemeinen um so grösser sein, je feiner der dazu verwendete Cement gemahlen war, weil dann desto mehr Einzeltheilchen des letzteren zur Wirkung gelangen. Indessen kommen geringe, weiche Portland- und Romacemente häufiger sehr fein gemahlen vor, als gute, scharf gebrannte. Letztere werden aber selbst bei gröberer Mahlung doch in der Regel eine höhere Bindekraft aufweisen als die ersteren.

γ) Abbindeungsverhältnisse³⁾. Die genaue Ermittlung der Bindezeit und die Feststellung des Beginns des Abbindens ist namentlich bei rasch bindenden Cementen von Wichtigkeit, da dieselben vor Beginn des Abbindens verarbeitet sein müssen. Da das Abbinden von Cement durch die Temperatur der Luft und des zur Verwendung gelangenden Wassers beeinflusst wird, insofern hohe Temperatur dasselbe beschleunigt, niedere Temperatur dagegen verzögert, so sollten die Versuche, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, bei einer mittleren Temperatur des

¹⁾ Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin, 1890, I, 22; Dingl. 1891, 280, 210.

²⁾ Dingl. 1891, 281, 91.

³⁾ Vergl. Schumann's Abhandlung in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 975; Heintzel in Post's „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 2. Bd., 1. Lief. S. 18 u. 24. Tetmajer's Rammapparat, welcher u. a. die zum Anmachen des Normalmörtels (1:3) eines hydraulischen Bindemittels erforderliche Wassermenge auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Proc. genau bestimmt, findet sich im 3. Bande der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

Wassers und der Luft von etwa 15—18° vorgenommen oder, wo dies nicht zugänglich, die jeweiligen Temperaturverhältnisse in Berücksichtigung gezogen werden.

Die beim Abbinden stattfindende Temperaturerhöhung lässt sich leicht durch Einsenken eines empfindlichen, in $\frac{1}{10}$ Grade getheilten Thermometers in den Cementbrei beobachten. Selbstverständlich wird man dabei eine desto grössere Temperaturerhöhung constatiren, je näher die zum Abbinden zugesetzte Wassermenge überhaupt der nothwendigen Minimalquantität kommt. Auf diese Weise lässt sich auch noch bei Langsambindern eine Temperaturerhöhung von 3—4° beim Abbinden nachweisen, während Raschbinder (Giesscement) beim Erstarren sich um 10—20° erwärmen können.

Zur ungefähren „praktischen Ermittlung der Bindezeit“ rührt man den rasch bindenden Cement eine Minute, den langsam bindenden drei Minuten mit Wasser zu einem steifen Brei an, wozu in den meisten Fällen 27—30 Proc. Anmachwasser genügen. Mit diesem Brei bildet man auf einer Glasplatte durch nur einmaliges Aufgeben mittelst eines Spatels einen etwa 1,5 cm dicken, nach den Rändern hin dünn auslaufenden Kuchen. Die zur Herstellung dieses Kuchens erforderliche Consistenz des Cementbreies soll so beschaffen sein, dass der mit dem Spatel auf die Glasplatte gebrachte Brei erst durch mehrmaliges Aufstossen der letzteren nach den Rändern hin dünn ausläuft. Sobald der Kuchen soweit erstarrt ist, dass derselbe einem leichten Druck mit dem Fingernagel widersteht (also kein Wasser beim Auftupfen mehr ausdrücken lässt), ist der Cement als abgebunden zu betrachten.

Zur genauen Ermittlung der normalen Mörtelconsistenz und der Bindezeit wendet man den Tetmajer'schen Nadelapparat¹⁾ an. Derselbe (Fig. 71) besteht im Wesentlichen aus der an dem Arme A hängenden, 300 g wiegenden Fallvorrichtung B, welche durch einen am Arme A befestigten Querstift ausser Thätigkeit gestellt und einige Centimeter hoch über der zur Aufnahme des Normalcementbreies dienenden, auf einer starken Glasplatte ruhenden, 4 cm hohen und 8 cm lichten Durchmesser habenden Büchse festgehalten werden kann.

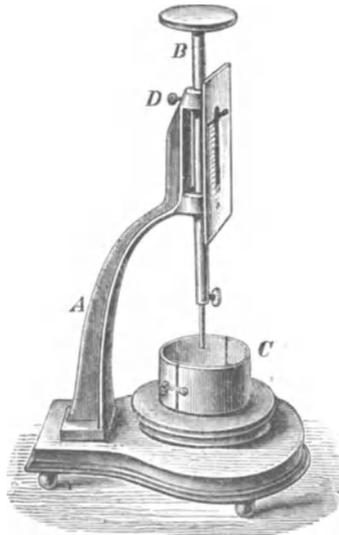
Man rührt nun 400 g Cement mit nur soviel Wasser (siehe oben) an, dass der in die Büchse gefüllte Brei beim Anschlagen an die Gefässwand eben noch ausfliesst. Hierauf prüft man zunächst auf richtige Normalconsistenz des Breies, indem man die schwache, 1 qmm Querschnitt

¹⁾ Derselbe ist zu beziehen von Th. Usteri-Reinacher in Zürich. Tetmajer hat auch einen Apparat construirt, der gleichzeitig die fortschreitende Erhärtung mit dem Nadelapparat und die dabei stattfindenden Temperaturänderungen zu constatiren gestattet. Derselbe ist im 3. Bande dieses Werkes beschrieben.

habende Stahlstange ab- und dafür einen metallischen Cylinder von 1 cm Schaftstärke einschraubt. Die Normalconsistenz gilt als erreicht, wenn dieser Cylinder etwa 5—6 mm über dem Boden im Cementbrei stecken bleibt.

Nunmehr wird statt des metallischen Cylinders die Stahlstange eingeschraubt und letztere, nach Beseitigung des haltenden Querstiftes, bis auf die Oberfläche des Cementbreies geleitet und dann fallen gelassen. Der Moment, in welchem die Normalnadel den Cementkuchen nicht mehr gänzlich zu durchdringen vermag, gilt als „Beginn des Abbindens“. Die Zeit, welche verfließt, bis die Normalnadel auf dem erstarrten Kuchen keinen merklichen Eindruck mehr hinterlässt, ist die „Bindezeit“.

Fig. 71.



Man kann die durch leichteres Brennen erhaltenen, für Ornamentenguss u. dgl. verwendeten „Raschbinder“ schon an der mehr gelblichen Farbe äusserlich erkennen. Raschbinder bedürfen $\frac{1}{3}$ bis etwa $\frac{2}{5}$ ihres Gewichtes Anmachwasser, das sie rasch und vollständig aufsaugen, wobei sie in 5—10 Minuten abbinden (über die chemischen Vorgänge beim Abbinden siehe S. 693). Die „Langsambinder“ binden zwischen etwa 1 und 12 Stunden, während die „Mittelbinder“ $\frac{1}{4}$ bis etwa 1 Stunde Abbindezeit brauchen¹⁾.

¹⁾ Nach den neuen russischen Normen soll technisch verwendeter Portlandcement nicht vor $\frac{1}{2}$ Stunde zu binden beginnen (vom Momente des Süßwasserzusatzes an gerechnet), sowie nicht vor 1 Stunde und nicht später als nach 8 Stunden abgebunden haben.

Bei den Verhandlungen des Vereins deutscher Cementfabrikanten, welche auf der Generalversammlung des Jahres 1889 stattfanden, tadelte Merz¹⁾, dass in der Böhme'schen Königlichen Prüfungsstation bei der Ermittlung der Bindezeit weniger als 27 Proc. Wasser verwendet werde. Nach Schiffner (ibidem) giebt die Bestimmung der Bindezeit an einem so steifen Mörtel und mit so geringem Wasserzusätze, wie dies bei der Königlichen Prüfungsstation jetzt Gebrauch ist, Resultate, welche der Praxis durchaus nicht entsprechen, ganz besonders bei solchen Cementen nicht, deren Bindezeit durch Gypszusatz verlangsamt worden ist. Bei diesen Cementen kommt in Folge des sehr geringen Wasserzusatzes der Gyps gar nicht zur Wirkung und erscheinen dieselben dadurch rasch bindend, während sie bei der praktischen Verwendung ganz langsam bindend sind. Man muss hierbei erwägen, dass schon bei einem recht trockenen Betonmörtel, 1 Cement + 3 Sand, etwa 40 Proc., dagegen bei einem guten, durchaus nicht zu dünnflüssigen Mauermörtel, 1 Cement + 3 Sand, sogar etwa 60 Proc. des Cementgewichtes an Wasser zugesetzt werden. Es ist daher dringend wünschenswerth, dass zur Bestimmung der Bindezeit ein Mörtel von solcher Beschaffenheit hergestellt wird, welcher annähernd der Praxis entspricht und nicht dazu einen sehr steifen Mörtel, welcher gar nicht fließt, zu verwenden.

In Erwiderung hierauf hebt Böhme (ibidem) hervor, dass die in den Normen angegebene Consistenz des Cementbreies für Abbindeversuche (27 bis 30 Proc. Wasser) in der Hauptsache eine Erläuterung sein soll über die Beschaffenheit der Consistenz des Cementbreies, welcher nach erfolgtem, sachgemäßem Durcharbeiten (bei langsam bindendem Cement 3 Minuten, bei rasch bindendem Cement 1 Minute lang) durch nur einmaliges Aufgeben auf eine Glasplatte gebracht, erst nach mehrmaligem Aufstossen des Glasplatte nach den Rändern derselben hin ausläuft. Ist jedoch mit den fraglichen 27 bis 30 Proc. Wasser die erforderliche (unter Ausschluss der Individualität ja ganz genau mittelst des oben beschriebenen Tetmajer'schen Nadelapparates zu ermittelnde) Consistenz des Cementbreies nicht zu erreichen, so muss dieselbe zweifellos durch entsprechende Veränderung der Wassermenge hergestellt werden.

Nach Schiffner²⁾ lassen sich die Ursachen, welche die Erhärtung von Portlandcementmörtel beeinträchtigen oder verhindern können, in drei Gruppen theilen, nämlich:

1. Die Beschaffenheit des zum Mörtel verwendeten Sandes, wenn, wie dies in den meisten Fällen stattfindet, der Cement nicht rein, sondern mit Sandzusatz verarbeitet wird. Hier kann es sowohl die

1) Z. angew. Ch. 1889, 372.

2) Z. angew. Ch. 1889, 370.

physikalische wie die chemische Beschaffenheit des Sandes sein, welche die Nichterhärtung veranlasst.

2. Die Einwirkung fremder Stoffe auf den frischen Cementmörtel, z. B. von stark säurehaltigen Flüssigkeiten, vegetabilischen und mineralischen Oelen¹⁾, gerbsäurehaltigen Laugen, saurem Bier in Bierkellern, organischen Stoffen, Einwirkung von schwefelsaurem Natron oder Kali oder sonstigen in den Ziegelsteinen, sowie in dem Erdboden enthaltenen löslichen Salzen (z. B. bei Tunnelgewölben) u. s. w.

3. Die unrichtige Verarbeitung oder Behandlung des Mörtels. Hierhin gehört z. B. das sog. „Stören des Cements“, d. h. das Verarbeiten desselben, nachdem die Abbindung schon begonnen hat. Dasselbe kann bei Raschbindern am leichtesten vorkommen, ist aber auch bei Langsambindern nicht ausgeschlossen, wenn z. B. der Cementmörtel lange vor der Verwendung zubereitet wird und stehen bleibt. Es kann dann immerhin noch eine Erhärtung eintreten, welche jedoch stets geringer bleibt als die bei guter Verarbeitung zu erzielende, und wobei dann das Feuchthalten des Mörtels eine ganz wesentliche Rolle spielt. Ferner gehört hierher die Gefährdung oder gänzliche Verhinderung der Erhärtung durch zu grossen Wasserzusatz beim Anmachen des Mörtels, das sogen. „Ersäufen des Cements“. Endlich kann die Erhärtung beeinträchtigt oder ganz verhindert werden durch Austrocknen des Mörtels, also durch Mangel an Befeuchtung. Die Befeuchtung des Portlandcementmörtels und der Schutz desselben vor Austrocknung in den ersten Tagen nach der Herstellung sind unbedingte Erfordernisse für die gute Erhärtung.

Es wurden schon früher (S. 701, Note 1) die Versuche Tomei's und die aus ihnen hervorgehende Wichtigkeit luftdichter Lagerung des Cements (namentlich in der Nähe grösserer Wasserflächen) hervorgehoben. Dagegen ist ebenso zu betonen, dass bei wirklich sachgemässer Lagerung

¹⁾ „Schwimmende Cemente“ mischen sich nach Goslich (Dingl. **1891**, **281**, 165) beim Anrühren nicht mit dem Wasser, sondern bleiben auf der Oberfläche. Erst nach längerem Rühren gelingt es, dieselben unter Wasser zu bringen. Dann erhält man aber nicht den bekannten homogenen Brei, sondern ein klumpiges, käseartiges Gebilde, welches nur schlecht oder eigentlich gar nicht erhärtet. In der Mühle merkt man sofort, dass „schwimmender Cement“ vorliegt. Die Schnecken treiben denselben nicht fort, sondern er tritt immer wieder zurück wie Wasser. Nach Heintzel (l. c.) ist die Ursache dieser Erscheinung in einer geringen Menge Oel zu suchen, welche bei der Besorgung der Schmierbüchsen in den Cement gekommen ist. Wenn man (fetthaltigen) Staub, der auf den Balken der Cementfabriken liegt, mit Cement mischt, so erhält man auch schwimmenden Cement.

Vergl. auch Schumann's Mittheilungen (Chem. Z. **1892**, 371) über den Einfluss verschiedener Oele (Petroleum, Rüböl, Vulcanöl) auf die Eigenschaften von Portlandcement.

Portlandcement an Qualität nicht nur nicht verliert, sondern im Gegentheil gewinnt. Er wird langsamer bindend und seine Bindekraft wird gleichzeitig erhöht. Contractbestimmungen, welche nur frische Waare vorschreiben, sollten also billiger Weise in Wegfall kommen.

Die Prüfung des Romancements auf Abbindeverhältnisse erfolgt nach den österreichischen Normen¹⁾ genau auf die S. 705 für Portlandcement beschriebene Art und Weise, ebenfalls unter Benutzung des Tetmajer'schen Nadelapparates. Nach diesen Normen sind unter rasch bindenden Romancementsen solche zu verstehen, deren Erhärtungsbeginn an der Luft, ohne Sandzusatz, vom Momente der Wasserzugabe an gerechnet, innerhalb 7 Minuten eintritt. Fällt der Erhärtungsbeginn eines Romancements über 15 Minuten hinaus, so ist derselbe als langsam bindend zu bezeichnen.

Zur Prüfung der Abbindeverhältnisse von Puzzolanen (Trass) wurde auf der am 20. und 21. Sept. 1886 stattgefundenen Conferenz folgender Vorschlag adoptirt. Die feingepulverte, bei 100—110° getrocknete Puzzolane wird auf den Glühverlust (gebundenes Wasser) und mittelst der 300 g schweren Normalnadel mit 1 qmm kreisförmigem Querschnitt (vgl. oben) auf die Anfangserhärtung unter Wasser bei möglichst 15° C., jedenfalls unter Berücksichtigung der Temperatur, geprüft in einer Mischung von 2 Gewichtstheilen Puzzolane (Trass), 1 Gewichtstheil Kalkhydratpulver und 1 Gewichtstheil Wasser. Der in die Dose eingefüllte und glatt abgestrichene Mörtel soll sofort unter Wasser gebracht und nach 2, 3, 4 und 5 Tagen in der Weise geprüft werden, dass ermittelt wird, mit welcher Belastung die obige Normalnadel 5 mm tief in denselben eindringt.

δ) Die Volumbeständigkeit (Prüfung auf „Treiben“). Portlandcement soll volumbeständig sein. Als vorläufige, eine rasche Beurtheilung gestattende Probe ist die „Darrprobe“ anzustellen. Als entscheidende Probe soll die „Glasplattenprobe“ gelten, d. h. ein auf einer Glasplatte hergestellter und vor Austrocknung geschützter Kuchen aus reinem Cement, nach 24 Stunden unter Wasser gelegt, darf auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen.

1. Die Darrprobe. Der Cement wird mit Wasser zu einem Brei von Normalconsistenz (S. 705) angerührt und auf einer ebenen, mit Fließpapier belegten Glasplatte zu Kuchen von 8—10 cm Durchmesser und etwa 1 cm Dicke ausgegossen. Zwei dieser Kuchen, welche zur Vermeidung von Schwindrissen vor Austrocknung zu schützen sind, werden nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden, mit ihrer ebenen Fläche auf einer ebenen Metallplatte ruhend, einer Temperatur von 110—120°

¹⁾ Dingl. 1891, 281, 91.

so lange (mindestens aber 1 Stunde lang) ausgesetzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Zweckmässig benutzt man hierzu die in den chemischen Laboratorien gebräuchlichen Trockenschränke. Zeigen die Kuchen nach dieser Behandlung weder Krümmungen noch Kantenrisse, so ist der Cement im Allgemeinen als volumenbeständig zu betrachten, im anderen Falle aber nicht zu verwerfen, sondern es ist das Resultat der entscheidenden, mit auf Glasplatten unter Wasser erhärtenden Kuchen abzuwarten. — Bei Anwesenheit von mehr als 3 Proc. wasserfreiem, schwefelsaurem Kalk oder entsprechendem Gehalt an ungebranntem Gyps ist die Darrprobe nicht maassgebend.

2. Die Plattenprobe. Die entscheidende und für alle Wassermörtel mit Ausnahme der Puzzolanen (Trass) gültige Probe ist die Kuchenprobe auf Glasplatten. 100 g des zu prüfenden Cementes werden mit Wasser zu einem Brei von Normalconsistenz (S. 705) angerührt und daraus auf einer ebenen Glasplatte ein Kuchen von etwa 1,5 cm Dicke geformt. Zwei solcher Kuchen werden bei langsam bindendem Cement nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden unter Wasser gelegt. Bei rasch bindendem Cement kann dies schon nach kürzerer Zeit geschehen. Die Kuchen, namentlich die von langsam bindendem Cement, müssen bis nach erfolgtem Abbinden vor Zugluft und Sonnenschein geschützt werden, am besten durch Aufbewahren in einem bedeckten Kasten oder auch unter nassen Tüchern. Es wird hierdurch die Entstehung von Schwindrissen vermieden, welche gewöhnlich in der Mitte des Kuchens entstehen und von Unkundigen für Treibrisse gehalten werden können¹⁾.

Zeigen sich bei dieser Erhärtungsprobe unter Wasser Verkrümmungen oder Kantenrisse, so deutet dies unzweifelhaft „Treiben“ des Cementes an, d. h. es findet in Folge einer Volumenvermehrung ein Zerklüften des Cementes unter allmählicher Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhanges statt, welches bis zum gänzlichen Zerfallen des Cementes führen kann.

Die Erscheinungen des Treibens zeigen sich an den Kuchen in der Regel bereits nach drei Tagen, jedenfalls genügt eine Beobachtung bis zu 28 Tagen.

Diese hier soeben beschriebene deutsche Normenprobe ist bis jetzt als die zuverlässigste aller Proben auf Volumbeständigkeit anzusehen und ein Portlandcement, welcher dieselbe tadellos besteht, kann nach Schiffner²⁾ als mit keinen schädlichen Eigenschaften behaftet angesehen

¹⁾ Dyckerhoff (Z. angew. Ch. 1891, 580) warnt neuerdings davor, Schwindungsrisse mit Treibrissen zu verwechseln.

²⁾ Z. angew. Ch. 1889, 372.

werden. Er widerspricht entschieden der von Tetmajer¹⁾ aufgestellten Theorie des Lufttreibens und dessen Angabe, dass die Darrproben ein untrügliches Mittel zur Erkennung der sog. Lufttreiber seien.

3. Beschleunigte Proben auf Volumbeständigkeit. Ueber dieselben hat Schumann²⁾ beachtenswerthe, hier auszüglich wieder-gegebene Mittheilungen gemacht. Ihm ist noch kein Cement vorgekommen, der nicht auch bei der Verwendung sich bewährt hätte, wenn er die Normenprobe tadellos bestanden hat, vorausgesetzt natürlich, dass er sachgemäss verarbeitet worden ist, wozu vor Allem auch das Nasshalten in den ersten Tagen der Erhärtung³⁾ gehört. Die beschleunigten Proben auf Volumbeständigkeit, nämlich die Glühprobe, die Darrprobe bei 120° (S. 709) und die Kochprobe sollen den Zweck erfüllen, ein Urtheil über den Cement in kurzer Zeit zu gewinnen. Zu diesem Zweck nimmt man die Probe schon 24 Stunden nach dem Anmachen des Cements vor. Während nun die Normenprobe die Volumbeständigkeit auf naturgemässe Weise bei gewöhnlicher Temperatur feststellt, wird bei den beschleunigten Proben zur Beförderung des Erhärtungsvorganges eine hohe Temperatur angewendet. Hierin liegt die Gefahr, dass die beschleunigten Proben unter Umständen ein anderes Ergebniss liefern können, als durch die Erfahrung bei der Verwendung gefunden wird. Die beschleunigten Proben sind sämmtlich mehr oder weniger gewaltsame Proben; sie stellen höhere Anforderungen an die Beständigkeit des Cementes als die Normenprobe und auch höhere als die Praxis.

Die beschleunigten Proben auf Volumbeständigkeit haben zwar das Gute, dass sie das Kalktreiben der Portlandcemente in kurzer Zeit erkennen lassen, denn treibende Portlandcemente bestehen diese Proben niemals. Aber sie lassen nicht umgekehrt den Schluss zu, dass ein Cement zu verwerfen sei, der die Proben nicht besteht, denn es werden auch tadellose Cemente durch die Proben zerstört. Die beschleunigten Proben schiessen also über das Ziel hinaus. Andererseits kann man aber auch ziemlich häufig die Beobachtung machen, dass gerade recht geringwerthige, kalkarme Cemente — auch gemischte Cemente — die Proben tadellos bestehen.

1) Wagner-Fischer's Jahresber. 1887, 846.

2) Z. angew. Ch. 1891, 577 (aus Verhandl. des Vereins deutscher Cementfabrikanten am 27. u. 28. Febr. 1891).

3) Nach Feichtinger („Chem. Technologie der Mörtelmaterialien“, Braunschweig, Vieweg 1885, 194) hat abgebundener Cement gleich nach dem Anmachen 1 Proc., nach 24 Stunden 2—3 Proc., nach einer Woche etwa 7 Proc., nach zwei Wochen ca. 8 Proc. und nach drei Wochen ca. 9 Proc. Wasser chemisch gebunden. Wenn er etwa 7 Proc. chemisch gebundenes Wasser enthält (d. h. also etwa eine Woche nach dem Abbinden), ist der Schutz vor dem Austrocknen zur Erzielung einer guten Erhärtung nicht mehr absolut nothwendig.

Es ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass die beschleunigten Volumbeständigkeitsproben Aufschluss darüber gäben, ob ein Portlandcement für die Verwendung an der Luft geeignet sei oder nicht. Man hat die Beobachtung gemacht, dass Kuchen aus den reinen Cementen, welche zwar die Normenprobe bestanden haben, nicht aber die beschleunigten Volumbeständigkeitsproben, beim Liegen an der Luft, nachdem sie 24 Stunden feucht gehalten wurden, Neigung haben, mürbe zu werden und abzubröckeln, und man hat daraus geschlossen, dass Cemente, welche die erwähnten Erscheinungen zeigen, zur Verwendung an der Luft wenig geeignet seien. Schumann hat das Mürbewerden bei gleichzeitigem Nichtbestehen der beschleunigten Proben vielfach bestätigt gefunden; andererseits hat er aber auch Cemente in Händen gehabt, welche die beschleunigten Proben bestanden und doch mürbe wurden, immer unter der Voraussetzung, dass die Cementkuchen nur 24 Stunden vor dem Austrocknen geschützt wurden¹⁾.

Die Hochdruckdampfprobe (siehe S. 713) ist noch empfindlicher, als die vorher besprochenen Proben. Aus diesem Grunde allein schon, dann aber auch, weil eine Prüfung mit einem Dampfdruck von 10 bis 20 Atmosphären sehr oft zu den Unmöglichkeiten gehört, ist nach Schumann (l. c.) an eine Einführung dieser Probe in die grosse Praxis nicht zu denken.

Die Proben mittelst warmer Bäder²⁾ könnten nach ihm aber be-

¹⁾ Wie Schumann (l. c.) mit Recht betont, ist es ungenügend, den Cement nur 24 Stunden vor dem Austrocknen zu schützen. Solche Proben gehören mindestens 3 Tage in's Wasser; wenn sie dann noch mürbe werden sollten, so wird man eher zu dem Schlusse berechtigt sein, dass der betr. Cement den notwendigen Grad von Volumbeständigkeit für Cementarbeiten an der Luft nicht besitzt.

²⁾ Neuerdings hat Deval (Thonind. Z. 1891, 384; Dingl. 1891, 282, 117) versucht, Cement mittelst heissen Wassers einer beschleunigten Prüfung zu unterziehen. Nach ihm sollen gute Cemente und hydraulische Kalke sowohl bei der Erhärtung in kaltem, wie in 80° heissem Wasser annähernd dieselben Prüfungsergebnisse geben, nur im letzteren Falle in etwa 4 mal so kurzer Zeit. Dagegen sollen Cemente, welche freien Aetzkalk enthalten und eine Kaltwasserprüfung aushalten, ja oft anfangs trügerische, zu hohe Resultate zeigen und nach längerer Zeit dann „treiben“, mittelst der Heisswasserprüfungen dadurch entdeckt werden, dass sie anfangs nicht die entsprechend hohe Festigkeit im Vergleiche zu den im kalten Wasser geprüften Körpern zeigen oder bei grösseren Mengen freien Aetzkalkes oft gänzlich zerfallen. Cemente, welche puzzolanartige Bestandtheile enthalten, die bei Kaltwasserprüfungen sich indifferent zeigen, geben bei Prüfungen in 80° heissem Wasser alsbald die volle, definitive Festigkeit. Für natürliche Cemente und Materialien, deren Controle in Bezug auf ihre Bestandtheile nicht in der Hand des Fabrikanten liegt, wie beim Portlandcement, sind Heisswasserprüfungen nach Deval und Le Chatelier sehr am Platze.

rufen erscheinen, als abgekürzte Proben zu dienen. Indessen wäre erst noch die Höhe der für alle Portlandcemente geeigneten Versuchstemperatur und die Dauer der Einwirkung festzustellen; ferner wäre eine sehr genaue Einhaltung der Temperatur unbedingtes Erforderniss, und diese ist nur möglich, wenn Gaseinrichtungen und Vorrichtungen zur genauen Regulirung der Wärme zur Verfügung stehen. Auch die Warmbäderprobe ist demnach für eine allgemeine Einführung nicht geeignet, wenigstens nicht für die Cementkäufer. Dagegen mögen die Cementfabrikanten die beschleunigten Proben wie bisher anwenden, um ihre Fabrikate in kurzer Zeit zu beurtheilen und werden dies vermöge ihrer Uebung und Erfahrung auch mit Vortheil thun können. Für den Käufer aber kann allein eine durchaus unzweideutige Probe maassgebend sein und eine solche ist die Normenprobe.

Im Gegensatze hierzu empfiehlt Erdmenger¹⁾ seine Hochdruckdampfmethod e angelegentlich zur Erkennung des ungünstigen Einflusses der Magnesia. Nach ihm werden wirklich gute und vorzügliche Cemente durch die 10 Stunden bei 15 Atm. vorgenommene Hochdruckprobe nicht zerkocht. Cemente, welche in der Sandprobe selbst nicht einmal ein 10stündiges Kochen bei etwa 12 Atm. aushalten, die also dabei Treiben oder geringere Festigkeit zeigen, sind entschieden als mangelhafte Waare zu bezeichnen. Ein Magnesiagehalt von 11 Proc. etwa wird nach ihm stets schon beim Druck von 10 Atm. und weniger sich durch Treibenserscheinung beim Kochen anzeigen. Im Allgemeinen wird man 5 Proc. Magnesia als zulässige Grenze bezeichnen können. Höher darf man damit ohne ein gewisses Risiko nicht gehen. Manche besonders empfindlichen beziehungsweise schwierigen Rohmaterialien vertragen nur bis 3 Proc. Magnesia (vgl. S. 684).

Die Wirkung der Hochdruckdampfmethod e bei magnesiahaltigen Cementen beruht nach Erdmenger darauf, dass todtgebrannte Magnesia eben durch heisses Wasser in kurzer Zeit aufgeschlossen wird, während kaltes Wasser oft erst nach Jahren den Hydratisationsprocess vollendet.

Auch Cemente mit anderen Fehlern, solche, welche zu viel Kalk enthalten, oder unvollständig gemischte Cemente, welche Kalk in freien Körnchen enthalten (manche englische Cementsorten), können nach Erdmenger durch die beschriebene Method e leicht erkannt werden. Verfasser hebt ferner die Vorzüge seiner Method e, insbesondere gegenüber der Glüh- und Darrprobe hervor und stellt an einen guten Cement die Anforderung, dass Probekörper desselben mit 3 Th. Sand bei 15 Atm. 10 Stunden lang gekocht, ganz unversehrt bleiben, weder Risse, noch völlige Mürbheit zeigen und nicht unter eine Festigkeit von 12 kg/qcm herabgehen.

¹⁾ Thonind. Z. 1891, 66 u. 82; Dingl. 1891, 281, 116; Z. angew. Ch. 1891, 580.

In einem Nachtrage bespricht Erdmenger noch die Ursache des Magnesiatreibens und des Gypstreibens. Die chemische Ursache des letzteren ist nach Michaelis¹⁾ darin zu suchen, dass Ca SO_4 mit Ca O des Cementes in eine (von Schott nachgewiesene) basische Verbindung $\text{Ca SO}_4 + \text{Ca O} = \text{Ca}_2 \text{SO}_5$ übergeht, welche 7 Mol. Wasser aufnimmt und durch die dabei stattfindende Volumenvergrößerung ein Treiben im Cemente verursacht.

„Lufttreiben“ und „Wassertreiben“ sind nach Tetmajer nur graduelle Unterschiede. Die Lufttreiber sind die obersten Glieder in der Reihe der Kalktreiber, die nach oben an den in jeder Hinsicht normalen Portlandcement, nach unten an diejenige Species grenzen, die sowohl im Wasser als an der Luft unbeständig erscheinen.

Ein ähnliches Verhalten, wie die freien Aetzkalk enthaltenden Cemente gegen heisses Wasser von 80° zeigen, ist auch beim Aufbewahren solcher Cemente im Meerwasser zu constatiren. Ist der Aetzkalkgehalt beträchtlich (Schlackencement!), so tritt in beiden Fällen schon nach 2 bis 7 Tagen ein Zerfallen der Probekörper auf, während guter Portland- und Romacement in heissem Wasser, wie im Meerwasser stehen soll. Als Ursache des Treibens des Schlackencementes im Meerwasser können das Magnesiumsulfat (allgemein: die schwefelsauren Salze desselben) angesehen werden²⁾. Für Hafengebauten empfiehlt deshalb Weber³⁾ neuerdings statt des hierfür aus genannter Ursache untauglichen Schlackencementes Magnesiacement (10 Th. Mg O , 6 Th. einer 80proc. Lösung von $\text{Mg Cl}_2 + 6 \text{ aq.}$ und — zur Hervorrufung der Plasticität — $\frac{1}{2}$ Th. Wasser) und Kieselmagnesiacement (100 Th. Magnesia, 15 Th. gefällte Kieselsäure und 90 Th. 80proc. Chlormagnesiumlösung). Die praktische Verwendung des letztgenannten Cementes kann eine bedeutende sein, und ist derselbe in manchen Fällen dem Portlandcement vorzuziehen, z. B. für die Herstellung von Kunststeinen, Ornamenten, Schmirgelrädern und künstlichen lithographischen Platten. Auch für Maschinenfundamente eignet er sich seiner Wohlfeilheit wegen vortrefflich.

4. Messungen der Volumänderungen erhärteter Cemente sind

1) Thonind. Z. 1889, 420; Dingl. 1891, 281, 141.

2) Der sogen. „Cement-Bacillus“ ist ein Doppelsalz, welches sich durch die Einwirkung von Gypswasser (bei Gypszusatz) oder von dem Magnesiumsulfat des Meerwassers (bei Hafengebauten) auf dem erhärteten Cement bildet. Candlot giebt ihm die Formel $2 \text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{O}_6 + 5 \text{Ca SO}_4 + 120 \text{H}_2 \text{O}$. Nach Michaelis (Thonind. Z. 1892, 105) hat der Cement-Bacillus entweder die Formel:

$\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{O}_6 + 3 \text{Ca SO}_4 + 30 \text{H}_2 \text{O}$ oder $\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{O}_6 + 3 \text{Ca SO}_4 + 12 \text{H}_2 \text{O}$, und übt seine schädliche Wirkung auf den Cement durch die bei seinem Krystallisiren stattfindende erhebliche Volumenvermehrung aus.

3) Thonind. Z. 1891, 341; Dingl. 1891, 282, 118.

besonders neuerdings als werthvolles Hilfsmittel für frühzeitigere Erkennung des schädlichen Einflusses stark magnesiahaltiger Portlandcemente (durch Neigung zum Treiben, siehe S. 684) vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden¹⁾. Man kann etwa sagen: „so lange Portlandcemente nicht viel über 10 Proc. Magnesia enthalten, zeigen sie anfangs keine abnorme Zugfestigkeit, bestehen auch die Plattenprobe und Darrprobe meist ganz gut“. Nach einem halben Jahre etwa aber geht die Zugfestigkeit meist so stark zurück, dass dieselbe nach 2 Jahren oft wieder bedeutend unter der 7-Tagesfestigkeit liegt. Beträgt der Gehalt an Magnesia nahezu 20 Proc., so giebt sich derselbe auch schon in der 7-Tagesprobe durch entschieden verminderte Zugfestigkeit zu erkennen, dagegen zeigen sich die ersten Treibrisse bei einem Gehalte von 18 Proc. Magnesia erst nach 16 Monaten, falls die Kuchen aus reinem Cement unter Wasser aufbewahrt wurden. Cementkuchen dagegen, welche weniger als etwa 18 Proc. Magnesia enthalten, oder welche zwar 18 und mehr Proc. Magnesia haben, aber ständig an der Luft lagen und ebenso Kuchen, welche nur zeitweise in's Wasser versenkt wurden, zeigen nach 16 Monaten noch keinerlei Risse oder Verkrümmungen, oder äusserlich wahrnehmbare Aenderungen ihrer Festigkeit. Es bestätigt dies, dass bei Verwendung solcher magnesiahaltiger Cemente zu Hochbauten, also bei Verwendung an der Luft, das Treiben erst nach sehr langer Zeit eintritt — weit später als im Wasser.

Früher und deutlicher als durch die Prüfung auf Volumbeständigkeit nach den Normen lässt sich die schädliche Wirkung der Magnesia im gesinterten Cement²⁾ durch Messung der Ausdehnung des Cementmörtels bestimmen. Solche Messungen werden zweckmässig an Prismen von 10 cm Länge an dem Mörtel 1 Cement : 3 Sand mittelst des Bauschinger'schen Messapparates³⁾ vorgenommen. Diese Mischung wurde gewählt, weil mit derselben Ausdehnungsversuche bereits über mehrere Jahre hinaus vorhanden waren. Die Versuche ergaben, dass nach Verlauf von 4 Wochen kein bemerkenswerther Unterschied in der Ausdehnung der verschiedenen Cemente besteht. Während nun aber die Curve für Portlandcement von da an nur allmählich ansteigt und von 1 Jahr fast wagrecht verläuft, steigen die Linien der Magnesiacemente von 4 Wochen an wesentlich steiler an, und es beginnt von 6 Monaten eine auffallende Steigerung der Ausdehnung, welche um so stärker wird, je höher der Magnesiagehalt des Cementes ist.

Anhang. Die Prüfung der Volumbeständigkeit der Puzzolanen erfolgt derart, dass man eine Mischung von 2 Gewichtstheilen

¹⁾ Vergl. Dyckerhoff's Versuche, mitgeteilt in Z. angew. Ch. 1889, 367.

²⁾ Bei den nicht gesinterten Romancementen scheint selbst ein höherer Magnesiagehalt eine schädliche Wirkung nicht auszuüben.

³⁾ Beschrieben im 3. Bande dieses Werkes.

Puzzolanen (Trass), 1 Gewichtstheil Kalkhydratpulver und 1 Gewichtstheil Wasser in die zur Normalnadel (S. 706) gehörige Dose einfüllt, abstreicht und nach Auslösung des Schliessriegels in ein Gefäss mit ebenem Boden setzt, in welches dann vorsichtig Wasser bis zu einer Höhe von mindestens 2 cm über dem oberen Rand der Dose eingegossen wird. Die beiden Theile der Dose dürfen in keinem Falle durch den erhärtenden Mörtel auseinandergetrieben werden, noch darf derselbe nach oben heraustreten.

ε) Zug- und Druckfestigkeit müssen, falls es sich um eine wirkliche Werthprüfung des Cementes handeln soll, unbedingt zugleich ermittelt werden¹⁾. Nur für die fortlaufende Betriebscontrolle kann man es bei Bestimmung der Zugfestigkeit in der Regel bewenden lassen, indem man hierbei annimmt, dass die Druckfestigkeit des reinen Cementes gewöhnlich das 10fache seiner Zugfestigkeit sei. Man darf aber nicht vergessen, dass es bei der praktischen Verwendung des Cementes sich beinahe ausschliesslich um die Druckfestigkeit handelt, und dass dieselbe deshalb auch die maassgebende, werthbestimmende sein muss. Die Zerreißungs-(Zugfestigkeits-)Proben sind an Probekörpern von 5 qcm Querschnitt der Bruchfläche, die Druckproben an Würfeln von 50 qcm Fläche vorzunehmen. Um die wünschenswerthe Einheitlichkeit bei diesen Prüfungen zu wahren, empfehlen die revidirten deutschen Normen diejenigen Apparate, Geräte und Materialien zu benutzen, welche bei der Prüfungsstation in Charlottenburg-Berlin im Gebrauch sind.

1. Die Zugfestigkeit. Der Cement wird fast niemals rein, sondern beinahe immer mit Zusatz von Sand verarbeitet. Deshalb kann für die Praxis auch nur diejenige Zugfestigkeitsprobe wirklichen Werth haben, welche mit Sandzusatz angestellt wird, da derjenige Cement der werthvollste sein wird, welcher bei grösstem Sandzusatz das grösste Bruchgewicht liefert. Die Probe auf Zugfestigkeit mit der Mischung von Cement und Sand ist nach 28 Tagen anzustellen. Daneben kann man, wenn man will, auch Proben derselben Mischung und von reinem Cement schon nach 7 Tagen auf Zugfestigkeit prüfen. Handelt es sich nur um einen und denselben Cement, so wird die 7-Tagprobe (mit reinem oder mit Sand vermischem Cement) genügen, falls man sich hierbei lediglich von der gleichbleibenden Qualität des Betriebsproductes, resp. von der gleichmässigen Güte der Lieferung überzeugen will. Dagegen darf die 7-Tagprobe nicht zur vergleichenden Werthschätzung verschiedener Cemente angewendet werden. Denn nicht wenige Cemente haben nach einer sieben-tägigen Erhärtungsdauer noch keineswegs das Maximum ihrer Festigkeit

¹⁾ Vergl. Böhme in Mitth. Kgl. techn. Versuchsanst. 1891, 240, wo der Nachweis erbracht wird, dass häufig Cemente hinsichtlich der Zugfestigkeit den neuen Normen (16 kg pro 1 qcm) genügen und trotzdem mit der Druckfestigkeit weit hinter ihnen (160 kg pro 1 qcm) zurückbleiben.

erreicht. So zeigten beispielsweise zwei Cemente I u. II nach 7 Tagen eine Zugfestigkeit von 31,2 und 30,0 kg, zwei andere Cemente III u. IV eine solche von 18,4 und 18,9 kg pro Quadratcentimeter, nach 12 Monaten ergaben I u. II 38,8, resp. 38,9, III u. IV 46,9 und 55,1 kg Zerreißungsgewichte; die letzteren waren nun also die weitaus besseren geworden. — Hat die Cementroh Mischung einen Zuschlag von Flussspath erhalten, so ist die 7-Tagprobe auch als Controlprobe eines bekannten Materials unzuverlässig, weil derartige Cemente zwar anfangs vorzüglich erhärten, dann aber, und zwar oft nach einigen Monaten, entschieden in der Festigkeit zurückgehen, manchmal bis zu gänzlichem Zerfallen.

Guter, langsam bindender Cement soll, bei der Probe mit 3 Gewichtstheilen Normalsand auf 1 Gewichtstheil Cement, nach 28 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser) gemäss den neu revidirten deutschen Normen vom Jahre 1886 eine Minimalzugfestigkeit von 16 (früher 10) kg pro Quadratcentimeter haben. Ebenso kann ein Cement, welcher bei der 7-Tagprobe eine hohe Festigkeit¹⁾ besitzt und mit der dreifachen Gewichtsmenge Sand etwa 20 Proc. der Festigkeit des reinen Cementes ergibt, als gut erklärt werden und zwar als desto besser, je höher die Zugfestigkeit des reinen Cementes selbst ist und je höher die Festigkeit des Cementsandmörtels sich über 20 Proc. von derjenigen des reinen Cementes erhebt.

Die Festigkeitsproben sollen — soweit man nach dem eben Gesagten nicht die 7-Tagprobe mit reinem Cement wählen darf — an Mischungen von 1 Gewichtstheil Cement (oder einem sonstigen hydraulischen Bindemittel mit Ausnahme der Puzzolane) mit 3 Gewichtstheilen Sand gemacht werden. Es ist jedoch wünschenswerth, dass auch Proben mit höherem Sandzuschlag ausgeführt werden.

Vergleichbare, übereinstimmende Resultate, d. h. Resultate, die überhaupt Werth haben, können bei diesen Festigkeitsprüfungen unbedingt nur dann erzielt werden, wenn man sich auf das Peinlichste in allen Einzelheiten an die gegebenen Prüfungsvorschriften hält. Die Gepflogenheit gewandter Analytiker, sich kleine selbständige Abweichungen vom vorgeschriebenen analytischen Gange einer Methode zu gestatten, ist hier absolut unzulässig!

¹⁾ Reiner Cement wird bei der 7-Tagprobe eine etwa zwischen 18 und 45 variirende Zugfestigkeit zeigen können. Die Prüfung des reinen Cementes (ohne Sandzusatz) empfiehlt sich nach Schumann (Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, S. 975) namentlich dann, wenn es sich um den Vergleich von Portlandcement mit gemischten Cementen und anderen hydraulischen Bindemitteln handelt, weil durch die Selbstfestigkeit die höhere Qualität resp. die besonderen Eigenschaften des Portlandcementes, welche den übrigen hydraulischen Bindemitteln abgehen, besser zum Ausdrucke gelangen als durch die Probe mit Sand.

Zur Erzielung übereinstimmender Resultate muss vor allen Dingen auch Sand von gleicher Korngrösse und gleicher Beschaffenheit benutzt werden. Dieser Normalsand wird dadurch gewonnen, dass man möglichst reinen Quarzsand wäscht, trocknet, durch ein Sieb von 60 Maschen pro Quadratcentimeter siebt, dadurch die grössten Theile ausscheidet und aus dem so erhaltenen Sande mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro Quadratcentimeter noch die feinsten Theile entfernt. Die Drahtstärke der Siebe soll 0,38 mm, bezw. 0,32 mm betragen. Die Beschaffung eines derartigen Normalsandes genügt aber an und für sich noch nicht; man hat sich vielmehr noch zu überzeugen, dass dieser Sand mit dem unter der Controle des Vorstandes des Vereines deutscher Cementfabrikanten gelieferten Normalsande, welcher auch von der Königl. Prüfungsstation in Charlottenburg-Berlin benutzt wird, übereinstimmende Festigkeitsresultate liefert.

Von diesem Normalsande ist das Litergewicht (nach den „Conferenzbeschlüssen“ in einem cylindrischen „Normallitergefäss“ von 10 cm Höhe) im eingesiebten (nicht eingerüttelten) Zustande zu bestimmen. Die einzelnen Prüfungsstationen können zwar Quarzsand von beliebiger Herkunft zur Gewinnung des Normalsandes anwenden, jedoch darf von der vorgeschriebenen Korngrösse keinesfalls abgegangen werden. Bei Vergleichen von Versuchsergebnissen verschiedener Prüfungsanstalten sind vorher im gegenseitigen Einvernehmen Verhältnisszahlen zu bestimmen.

Die Anfertigung der Probekörper geschieht auf einer nicht-absaugenden Unterlage. Die Anwendung einer absaugenden Unterlage (aus Gyps oder schwachgebrannten Ziegelsteinen) bewirkt ein dichteres Zusammenlagern der Cementtheilchen und in Folge dessen eine zu hohe Bruchfestigkeit. Um verwerthbare Zahlen zu erhalten, muss man genau nach folgender Vorschrift verfahren.

a) Handarbeit. Man legt auf eine zur Anfertigung der Proben dienende Metall- oder starke Glasplatte fünf mit Wasser getränkte Blättchen Fliesspapier und setzt auf diese fünf vorher gut gereinigte und mit Wasser angenetzte Formen. Früher bediente man sich Formen, die mit Charnier und Schraube versehen waren. Zum Zwecke gleichmässigerer Herstellung der Probekörper haben die Formen jetzt zwei Führungsstifte an den Flanschen und eine Klammer, welche beide Formhälften genügend fest zusammen drückt und sich wiederum leicht und rasch beseitigen lässt (siehe Fig. 72 und 73).

Die Klammer wird von der Form abgezogen, nachdem die darin eingestampfte Masse genügend erhärtet ist. Die beiden Formhälften sind leicht von dem Probekörper zu trennen und lösen sich besonders gut ab, wenn die Flächen vorher ein wenig geölt waren.

Man wägt 250 g Cement und 750 g trockenen, nach obiger Vorschrift hergestellten Normalsand ab und mischt beides in einer Schüssel gut durch-

einander. Hierauf bringt man 100 ccm reines süßes Wasser hinzu und arbeitet die ganze Masse fünf Minuten lang tüchtig durch. Man erhält auf diese Weise einen sehr steifen Mörtel, welcher sich in der Hand gerade noch ballen lässt. Mit diesem Mörtel werden die Formen unter Eindrücken auf einmal so hoch angefüllt, dass sie stark gewölbt voll werden. Man schlägt nun mittelst eines eisernen Spatels von 5 auf 8 cm Fläche, 35 cm Länge und einem Gewichte von etwa 250 g anfangs schwach und von der Seite her, dann immer stärker den überstehenden Mörtel in die Formen so lange ein, bis derselbe elastisch wird und an seiner Oberfläche sich Wasser zeigt. Ein bis zu diesem Moment fortgesetztes Einschlagen (von etwa einer Minute pro Form) ist unbedingt erforderlich. Ein nachträgliches Aufbringen und Einschlagen von Mörtel ist nicht statthaft, weil die Probekörper aus demselben Cement an verschiedenen Versuchsstellen gleiche Dichte erhalten sollen.

Man streicht nun das die Form Ueberragende mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberfläche. Hierauf löst man die Form

Fig. 72.



Fig. 73.



vorsichtig ab und setzt die Probekörper in einen mit Zink ausgeschlagenen Kasten, der mit einem Deckel zu bedecken ist, um ungleichmäßiges Austrocknen bei verschiedenen Temperaturen zu verhindern. 24 Stunden nach der Anfertigung werden die Probekörper unter Wasser gebracht und hat man nur darauf zu achten, dass dieselben während der ganzen Erhärtungsdauer vom Wasser bedeckt bleiben. Die Temperatur des Wassers soll 15—18° sein und muss dasselbe bei der 28-Tagprobe alle 7 Tage erneuert werden. Man fertigt je 6 Probekörper an und nimmt das arithmetische Mittel aus den 4 höchsten der gewonnenen Bruchfestigkeitszahlen.

b) Maschinelle Anfertigung der Probekörper. Nachdem die mit dem Füllkasten versehene Form auf der Unterlagsplatte durch die beiden Stellschrauben festgeschraubt ist, werden für jede Probe 180 g des wie in a) hergestellten Mörtels in die Form gebracht und wird der eiserne Formkern eingesetzt. Man giebt nun mittelst des zur gleichartigen Anfertigung der Probekörper dienenden Schlagapparates von Dr. Böhme¹⁾

¹⁾ Der im Wesentlichen einen Schwanzhammer bildende Böhme'sche Schlagapparat, welcher nebst den zugehörigen Formen durch Vermittelung der Kgl.

mit dem Hammer von 2 kg 150 Schläge auf den Kern. Nach Entfernung des Füllkastens und des Kernes wird der Probekörper abgestrichen und geglättet, mit der Form von der Unterlagsplatte abgezogen und im Uebrigen wie unter a) behandelt.

Bei genauer Einhaltung der angegebenen Vorschriften liefern Handarbeit und maschinelle Anfertigung gut übereinstimmende Resultate. In streitigen Fällen soll jedoch nach den revidirten deutschen Normen die maschinelle Anfertigung die massgebende sein.

Will man eine 7-Tagprobe mit reinem Cement oder mit Sandmischung anstellen, so muss man zunächst das Verhältniss dieser „7-Tags-Festigkeit“ in beiden Fällen zu der „28-Tags-Festigkeit“ der Mischung von 1 Cement und 3 Sand ermitteln. Die 7-Tagprobe mit Sand wird einfach dadurch ausgeführt, dass man 6 Probekörper mehr anfertigt und diese nach 7 Tagen schon prüft. Die 7-Tagprobe mit reinem Cement¹⁾ macht man auf nicht absaugender Unterlage (Metall- oder Glasplatten) und nimmt auf 1000 Gew.-Thle. Cement 200 bis 275 Gew.-Thle. Wasser, je nach der Bindezeit des zu prüfenden Cementes. Man arbeitet die Masse gut durcheinander, füllt dieselbe in die Formen, welche von der Unterlage durch Blättchen Löschpapier getrennt sind, und rüttelt die Masse durch Schläge mit dem Spatel gegen die Form derartig zusammen, dass alle Luftblasen entfernt werden und ein zusammenhängender Körper ohne Hohlräume sich bildet. Man streicht hierauf den überschüssigen Mörtel ab und zieht die Form vorsichtig ab. Proben mit dem gleichen Cement müssen hinsichtlich des Wasserzusatzes sowie beim Gusse stets gleich behandelt werden, da jedes Moment, welches auf eine Vergrößerung oder Verringerung der Verdichtung der Masse einwirkt, auch sofort die Festigkeit verändert.

Hat man Puzzolane (Trass) auf Festigkeit zu prüfen²⁾, so bereitet man sich eine Mischung aus 2 Gewichtstheilen Puzzolan (Trass), 1 Gewichtstheil Kalkhydratpulver, 3 Gewichtstheilen Normalsand (S. 703) und 1 Gewichtstheil Wasser. Stellen sich Bauverwaltungen die Puzzolane (den Trass) aus Tuffstein (Trassstein) selbst her, so ist das Gestein für die Probenahme so fein zu pulvern, dass 75 Proc. das 900 Maschensieb und 50 Proc. das 4900 Maschensieb mit den S. 703 angegebenen Drahtstärken

Prüfungsstation in Charlottenburg-Berlin bezogen werden kann, findet sich beschrieben und abgebildet in Schumann's mehrfach citirter Abhandlung in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ (1887, 977), sowie im 3. Bande dieses Werkes.

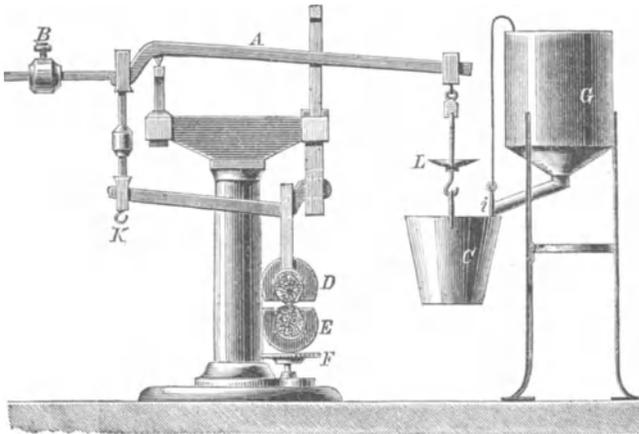
¹⁾ Michaelis in Post's chem.-techn. Analyse, 1. Aufl. II, 605.

²⁾ Für die Prüfung der Puzzolanen bestehen bis jetzt nur gemachte Vorschläge, keine festen Normen, wie für Portlandcement und (beispielsweise in Oesterreich) für Romancement.

passiren. Im Uebrigen ist die Ausführung dieselbe wie bei dem Cement und sonstigen hydraulischen Mörteln. Die Beobachtung der Wärmeverhältnisse ist für alle Puzzolane-Mörtel von grösster Wichtigkeit; wenn irgend möglich, soll eine Temperatur von $15-18^{\circ}$ C. für das Anmachen und Aufbewahrungswasser innegehalten werden. Zu den Puzzolane-Mörtelproben soll nur reinster Luftkalk (Marmorkalk) angewendet werden, da die Festigkeit in hohem Maasse von dem Kalk abhängig ist.

In den deutschen (ursprünglichen, noch nicht revidirten) Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement¹⁾ ist der Zugfestigkeitsapparat von Frühling, Michaelis & Cie.²⁾ empfohlen worden und jetzt auch allgemein gebräuchlich. Durch Combination von zwei Hebeln hat dieser Apparat (Fig. 74) eine so einfache

Fig. 74.



Form erhalten, dass derselbe bei grosser Leistungsfähigkeit nicht mehr räumliche Ausdehnung und Gewicht hat, als die gewöhnlichen Tafelwagen auf den Verkaufstischen der Kaufleute.

Nachdem der Hebel *A* durch entsprechende Stellung der Kugel *B* so gestellt ist, dass die drei Schneiden desselben in einer Horizontalen liegen, eine Stellung, die durch eine Marke am Apparate bezeichnet ist, wird der kleine Eimer *C* an die unter der Schale *L* befindlichen Haken gehängt und der Cementprobekörper zwischen die Klauen *D* und *E* eingeschoben, wobei zu beachten ist, dass die vier gegeneinander gerichteten Endflächen der Klauen parallele Lage haben, damit keine unregelmässige Spannung

¹⁾ Notizbl. d. deutschen Ver. f. Fabrikation von Ziegeln etc. 1878, 310; Feichtinger, Chem. Technologie der Mörtelmaterialien 1885, 239.

²⁾ Dingl. 224, 487; Feichtinger, Chem. Technologie der Mörtelmaterialien, 1885, 248.

des Probekörpers eintritt. Mittelst des Handrädchens F wird dann der Probekörper so weit angespannt, dass der Hebel A seine frühere Lage einnimmt. Hierauf wird der mit Schrot gefüllte Auslaufapparat G neben den Eimer C derart gestellt, dass die auslaufenden Schrote in denselben hineinrollen. Zu diesem Behufe hebt man den Schieber i am Auslaufapparate mittelst des Messingdrahtes so hoch, dass die Füllung ruhig, aber ohne Unterbrechung sich in den Eimer ergiesst¹⁾. Dabei hängt man den Draht mit der gezahnten Stelle an die unter dem Gefässrande oben angebrachte Schneide. In dem Augenblick, wo der Bruch des Probekörpers erfolgt, hemmt man pünktlich den Zulauf, indem man den oben umgebogenen Draht rasch in der Richtung nach aussen von der Schneide abdrückt. Das Gewicht des Eimers nebst darin enthaltenem Schrot bewirkte den Bruch der Probe. Dieses Gewicht bestimmt man einfach mittelst des Zugfestigkeitsapparats selbst, indem man den Eimer an den am kurzen Arme des zehnteiligen oberen Hebels wirkenden Haken K hängt und durch Aufsetzen von Gewichten auf die Schale L das Gleichgewicht herstellt.

Da die Wägung also mit einer Decimalwage geschieht, so ist, wenn die Anzahl der auf der Schale L befindlichen Gramme = a ist, das Gewicht des Eimers nebst Schrot = $10 \cdot a$. Indem dieses letztere Gewicht den Bruch der Probe hervorbrachte, wirkte es an einem 50fachen Hebelarme, weil das Verhältniss der Arme des oberen Hebels $1:10$, das untere $1:5$ ist, so dass also die wirkliche Zugbelastung des Probekörpers = $50 \cdot 10 \cdot a$ beim Bruche betrug, oder da der Querschnitt der Probe an der Bruchstelle 5 qcm beträgt = $\frac{50 \cdot 10 \cdot a}{5} = 100 \cdot a$ pro qcm in Grammen oder $\frac{1}{10} a$ pro qcm in Kilogrammen. Ständen beispielsweise auf der

Schale 165 g, so wäre das Bruchgewicht $16,5$ kg pro Quadratcentimeter.

Schumann²⁾ betont, dass es von ganz besonderem Werthe sein würde, wenn da, wo dies zu ermöglichen ist, die Festigkeitsproben an zu diesem Zwecke vorrätzig angefertigten Probekörpern auf längere Zeit ausgedehnt würden, um das Verhalten verschiedener Cemente auch bei längerer Erhärtungsdauer kennen zu lernen.

Auf die Versuche von Dyckerhoff³⁾ über die Wirkung der Magnesia auf die Zugfestigkeit sei hier nur verwiesen.

¹⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, dass die (S. 727 mitgetheilten) österreichischen Normen für Prüfung von Romancement mit Hinblick auf den Einfluss der Dauer der Belastung bei der Zugprobe auf das Resultat vorschreiben, dass bei der Prüfung auf Zugfestigkeit die Zunahme der Belastung während des Versuches 100 g in 1 Secunde betragen soll (vgl. S. 732).

²⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 975.

³⁾ Dingl. 281, 165.

2. Die Ermittlung der Druckfestigkeit ist, wie schon S. 716 betont, die maassgebende, in streitigen Fällen stets den Ausschlag gebende, wenn auch wegen der grösseren Kostspieligkeit der Apparate und der geringeren Einfachheit des Prüfungsverfahrens bei der regelrechten technischen Betriebscontrole der Fabriken weniger häufig angewendete Qualitätsbestimmung des Cementes¹⁾. Hier ist maschinelle Anfertigung der Probekörper zur Erzielung übereinstimmender Resultate an verschiedenen Versuchsstellen unbedingt erforderlich.

Man wägt 400 g Portlandcement und 1200 g trockenen Normsand (S. 703) ab, mischt beides in einer Schüssel gut durcheinander, bringt 160 ccm = 160 g Wasser hinzu und arbeitet den Mörtel fünf Minuten lang tüchtig durch. Von diesem Mörtel füllt man 860 g in die mit Füllkasten versehene und auf die Unterlagsplatte aufgeschraubte Würfelform. Man setzt den eisernen Kern in die Form ein und giebt auf denselben mittelst des Schlagapparates von Böhme (S. 719 Nota 1) mit dem Hammer von 2 kg 150 Schläge. Nach Entfernung des Füllkastens und des Kernes wird der Probekörper abgestrichen und geglättet, mit der Form von der Unterlagsplatte abgezogen und im Uebrigen behandelt wie unter a).

Böhme²⁾ fand zwar bei den Zugproben keine Festigkeitsdifferenz zwischen den sofort von der Form befreiten Körpern und solchen, die erst 24 Stunden nach dem Einschlagen von der Form befreit wurden, gleichviel ob langsam oder schneller bindender Cement vorlag. Auch bei den Würfeln für Druckversuche fand er eine befriedigende Uebereinstimmung bei Raschbindern. Bei Langsambindern dagegen gaben diejenigen Körper eine etwas geringere Festigkeit der Normenproben, welche unmittelbar nach vollendeter Schlagarbeit von der Form befreit wurden.

In Anbetracht dieser geringen Schwankungen und mit Rücksicht auf die grosse Sicherheit für die Erlangung gleichmässiger Probekörper von auch nicht ganz geübter Hand erscheint es rathsam, die Würfelproben für Druckversuche mit Normenmörteln erst 20 bis 24 Stunden nach dem Einschlagen von der Form zu befreien, wie es auch in der Prüfungsstation geschieht. Zu bemerken ist noch, dass der eingeschlagene Würfel nach erfolgtem Abschneiden und Glätten natürlich von der kastenförmigen Unterlagsplatte entfernt und nur in seiner aus den bekannten L-Winkeln bestehenden eisernen Form die ersten 20 bis 24 Stunden verbleibt.

Die Druckproben werden nach den „Conferenzbeschlüssen“ an Würfeln

¹⁾ Aus Versuchen von Tetmajer und Frühling geht hervor, dass die Zugprobe für die Beurtheilung verschiedenartiger Cemente werthlos ist, indem hierbei viele Romancemente, sobald es sich um die Sandprobe handelt, oft die besten Portlandcemente in den Schatten stellen.

²⁾ Aus den Verhandl. des Ver. deutsch. Cement-Fabrikanten mitgeth. in Z. angew. Ch. 1889, 372.

mit 50 qcm Querschnittsfläche vorgenommen. Zur Anstellung derselben bedient man sich entweder der hydraulischen Pressen von Werder¹⁾, Michaelis²⁾, oder Brinck und Hübner in Mannheim³⁾ oder der Druckhebelpresse von Hugo Schickert, Nachfolger, Dresden⁴⁾. Die beiden letztgenannten Pressen sind im 3. Bande dieses Werkes abgebildet und beschrieben.

Aber auch bei der Prüfung der hydraulischen Mörtel durch die Druckprobe darf man nie vergessen, dass die erhaltenen Zahlen keinen völlig absoluten Werth haben, dass sie vielmehr nur ein Urtheil über den relativen Gebrauchswerth der Cemente gestatten und dass sich also die gefundenen Druckfestigkeitszahlen (und natürlich noch viel weniger die Zugfestigkeitszahlen) direct auf die Praxis übertragen lassen.

Es sei hier noch bemerkt, dass in Preussen zur Entscheidung von Streitigkeiten zwischen den Kgl. Baubehörden und den Cementfabrikanten die Kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien zu Berlin-Charlottenburg als technisch entscheidende Instanz maassgebend ist. Die von dieser Station in streitigen Fällen vorgenommene Prüfung der Cemente erstreckt sich auf das cubische Gewicht des Cementes und des Normalsandes, auf das Wasserquantum in Procenten, welches der Cement zum Anmachen bedarf, auf die Temperaturerhöhung beim Anmachen des reinen Cementes mit Wasser von gleicher Temperatur, wie der trockene Cement sie hat, auf die Abbindezeit des reinen Cementes unter Angabe der Temperatur bezw. des Wassers und der Luft, sowie der Feuchtigkeit der Luft, auf Feinheit der Mahlung und auf Volumbeständigkeit. Hierzu kommen dann noch — je nach Wunsch der streitigen Parteien — die 7- oder 28-Tagproben auf Zug- oder Druckfestigkeit.

Entsprechend diesen im Vorstehenden wiedergegebenen, durch Circularerlass des Ministers für öffentliche Arbeiten vom 28. Juli 1887 eingesetzten Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement hat Böhme⁵⁾, der Vorsteher der oben genannten Kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien, aus fast allen grösseren deutschen Fabriken eine grosse Reihe von CEMENTEN untersuchen lassen. Die Versuchsergebnisse, welche in nachfolgender Tabelle zusammengestellt sind, geben ein überaus anschauliches Bild von dem gegenwärtigen Stande der deutschen Cementindustrie.

1) Kronauer's Zeichnungen v. Maschinen etc. IV. Bd., 7. u. 8. Lfg.

2) Notizbl. d. deutsch. Ver. f. Fabrik. v. Ziegeln, 1875, 86.

3) Feichtinger, Chem. Technologie d. Mörtelmaterialien 1885, 274.

4) Feichtinger, (l. c.) D. R. P. 18790 v. 22. Jan. 1882; Wagner's Jahresber. 1882, 655.

5) „Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin“, Springer's Verlag 1890, I S. 22; Dingl. 1891, 280, 210.

Be- triebs- jahr	Anzahl der auf 28 Tages- festigkeit geprüften Cemente		Bezüglich												Anzahl der auf Mahlung geprüften Cemente		Bezüglich 900 Maschensieb						
			Zugfestigkeit						Druckfestigkeit								Cemente mit						
			Cemente						Cemente								Cemente mit						
			unter 16		zwischen 16 u. 20		über 20		unter 160		zwischen 160—200		über 200				über 20		zwischen 20 u. 10		unter 10		
			Kilogramm pro Quadratcentimeter.																		Procent Rückständen.		
Anzahl		Proc.		Anzahl		Proc.		Anzahl		Proc.		Anzahl		Proc.		Anzahl		Proc.		Anzahl		Proc.	
1887/88	103 ¹⁾	29	28.16	32	33.01	42	40.78	30	56.60	13	24.55	10	18.87	105	3	2.86	13	12.38	89	84.76			
1888/89	137 ²⁾	31	22.63	59	43.07	47	34.31	50	41.32	38	31.41	33	27.27	147	1 ³⁾	9.68	3	2.04	143	97.28			

Gegen 1887/88 ist in den beiden letzten Jahren der Versuche 1888/89 die Anzahl der Cemente, welche der Druckfestigkeit nicht genügten, d. h. weniger als 160 k auf 1 qcm hatten, von 56,6 Proc. auf 41,3 Proc. zurückgegangen; dabei sind die den Vorschriften der Druckfestigkeit genügenden Cemente von 1887/88 zu 1888/89 hinsichtlich der Druckfestigkeit a) zwischen 160 und 200 kg von 24,5 Proc. auf 31,4 Proc. und b) über 200 kg auf 1 qcm von 18,8 Proc. auf 27,27 Proc. gestiegen — insgesamt aber von 43,3 Proc. auf 58,7 Proc.

Was die Zugfestigkeit betrifft, so geht aus der Tabelle hervor, dass die Cemente mit weniger als 10 kg Zugfestigkeit und bis zu 15 kg nie in grosser Anzahl gewesen sind.

Ein analoges Ergebniss zeigt die Feinheit der Mahlung; die Cemente mit mehr als 20 Proc. Rückstand sind immer nur vereinzelt, diejenigen mit 10 bis 20 Proc. Rückstand sind seit 1886 in entschiedenem Rückgange und die Cemente unter 10 Proc. Siebrückstand in den letzten beiden genannten Jahren im Steigen begriffen.

Das eingerüttelte und eingelaufene Litergewicht des zu diesen Versuchen von Böhme benutzten Normalsandes wurde bereits S. 703 mitgetheilt.

ζ) Sonstige Prüfungen des Cementes. Schumann⁴⁾ betont mit Recht, dass es wünschenswerth sei, wenn auch für die so wichtigen Eigenschaften der Energie der Erhärtung (der Erhärtungsfähigkeit in den ersten Tagen), des Widerstandes gegen Abnutzung, der Kittfestigkeit (Adhäsion), der Wasserdichtigkeit, der Frostbeständigkeit und der Haltbarkeit bei längerem Lagern allgemein anerkannte und befolgte Normen aufgestellt würden.

¹⁾ Die 103 Cemente enthalten 53 auf Zug und Druck geprüfte Cemente.

²⁾ Die 137 Cemente enthalten 121 auf Zug und Druck geprüfte Cemente.

³⁾ 1 Puzzolancement.

⁴⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 982.

Von diesen Prüfungen¹⁾ seien hier kurz die folgenden besprochen:

1. Der Widerstand gegen Abnutzung. Ein Probestück von bestimmten Dimensionen wird vor und nach dem Versuche gewogen. Letzterer besteht darin, dass man die Probestücke auf einer mit Schmirgelstaub bestreuten rotirenden Metallscheibe, welche man eine bestimmte Anzahl von Umdrehungen machen lässt, schleifen lässt.

2. Kittfestigkeit (Adhäsion). Zwei Ziegelsteine werden kreuzweise auf einander gekittet. Bei Eintritt des Prüfungstermines wird das Ziegelkreuz aufrecht gestellt, der horizontale Stein an beiden Seiten unterstützt und der frei hängende Stein durch directe Belastung abgedrückt. Die Adhäsionsfestigkeit ist wesentlich von dem höheren oder geringeren Procentsatz feinsten Mehles im Cement abhängig.

In jüngster Zeit ist die Untersuchungsmethode auf Kittfestigkeit in der Weise abgeändert worden, dass ein an zwei starken Glasplatten haftender Probekörper mittelst dieser Platten in die Klauen des Zugfestigkeitshebelapparates (Fig. 74 auf S. 721) eingespannt und durch Belastung des Schroteimers abgetrennt wird.

3. Die Wasserdichtigkeit (resp. Wasserdurchlässigkeit) wird ermittelt an Platten von 1,5 cm Dicke und 25 qcm Fläche. Nach erfolgter Erhärtung in Wasser, resp. Luft werden die Platten dem Druck einer ständigen Wassersäule von 5 m Höhe ausgesetzt. Güter reiner Portlandcement ist bereits nach 24 stündiger Erhärtung unter Wasser vollständig wasserundurchlässig.

Hyde und Smith²⁾ verwenden zur Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit von Cement und Cementmörteln folgende Vorrichtung: In eine mit 4 T-Stücken versehene Röhre wird Wasser unter beliebigem (z. B. von 75 auf 200 Pfund für den engl. Quadratzoll gesteigertem) Druck eingepresst. In die T-Stücke werden 150 mm lange und 75 mm weite Cylinder, welche die Probestücke mit besonders sorgfältiger Gummichtung enthalten, eingeschraubt. Unter jeden Cylinder wird ein Becherglas mit Gummibändern befestigt zur Aufnahme des abfließenden Wassers.

Die Verfasser prüften sowohl reinen Cement, als Mörtelproben (1 : 2 und 1 : 1 Sand) nach 7 und 28 Tagen und bestätigten die Wasserundurchlässigkeit aller besseren Sorten reiner (mit Sand unvermischter) Cemente sowohl nach 7 als nach 28 Tagen Erhärtung. Die weniger guten Sorten liessen auch sehr wenig Wasser hindurch; der schlechteste Cement nach 7tägiger Erhärtung und bei einem Drucke von 13 At. etwa 40 g in 24 Stunden. Die Mörtelproben hingegen sind alle durchlässig. (Gefunden

¹⁾ Heintzel in Post's „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., II. Bd., 1. Lfg., S. 24.

²⁾ Journ. of the Frankl. Inst. 1889, 220; Dingl. 1891, 281, 139.

von 8,7 bis 140 Unzen für den Quadratzoll und Stunde für einen Druck von 200 Pfund für den Quadratzoll.)

Grössere Oberflächen lassen gewöhnlich verhältnissmässig mehr Wasser durch, weil sie meist von Rissen und Sprüngen durchsetzt sind.

Anhang.

I. Die Prüfung des Romancements nach den österreichischen Normen.

a) Die chemische Analyse der (in Oesterreich „Cementkalke“ genannten) Romancementse wird genau so wie diejenige von Portlandcement (S. 695 u. 696) ausgeführt. In der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die ersteren von den letzteren namentlich hinsichtlich des in Salzsäure unlöslichen Theiles und des Kalkgehaltes. Gemäss seiner Darstellungsweise (Brand unterhalb der Sintergrenze) hat der Romancement einen viel beträchtlicheren in Salzsäure unlöslichen Rückstand (8,10 ja bis 18 Proc.) als der Portlandcement ($\frac{1}{3}$ — $1\frac{1}{2}$ Proc.). Auch das specifische Gewicht ist (ebenfalls in Folge des schwächeren Brandes) ein geringeres und beträgt etwa zwischen 2,55 und 3,10. Der Kalkgehalt des Romancements variirt etwa zwischen 45 und 55 Proc., während er bei Portlandcement sich etwa zwischen 58 bis 68 Proc. bewegen kann. Die Romancementse binden deshalb (vgl. S. 689) weit rascher ab als Portlandcemente und sind vorzüglich zu Bauten unter Wasser oder bei Wasserandrang geeignet.

Die Romancementse ziehen sehr rasch Kohlensäure und Wasser aus der Luft an und müssen deshalb besonders sorgfältig aufbewahrt und möglichst rasch verarbeitet werden. Zur Herstellung von reinem Romancementmörtel (ohne Sandzusatz) verwendet man für steifen Mörtel 30 bis 35 Volum- oder 40 bis 43 Gewichtsprocente, für flüssigen Mörtel 55 bis 60 Volum- oder 68 bis 75 Gewichtsprocente Wasser. Die Sandmischungen enthalten auf 1 Th. Romancement 1 bis 3 Th. Sand.

b) Die mechanischen Prüfungen. In der Schweiz und in Oesterreich werden die Romancementse viel häufiger als bei uns verwendet und existiren deshalb auch bereits in beiden genannten Ländern feste Prüfungsnormen für dieses hydraulische Bindemittel, die Deutschland und andere Länder vorläufig nicht besitzen.

Wir gaben deshalb im Folgenden auszüglich das Wesentliche der österreichischen Normen¹⁾, von denen wir schon früher besprochen haben:

¹⁾ Festgesetzt vom Cement-Comité des österr. Ingenieur- und Architekten-Vereines und berathen und genehmigt von diesem Vereine in der Vers. vom

Feinheit der Mahlung (S. 703), Qualität des Normsand (S. 703), Prüfung auf Abbindeverhältnisse (einschliesslich der Definition von langsam und rasch bindendem Romancement (S. 709). Es bleibt uns deshalb hier noch übrig, die Prüfungen des Romancementes auf Volumenbeständigkeit und Zug- und Druckfestigkeit zu besprechen. Hierbei wurden Prüfungsdetails, die ähnlich oder identisch mit den entsprechenden Prüfungen des Portlandcementes sind, von uns, soweit dies ohne Schaden für die Deutlichkeit geschehen konnte, möglichst fortgelassen.

1. Volumenbeständigkeit. Romancement soll sowohl an der Luft, als auch unter Wasser volumenbeständig sein.

Manche Romacemente erleiden nach dem Abbinden eine Volumenvergrösserung, welche unter allmählicher Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhanges eine Zerklüftung der Cementmasse herbeiführt und häufig mit deren gänzlichem Zerfall endigt.

Die Prüfung eines Romancementes auf Volumenbeständigkeit an der Luft und unter Wasser geschieht durch Beobachtung von Kuchen aus reinem Cement (Kuchenprobe). Zu diesem Zwecke wird der reine Romancement mit Wasser zu einem Brei angerührt und auf ebenen Glasplatten zu Kuchen ausgegossen, welche etwa 10 cm im Durchmesser haben, in der Mitte etwa 1 cm dick sind und gegen die Ränder hin dünn auslaufen. Der Wasserzusatz ist hierbei um etwa 1 Proc. des Cementgewichtes grösser zu nehmen, als für die Normalconsistenz bei den Abbindeproben ermittelt wurde, damit der Brei leichter zu Kuchen auslaufe.

Die so erhaltenen Kuchen werden, um die Entstehung von Schwindrissen zu vermeiden, an einem vor Zugluft und Einwirkung der Sonnenstrahlen geschützten Orte, am besten in einem feucht gehaltenen Kasten, aufbewahrt. Nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden, wird eine Serie der so aufbewahrten Kuchen sammt den Glasplatten, ebenfalls vor Zugluft und Einwirkung von Sonnenstrahlen geschützt, an die Aussenluft und eine zweite Serie unter Wasser gelegt und daselbst durch mindestens 27 Tage belassen.

Zeigen sich während dieser Zeit an den Kuchen Verkrümmungen der gegen die Ränder hin sich erweiternde Kantenrisse von mehr oder weniger radialer Richtung, so deutet dies unzweifelhaft auf Treiben des Romancementes hin. Bleiben die Kuchen jedoch unverändert, so ist der Romancement als volumenbeständig anzusehen.

2. Zug- und Druckfestigkeit. In Normalmörtelmischung (3 Gew.-Th. Sand auf 1 Gew.-Th. Romancement) sollen gute Romacemente nach

12. April 1890; mitgetheilt u. A. in Dingl. **1891**, **281**, 90. (Die alten österreichischen Normen für Romancement sind in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, **1885**, 980 von Schumann besprochen).

28 Tagen Erhärtung (die ersten 24 Stunden an der Luft, die folgenden 27 Tage unter Wasser) und nach 7 Tagen Erhärtung (die ersten 24 Stunden an der Luft, die folgenden 6 Tage unter Wasser) die nachstehenden Minimalfestigkeiten erreichen:

Kategorie	Erhärtungsdauer	Minimal- Druck- Zug- Festigkeit für 1 qcm	
Langsam und mittel bindende Romancements	nach 28 Tagen	80 kg	10 kg
	- 7 -	- -	5 -
Rasch bindende Romancements	- 28 -	60 -	8 -
	- 7 -	- -	4 -

Das Mittel aus den vier besten Resultaten von sechs geprüften Körpern hat als die mittlere Festigkeit in der betreffenden Altersklasse zu gelten.

Den Versuchsergebnissen der Festigkeitsproben ist das jeweilige Gewicht des Romancements und des Normalsandes für 1 l im lose eingesiebten (nicht eingerüttelten) Zustande beizufügen, zu welchem Zwecke Cement und Sand in ein 1 l fassendes cylindrisches Blechgefäß von 10 cm Höhe eingesiebt werden. Hierbei ist das Sieb von 64 Maschen auf 1 qcm und 0,40 mm Drahtstärke zu verwenden und dasselbe während des Siebens in einer Entfernung von etwa 15 cm über dem oberen Rande des Litergefäßes zu halten.

Wir wenden uns nun zu den Normenbestimmungen hinsichtlich der Erzeugung der Probekörper nebst deren weiterer Behandlung.

a) Allgemeine Bemerkungen. Die Probekörper für die Druckfestigkeit sind stets auf maschinellm Wege zu erzeugen; die Probekörper für die Zugfestigkeit können maschinell oder von Hand angefertigt werden. Den Versuchsergebnissen der Festigkeitsproben ist beizufügen, ob die Probekörper durch maschinelle oder durch Handarbeit angefertigt worden sind. In Streitfällen ist jedoch stets das Ergebniss der maschinellen Arbeit entscheidend.

Für jede Festigkeitsprobe sind für die Altersklasse sechs Probekörper herzustellen.

Die vorerst trocken durcheinander gemengte Mischung von Romancement und Sand ist mit der weiter unten vorgeschriebenen bzw. ermittelten Menge Wasser, und zwar von dem Moment der Wasserzugabe, bei rasch bindenden Cementen durch 1 Minute, bei mittel oder langsam bindenden Cementen durch 3 Minuten tüchtig durchzuarbeiten und sofort auf einmal in die gehörig gereinigten und mit Wasser benetzten Formen zu füllen; ein nachträgliches Aufbringen von Mörtel ist zu vermeiden.

Die Herstellung der Probekörper muss unter allen Umständen vollendet sein, bevor der Erhärtungsbeginn des Romancements eingetreten ist, es ist daher namentlich bei Raschbindern in dieser Richtung besondere Vorsicht und Sorgfalt geboten.

Die Verschlussvorrichtung der Formen für die Zugprobekörper muss dem bei der Erzeugung dieser Körper entstehenden Drucke genügend Widerstand leisten, da sonst durch Nachlassen dieses Verschlusses der Zerreißungsquerschnitt vergrößert, und unrichtige Festigkeitsresultate sich ergeben würden; ein durch Federkraft erzeugter Verschluss der beiden Theile der Formen ist aus diesem Grunde unzulässig.

b) Herstellung der Probekörper durch maschinelle Arbeit. Um Ergebnisse zu erhalten, welche einen Vergleich der Zug- zur Druckfestigkeit zulassen, ist es nothwendig, dass die Probekörper für beide Festigkeiten in derselben Consistenz und mit derselben Dichte angefertigt werden, was einerseits durch im Verhältniss zur Trockensubstanz gleichen Wasserzusatz, andererseits durch eine bei der Comprimirung des Mörtels angewendete gleiche Arbeit für die Volumeneinheit der Trockensubstanz erreicht wird.

Zur Ermittlung des richtigen Wasserzusatzes werden 750 g gut gemengter, trockener Normalmörtelmischung mit einer vorläufig angenommenen Wassermenge gleichmässig angefeuchtet und bei Raschbindern 1 Minute, bei Mittel- und Langsambindern 3 Minuten lang durchgearbeitet.

Der so gewonnene Mörtel wird auf einmal in die Form des zur Herstellung der Druckprobekörper dienenden Rammapparates gefüllt und durch 150 Schläge eines 3 kg schweren Fallgewichtes oder Hammers aus einer Höhe von 0,50 m comprimirt. Zeigt der Mörtel nach dem Schläge eine mässige Absonderung von Wasser an seiner Oberfläche, so gilt dies als Zeichen, dass die Wassermenge correct gewählt worden ist. Anderenfalls ist der Versuch mit einer jedesmal geänderten Wassermenge so lange zu wiederholen, bis bei dem letzten Schläge die Wasserabsonderung beginnt.

Die derart ermittelte procentuelle Wassermenge giebt die Normalmörtelconsistenz, mit welcher alle Probekörper anzufertigen sind.

Die Arbeit, welche bei der Erzeugung der Probekörper zu leisten ist, wird mit 0,3 mkg für 1 g Trockensubstanz festgesetzt.

Bei maschineller Herstellung sind die Probekörper einzeln anzufertigen und es werden für jeden Probekörper der Druckfestigkeit 750 g, für jeden Probekörper der Zugfestigkeit 200 g trockener Normalmischung mit der auf obige Weise ermittelten procentuellen Wassermenge angerührt.

Der so erhaltene Normalmörtel wird auf einmal in die mit einem Füllkasten versehene Form gefüllt und mittelst eines genau in die Form passenden Kernes bei den Druckprobekörpern durch 150 Schläge eines aus einer Höhe von 0,50 m fallenden, 3 kg schweren Rammklotzes oder

Hammers, bei den Zugprobekörpern jedoch durch 120 Schläge eines 0,25 m hoch herabfallenden, 2 kg schweren Rammklotzes comprimirt. Unmittelbar nach dem letzten Schläge entfernt man den Kern und den Aufsatz des Formkastens, streicht das überschüssige, die Form überragende Material mit einem Messer ab, glättet die Oberfläche und nimmt den Probekörper aus der Form, sobald der Mörtel vollständig abgebunden hat.

Die zur Comprimirung der Probekörper dienenden Apparate sollen auf solider, nicht federnder Unterlage, am besten auf Mauerwerk ruhen.

Bei genauer Einhaltung obiger Vorschriften und namentlich der auf die Trockensubstanz bezogenen gleichen Arbeit wird sowohl für die Zug- als Druckkörper eine annähernd gleiche Dichte erzielt.

Um diese wichtige Bedingung zu controliren und um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der richtigen Herstellung von durch Handarbeit erzeugten Probekörpern zu bieten, ist die Dichte der Probekörper sofort nach ihrer Herstellung zu erheben und deren Durchschnittsziffer sowohl bezüglich der Druckprobekörper, als auch der Zugprobekörper den Versuchsergebnissen beizufügen.

c) Herstellung von Zugprobekörpern durch Handarbeit. Bei mittel und langsam bindenden Romancementen¹⁾ sind drei Probekörper gleichzeitig, bei rasch bindenden jedoch ist jeder Probekörper separat herzustellen.

Für je drei Stück gleichzeitig anzufertigender Probekörper werden 150 g Romancement mit 450 g Normalsand in einer Schüssel gut durcheinander gemengt und sodann mit reinem Wasser angerührt. Die Wassermenge soll so gewählt werden, dass der Mörtel das Aussehen von frisch gegrabener Gartenerde hat. Mit dem so erhaltenen Mörtel werden drei auf einer Metall- oder auf starker Glasplatte liegende Formen auf einmal so hoch gefüllt, dass sie stark gewölbt voll werden. Man schlägt nun mittelst eines eisernen, 35 cm langen Spatels, dessen Schlagfläche 5 cm breit, 8 cm lang und 0,5 cm dick ist und dessen Gesamtgewicht 350 g beträgt, den überstehenden Mörtel anfangs schwach und von der Seite her, dann immer stärker so lange in die Formen an, bis er an seiner Oberfläche Feuchtigkeit ausschwitzt.

Ein bis zu diesem Zeitpunkte fortgesetztes Einschlagen, das etwa eine Minute dauert, ist unbedingt erforderlich. Man streicht nun den die Formen überragenden Mörtel mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberfläche. Nach vollendetem Abbinden des Mörtels werden die Formen vorsichtig von den Probekörpern abgelöst.

d) Anfertigung der Probekörper aus reinem Romancement. Zugprobekörper aus reinem Romancement können entweder maschinell,

¹⁾ Die Definition der rasch, mittel und langsam bindenden Romamente nach den österreichischen Normen wurde bereits S. 709 wiedergegeben.

mit Handarbeit oder in gussgerechter Consistenz hergestellt werden. Die Herstellung der Druckprobekörper dagegen darf nur mit maschineller Arbeit erfolgen.

Bei Herstellung der Zug- und Druckprobekörper mit maschineller Arbeit wird ganz so verfahren, wie bei der Herstellung der Probekörper in normaler Mörtelmischung. Der erforderliche, jedesmal zu ermittelnde Wasserzusatz wird hier ebenso bestimmt, wie dort angegeben. Die Herstellung von Zugprobekörpern mittelst Handarbeit geschieht unter Beobachtung der Vorschriften für die Herstellung der Zugprobekörper in normaler Mörtelconsistenz. Die Herstellung der Zugprobekörper in gussgerechter Consistenz geschieht in folgender Weise:

Man fettet drei Formen auf der Innenseite etwas ein und setzt dieselben auf eine Metall- oder Glasplatte. Sodann mischt man 600 g Romancement mit jener Wassermenge, die für die Herstellung einer gussgerechten Consistenz erforderlich ist, was durch Zugabe von 1 Proc. Wasser über die zur Normalconsistenz nöthige Wassermenge erreicht wird, rührt die Masse unter entsprechender Rücksichtnahme auf den Erhärtungsbeginn 1 bis zu 3 Minuten gut durch, füllt die Formen voll und streicht dieselben mit einem Messer sauber ab. Die Formen dürfen erst abgelöst werden, wenn der Romancement genügend erhärtet ist.

e) Weitere Behandlung der nach b, c und d hergestellten Probekörper. Nach der Anfertigung sind die Probekörper die ersten 24 Stunden an der Luft, und zwar, um sie vor ungleichmässiger Austrocknung zu schützen, in einem geschlossenen, feucht gehaltenen Raume, die übrige Zeit aber bis unmittelbar vor Abführung der Proben unter Wasser aufzubewahren. Das Wasser, in welchem dieselben erhärten, ist in den ersten vier Wochen alle acht Tage zu erneuern, und ist darauf zu achten, dass die Probekörper immer von Wasser bedeckt sind. Bei Proben, welche über diese Zeit hinaus aufbewahrt werden, genügt es, dass durch Verdunstung verlorengegangene Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches Wasser zu ersetzen, so dass die Proben immer vollständig unter der Wasseroberfläche bleiben.

Die Probekörper sind sofort nach der Entnahme aus dem Wasser zu prüfen. Für jede Altersklasse sind sowohl die Druck- als die Zugfestigkeit stets an je sechs Probekörpern zu bestimmen. Da die Dauer der Belastung bei der Zugprobe von Einfluss auf das Resultat ist, so soll — wie schon S. 722 Nota 1 erwähnt wurde — bei der Prüfung auf Zugfestigkeit die Zunahme der Belastung während des Versuches 100 g in 1 Secunde betragen.

Bei dem Einspannen der Probekörper ist darauf zu achten, dass der Zug genau in einer zur Bruchfläche senkrechten Richtung stattfindet. Bei der Prüfung auf Druckfestigkeit soll, um einheitliche Resultate zu erzielen, der

Druck stets auf zwei Seitenflächen der Würfel (im Sinne der Erzeugung) aus geübt werden, nicht aber auf die Bodenfläche und die bearbeitete obere Fläche.

In Streitfällen über die Handhabung dieser österreichischen Prüfungsbestimmungen ist das in der Prüfungsanstalt für hydraulische Bindemittel der Stadt Wien angewendete Verfahren maassgebend.

II. Vergleichende Festigkeitsprüfungen von Portland-, Roman- und Schlackencement.

Obwohl anzunehmen war, dass die Festigkeitsprüfungen von Portland-, Roman- und Schlackencement je nach Raumtheil- oder Gewichtsmischungen mit Sand, als auch im reinen Zustande, in Folge der verschiedenen Volumgewichte der drei Cementarten nicht direct mit einander vergleichbare Resultate liefern würden, so bedurfte die Entscheidung dieser Frage doch der experimentellen Bestätigung, welche von der Königl. Prüfungsstation für Baumaterialien in Berlin (Prof. Dr. Böhme) definitiv gegeben wurde. In Folge eines an das preussische Ministerium der öffentlichen Arbeiten gerichteten Antrages des Vereines deutscher Portlandcement-Fabrikanten wurde die Königl. Prüfungsstation beauftragt, eine Reihe vergleichender Untersuchungen von Portland-, Roman- und Schlackencement auszuführen, um festzustellen, ob die Untersuchungen nach den preussischen Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement vom 28. Juli 1887 auch zur Vergleichung von Portlandcement mit anderen Cementen geeignet seien oder nicht. Die Resultate dieser Untersuchungen¹⁾ sind folgende.

Je drei Proben von Portland-, Roman- und Schlackencement, theils der Königl. Prüfungsstation, theils aus dem Handel entnommen, wurden auf allgemeine Eigenschaften, Siebfeinheit, Abnutzbarkeit (S. 726) und Zug- und Druckfestigkeit bei verschiedener Erhärtungsart, Erhärtungszeit und verschiedenem Sandzusatz geprüft. Das Litergewicht war im Durchschnitt:

	eingerüttelt	eingelaufen
bei Portlandcement	1,947 kg	1,307 kg
- Romancement	1,269 -	0,823 -
- Schlackencement	1,429 -	0,963 -

Bei der üblichen Mischung von Cement mit Sand (1 : 3) ergibt sich demnach:

1 Raumtheil Schlackencement	= 1 × 0,963 = 0,963 kg
3 Raumtheile Normalsand	= 3 × 1,410 = 4,230 -
Die Masse beträgt also	= 5,193 kg.

¹⁾ Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten (Berlin 1890, Heft V. Verlag von J. Springer); Cbl. der Bauverwaltung 1890, 539; Dr. A. Busch „Mittheilungen aus der Cementtechnik“, Dingl. 1891, 282, 116.

Das Mischungsverhältniss auf Gewichtstheile bezogen ist also

$$0,963 : 4,230 \text{ oder } 1 : 4,392.$$

$$1 \text{ Raumtheil Portlandcement} = 1 \times 1,307 = 1,307 \text{ kg}$$

$$3 \text{ Raumtheile Normalsand} = 3 \times 1,410 = 4,230 \text{ -}$$

$$\text{Das Gewicht der Masse ist also} = 5,537 \text{ kg.}$$

In Gewichtstheilen ergibt sich demnach das Verhältniss 1,307 : 4,230 oder 1 : 3,236.

Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch die umgekehrte Rechnung, wenn man die nach Gewichtstheilen festgesetzten Mischungen 1 : 3 unter Berücksichtigung der angeführten Litergewichte in Raumtheile umrechnet.

Aus nachstehender Tabelle geht hervor, dass, wenn man Mischungen von Cementen mit Sand nach Gewichtstheilen und zweitens nach Raumtheilen herstellt, bei Puzzolancementen die Zugfestigkeitsabnahme bei Raumtheilmischungen durchschnittlich ca. 40 Proc. der Festigkeit bei Gewichtstheilmischungen gegenüber beträgt; die Druckfestigkeit nimmt bei Raumtheilmischungen bis etwa 50 Proc. im Durchschnitt ab.

		Zug	kg pro qcm	Druck
Puzzolan-Cement	I	Gew.-Thl.	18·65	131·0
		Vol.-Thl.	11·25	66·1
Puzzolan-Cement	II	Gew.-Thl.	22·90	257·4
		Vol.-Thl.	15·65	161·7
Puzzolan-Cement	III	Gew.-Thl.	21·00	184·0
		Vol.-Thl.	12·90	82·2
Portland-Cement	IV	Gew.-Thl.	20·90	200·3
		Vol.-Thl.	19·20	183·0
Portland-Cement	V	Gew.-Thl.	19·90	188·8
		Vol.-Thl.	17·05	151·6
Portland-Cement	VI	Gew.-Thl.	19·30	189·3
		Vol.-Thl.	18·65	174·9
Roman-Cement	VII	Gew.-Thl.	8·55	62·5
		Vol.-Thl.	3·80	22·6

Bei Portlandcement beträgt diese Verminderung bei Raumtheilmischungen den Gewichtstheilmischungen gegenüber für Zugfestigkeit nur durchschnittlich rund 10 Proc. und für Druckfestigkeit etwa 12 Proc. Bei Romancement beträgt sie für Zugfestigkeit 54 Proc. und für Druckfestigkeit etwa 62 Proc.

Die Siebproben ergaben Rückstand für ein Sieb mit

Maschen für 1 qcm ..	5000	900	600	324	180
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Für Schlackencemente	13,33	0,73	0,17	0,03	—
- Portlandcemente	24,67	2,83	0,57	0,07	—
- Romancemente	14,0	5,0	2,0	1,5	1,0

Die specifischen Gewichte der ausgeglühten Cementpulver (vgl. S. 695) von der Tabelle auf S. 734 waren für:

I	II	III	IV	V	VI	VII
2,836	2,841	2,830	3,130	3,164	3,128	2,907

Der Wasseranspruch ist für Schlackencemente ungefähr 35 Proc. höher als für Portlandcemente. Die Abbindezeit schwankte bei ersteren zwischen 5 und 17 Stunden, bei letzteren zwischen $4\frac{3}{4}$ und $6\frac{1}{6}$ Stunden.

Die geringste Abnutzung (vgl. S. 726) zeigte Portlandcement.

Die deutschen Normen für Zug- und Druckfestigkeit des Portlandcementes (nach 27 Tagen unter Wasser 16 und 160 kg) werden, wie aus der Tabelle hervorgeht, bei den meisten Gewichtstheilmischungen von Portland- und Schlackencement noch erheblich überschritten (vgl. auch die Tabelle auf S. 725), dagegen werden bei Raumtheilmischungen die Normen nur von Portlandcementen sicher erreicht. Von den Schlackencementen hatte nur No. II die Normen erfüllt.

Es geht also aus den Versuchen hervor, dass die Ergebnisse der Prüfung von Schlacken- und Romancementen nach den Normen für Portlandcemente nicht als ausschlaggebend für die Verwendung der ersteren im Vergleiche mit den letzteren angesehen werden dürfen.

III. Gyps.

Calciumsulfat findet sich in der Natur als Gypsspath und Marienglas, Fasergyps, körniger Gyps (Alabaster), dichter Gyps (Gypsstein), Gypserde und Anhydrit. Gewöhnlicher Gyps ($\text{Ca SO}_4 + 2 \text{H}_2 \text{O}$) hat 20,93 Proc. Wasser, wovon $\frac{3}{4}$ (15,7 Proc.) leichter gebunden sind als das letzte Viertel (5,2 Proc.). In einem Luftstrom verliert der Gyps drei Viertel seines Wassers schon unter 100° , bei gewöhnlichem Erhitzen bei etwa 120° ; zwischen 170 bis 200° erhitzter Gyps verliert alles Wasser.

Das spezifische Gewicht des Gypses ist 2,33 und das des Anhydrits 2,96. Der Gyps löst sich in Wasser am reichlichsten bei etwa 35° (ca. 0,25 Th. Gyps in 100 Th. Wasser); behandelt man kleine Mengen Gyps (namentlich bei gleichzeitigem nassen Zerreiben desselben in einem Mörser) mit grössern, wiederholt erneuten Mengen Wasser, so kann er sich nach und nach vollkommen auflösen. Viel löslicher als in Wasser ist er in Zuckerlösungen, Glycerin, verdünnter Salzsäure und in Lösungen von Salmiak und anderen Ammoniumsalzen. Das beste Lösungsmittel aber ist unterschwefligsaures Natrium (ca. $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Gyps in 100 Th. Lösung), mit welchem der Gyps ein Doppelsalz, Calciumnatriumthiosulfat, bildet.

Das „Brennen“ (richtiger gesprochen „Entwässern“) des Gypses erfolgt im Kleinen in eisernen Kesseln oder Pfannen, im Grossen in Gypsöfen. Der gebrannte Gyps wird gemahlen. Die Anwendungen des gebrannten (also noch ca. 5 Proc. Wasser enthaltenden) Gypses zu Gypsabgüssen, Gypsverbänden etc. beruhen auf seiner Eigenschaft, beim Erhärten sich auszudehnen und auf diese Weise die feinsten Vertiefungen jeder Form auszufüllen, sowie auf seiner weiteren Eigenschaft, beim Trocknen (Verdunsten des nicht chemisch aufgenommenen Wassers) in Folge der neben der Hydratbildung das Erhärten bedingenden Krystallausscheidung kein Schwinden eintreten zu lassen.

Gyps wird unvermischt, oder auch in Verbindung mit Kalkmörtel, Sand, Ziegelmehl (letztere Zusätze zu $\frac{1}{3}$ bis höchstens der Hälfte) als Mörtel angewendet. Der Gypsmörtel (auf 100 Th. Gypsmehl ca. 250 Th. Wasser) findet vielfache Verwendung überall da, wo es gilt, an nicht feuchten Orten einen rasch erhärtenden Ueberzug (den Mauern, Wänden, Zimmerdecken u. s. w.) zu geben. — Will man das Erhärten des Gyps-

breies verzögern, so rührt man den Gyps statt mit Wasser mit Leimwasser an, wodurch er zugleich auch härter, politurfähiger und durchscheinend wird sowie ein marmorähnliches Aussehen bekommt. Dieser sogenannte „Gypsmarmor“ oder „Stuck“ findet vielfache Anwendung zu architectonischen Verzierungen, zur Herstellung täuschend nachgeahmter Marmorplatten u. s. w. — Uebrigens kann man auch die schnelle Bindung des Gypses verzögern durch Zusatz von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ gut gelöschtem Weisskalk oder von Spiritus. Durch Beimischung von 2 bis 25 Proc. Alkohol zum Anmachwasser kann man die Bindezeit des raschesten Gypses von Secunden bis auf Stunden hinaus verlängern.

Um Gyps zu härten, tränkt man ihn nach dem Brennen mit Alaunlösung und brennt ihn nach dem Trocknen zum zweiten Male. Der hierauf gemahlene Alaungyps (französischer Stuck, Marmorcement) erstarrt ebenso leicht, wie der gewöhnliche gebrannte Gyps und zwar zu einer besonders harten Masse, wenn man ihn statt mit Wasser mit Alaunlösung anrührt. — Wird ungebrannter Gyps mit einer wässrigen Lösung von kohlen saurem Kali, schwefelsaurem Kali oder Weinstein zusammengebracht, so erhärtet er und zwar noch schneller als der gebrannte Gyps mit reinem Wasser. Die Ursache dieses Erhärtens liegt darin, dass eines der beiden Wassermoleküle durch jedes dieser drei Salze sich unter Bildung der entsprechenden Doppelsalze vertreten lässt. Alten oder schlecht gebrannten Gyps rührt man desshalb am besten mit einer Lösung von Potasche, statt mit Wasser an.

Die Prüfung des ungebrannten Gypses erstreckt sich auf die Wasserbestimmung und die Ermittlung von Verunreinigungen. Erstere lässt eine Beimengung von Anhydrit erkennen. Eine zweite Menge von rohem, gepulvertem Gyps behandelt man wiederholt mit grösseren Mengen warmen Wassers. Beimengungen, wie Thon, Sand, Eisenoxyd, Calciumcarbonat, Schwefelkies, Bitumen bleiben ungelöst zurück und werden nach bekannten analytischen Methoden nachgewiesen.

Die Prüfung des gebrannten Gypses beschränkt sich, soweit sie eine chemische ist, lediglich auf Ermittlung des Wassergehaltes, welcher etwa zwischen $3\frac{1}{2}$ und höchstens 6 Proc. betragen soll. Geringerer Wassergehalt rührt von zu heftigem Brennen¹⁾ oder von einer Beimengung von Anhydrit, grösserer Wassergehalt deutet auf unvollständiges Brennen. In beiden Fällen wird der Gyps ein mehr oder weniger anormales Verhalten beim Wasseraufnehmen und Erhärten zeigen.

¹⁾ Ein eigentliches „Todtbrennen“ findet beim Gyps nicht statt. Auch stärkst geglühter, „todtgebrannter“ Gyps erwacht stets nach einiger Zeit (oft erst nach Monaten) zu neuem Leben und erstarrt dann mit Wasser allmählich zu einer harten Masse.

Eine Beimengung von Anhydrit erkennt man nach Feichtinger¹⁾ am Verhalten des Gypses beim Anmachen mit Wasser. Richtig gebrannter Gyps bildet als Pulver mit Wasser eine ganz gleichmässige Milch, aus welcher sich bei einigem Stehen in einem Glase ein zarter, dichter, klebriger Teig ausscheidet. Hat man dagegen eine Mischung von Gyps und Anhydrit, dann entsteht beim Umrühren mit Wasser zwar auch durch den in der Mischung vorhandenen Gyps eine Milch, aber zugleich auch, sowie das Umrühren der Flüssigkeit aufhört, ein Niederschlag von Anhydrit, welcher keinen klebrigen Teig, sondern eine hart anzufühlende Masse bildet, welche nicht formbar ist und beim Austrocknen zerfällt.

Für die Qualität eines richtig gebrannten Gypses geben, wie beim Wassermörtel, auch hier Prüfungen auf physikalische Beschaffenheit, Abbinden und Erhärten den besten Maassstab.

Das Gewicht des Cubikmeters gesiebten, trockenen Gypses beträgt nach Simon und Friderici²⁾ 1242—1257 kg, des mit Wasser angerührten 1590 kg und des erhärteten und getrockneten 1410 kg.

Guter Gyps soll, mit der 2 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Wasser gemischt, in 2 Minuten erhärten.

1) Chem. Technologie der Mörtelmaterialien 1885, 390.

2) „Materialienkunde“ 1884, 387.

IV. Wasserglas.

Dasselbe wird bekanntlich dargestellt durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Soda oder Potasche oder einem Gemenge von Soda und Potasche (letztere erleichtert die Schmelzbarkeit) oder von Quarzsand mit Alkalisulfat oder Chlorid unter Zusatz von Holzkohle oder durch Lösen von geglühtem und hierauf in Wasser abgeschrecktem Feuerstein resp. von Kieselguhr unter Druck in Alkalilauge. Zum Schmelzen benutzt man Tiegel, Glashäfen oder Flammöfen. Das feste Wasserglas des Handels bildet in den (seltener vorkommenden) reineren Sorten weisliche, oder auch ganz farblose, glasartige Stücke; gewöhnlich aber ist es durch einen Gehalt an Eisenoxydul grünlich resp. durch einen solchen an Eisenoxyd graugelb gefärbt.

Am meisten kommt das Wasserglas als Doppelsilicat und zwar in wässriger Lösung von 30—33° Be. (1,26—1,30 spec. Gew.) mit einem Gehalte von über 70 Proc. SiO_2 im Handel vor. Das Doppelsilicat stellt hierbei ein Gemenge von Trisilicat ($\text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), Tetrasilicat ($\text{R}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) und auch von Disilicat ($\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) vor. Ein solches Gemenge von Doppelsilicat erhält man beispielsweise durch Zusammenschmelzen von 10 Th. Quarzsand, 2,8 Th. Potasche, 2,2 Th. Soda und 0,6 Th. Kohle.

Je mehr Kieselsäure im Wasserglas, desto geringer seine Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Es ist wohl zu beachten, dass dieser Lösungsprozess im Wasser nicht einheitlich derart vor sich geht, dass beispielsweise bei wiederholtem Behandeln von festem Wasserglas mit zur Lösung jeweils ungenügenden Quantitäten Wassers jeweils ein Silicat von gleicher chemischer Zusammensetzung sich auflöst, sondern es löst sich zuerst ein alkali-reicheres, später ein alkaliärmeres Silicat auf.

Die Wasserglaslösungen müssen zur Vermeidung der Abscheidung von Kieselsäuregallerte sorgfältig unter Luftabschluss aufbewahrt werden.

Von den vielen Verwendungsarten des Wasserglases seien hier genannt: sein (nicht gerade reeller) Zusatz zu billigen Seifen, sein Gebrauch zu feuersicheren Imprägnierungen¹⁾ von Holz und Geweben (bei den feineren Theaterutensilien, deren Farbe nicht Noth leiden oder deren Gewebe nicht brüchig werden soll, ist Imprägnierung mit wolframsauren Salzen vorzu-

¹⁾ Vgl. W. Venerand, „Asbest und Feuerschutz“ (Wien, A. Hartleben).

ziehen), zu Verbandstoffen, zu Kunststeinen (siehe unten im „Anhang“) und (in Verbindung mit Kalk, Kreide, Magnesia, Zinkoxyd etc.) zu vorzüglichen Kitten. Das gegen Hausschwamm angewendete Antimerulion ist eine Borsäure und Salz enthaltende Wasserglaslösung.

Zwei Hauptanwendungen des Wasserglases sind sein Zusatz zu Bewurf und in der Stereochromie¹⁾.

Die Anwendung des Wasserglases als Zusatz zu Bewurf ist nach Ost (l. c.) jetzt vielleicht die wichtigste. Kalk- oder Cementbewurf erhärten mit Wasserglas besser als ohne dieses, gewinnen ein glänzendes Aussehen und lassen sich glätten. Sandstein, mit Wasserglas getränkt, verwittert nicht so rasch.

Die Kunst, Farben auf getünchten Wänden mit Wasserglas zu befestigen, nennt man bekanntlich Stereochromie (*στερεός* dauerhaft und *χρώμα* Farbe). Die gewöhnliche, schon im Alterthume bekannte Wandmalerei ist die Frescomalerei (al fresco, auf frischem, d. h. Kalk), nach welcher Wasserfarben auf die frisch getünchte, noch feuchten Aetzkalk enthaltende Fläche aufgemalt und durch den alsdann gebildeten kohlen sauren Kalk verkittet werden; durch diesen erhalten sie das matte, duftige Aussehen. Bei der Frescomalerei ist ein Uebermalen des getrockneten Bildes nicht möglich, auch sind die Fresken nicht wetterbeständig. Bei der Stereochromie werden die alkalibeständigen Mineralfarben auf ausgetrocknetem, abgeriebenem, porösem Kalkgrund, der mit Wasserglaslösung getränkt wird, oder auf einem besonderen, aus Wasserglasmörtel hergestellten Malgrunde mit Wasser aufgemalt und durch Bespritzen mit Wasserglaslösung befestigt. Das entstandene kohlen saure Kali wird nach einiger Zeit abgewaschen. Zur Haltbarkeit der Bilder ist die richtige Zusammensetzung des Wasserglases wesentlich; Natronwasserglas ist nicht geeignet, da es Auswitterungen von Carbonat bildet. Das Kaliwasserglas muss etwas freies Kali enthalten, da die Bilder sonst fleckig werden.

Qualitative Prüfungen des Wasserglases. Sie erstrecken sich auf den Nachweis der möglichst vollständigen Löslichkeit im Wasser, von freiem und kohlen saurem Alkali und von Alkalisulfid und Bleiverbindungen, welche beide letzteren (auf bekannte Weise ermittelten) Bestandtheile selbstverständlich störend wirken, wenn das Wasserglas als Anstrichfarbe oder Malerfarbe benutzt wird. Der (nie fehlende) Gehalt an Eisenverbindungen schadet nicht. Besprochen sei hier speciell:

a) die Löslichkeit in Wasser. Gutes Wasserglas soll in warmem Wasser (wenigstens allmählig) zum grössten Theile sich auflösen und nur einen ganz unwesentlichen unlöslichen Rückstand lassen.

¹⁾ Vgl. Feichtinger, „Chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ 1885, 432. Ost, „Lehrbuch der technischen Chemie“, Berlin 1890, 184.

b) Freies Alkali. 4 Gew.-Th. der sub a) erhaltenen Lösung werden mit 1 Gew.-Th. Alkohol von 90%₀ vermischt, wobei Nichteintreten eines Niederschlages freies Alkali verräth. Je nach dem Verwendungszweck kann man freies Alkali im Wasserglas (wie gewöhnlich) nicht wünschen oder (wie bei dem zur Stereochromie benutzten Kaliwasserglase; siehe oben) in kleinen Mengen wünschen.

Quantitative Analyse. Hier handelt es sich hauptsächlich um eine genaue Bestimmung der Kieselsäure des festen Wasserglases und der Wasserglaslösung, sowie des Gesamttrockenrückstandes der letzteren. Beide Bestimmungen, so einfach sie gewiss sind, verlangen ein gewisses Maass von Uebung und Aufmerksamkeit, um genau übereinstimmende Resultate zu geben. Um gute Zahlen für den Gesamttrockenrückstand zu erhalten, übe man sich event. zuerst durch eine Reihe Parallelanalysen, wobei man besonders auf das vorsichtige und richtige Glühen des Rückstandes zu achten hat. Bei der Kieselsäurebestimmung andererseits hat man auf zweierlei namentlich zu achten: es darf wegen der verkittenden Eigenschaften der Wasserglaslösung kein Rührstab in die verdampfende Lösung gelegt werden, und zweitens hat man den eingedampften Rückstand nicht zu schwach, aber auch nicht zu stark zu erwärmen, jedenfalls directes Erhitzen über freiem Feuer zu vermeiden, weil die Chloralkalien mit der Kieselsäure Wasserglas rückbilden könnten.

a) Trockenrückstand der Wasserglaslösungen. In eine gewogene, mittelgrosse Platinschale lässt man genau abgemessene 10 ccm Lösung einfließen, bestimmt das Gewicht derselben durch abermaliges Wägen der Schale, verdampft und glüht vorsichtig, bis das Gewicht constant bleibt.

b) Gesamt-Kieselsäure. In einem Becherglase wägt man genau abgemessene 10 ccm Wasserglaslösung oder etwa 3—4 g festes, feingepulvertes Wasserglas ab, welches man alsdann durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Lösung bringt. Ebenso verdünnt man die Wasserglaslösung im Becherglase zunächst mit etwas kaltem Wasser, füllt in beiden Fällen in einen 500 ccm-Kolben vorsichtig über, verdünnt bis zur Marke, lässt die genügend umgeschüttelte Flüssigkeit klar absetzen und entnimmt 100 ccm der klaren Lösung, welche man in einer gewogenen Platinschale (zur Noth auch in einer Schale von gutem Porzellan) nach Ansäuern mit Salzsäure im Wasserbade vorsichtig eindampft; der Trockenrückstand wird auf lebhaft kochendem Wasserbade zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde, dann noch 1 Stunde im Trockenschränke bei 110° unter den oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln erhitzt, worauf man in bekannter Weise die Kieselsäure nach Befeuchten mit Salzsäure etc. bestimmt.

Anhang: Künstliche Steine.

Man unterscheidet ungebrannte und gebrannte Kunststeine, worunter man im letzteren Falle selbstverständlich hier die Ziegelsteine nicht einschliesst.

Bei der Herstellung von Kunststeinen wird das Wasserglas vermöge seiner vorzüglichen kittenden Eigenschaften vielfach als Bindemittel angewendet. Es kann hier nicht der Ort sein, die zahllosen, meist patentirten Verfahren der Fabrikation von Kunststeinen zu besprechen oder auch nur zu citiren. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf die ziemlich eingehenden Beschreibungen und Literaturcitate in Feichtinger's „Chemische Technologie der Mörtelmaterialien“ 1885, S. 416—431. Hier kann es sich nur darum handeln, an einigen wenigen wichtigeren Verfahren das bei der Fabrikation der Kunststeine befolgte Princip zu skizziren und die häufiger zu Kunststeinen verarbeiteten Materialien aufzuzählen, damit der Chemiker, welcher sich mit solchen Analysen zufällig einmal zu beschäftigen hat, einigermaassen über die vorhandenen resp. zu vermuthenden Stoffe orientirt ist und hiernach seinen analytischen qualitativen und quantitativen Untersuchungsgang sich selbst einrichten kann.

Feichtinger (l. c.) theilt die Kunststeine ein in: 1. Steine, bei denen das Bindemittel Luft-, Wasser- oder Gypsmörtel ist; 2. in solche, bei denen das Bindemittel Magnesiacement ist; 3. Steine mit Wasserglas, und 4. solche mit Bindemitteln organischer Natur. Es kommt auch vor, dass mehrere dieser Bindemittel zugleich angewendet werden. Als Bindemittel organischer Natur seien hier genannt: Leimwasser, Leinöl (womit beispielsweise Thon getränkt wird), Theer, Asphalt, Harz, Pech, Colophonium (in chemischer Verbindung mit Kalk oder Magnesia), Firnis etc.

Ausser den schon oben genannten anorganischen Bindemitteln kommen noch die verschiedenartigsten, zusammengesetzten, anorganischen „Binde-massen“ zur Verwendung. Als Beispiel hierfür sei das Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine von Dr. E. Meyer (Firma H. Struck in Petersburg), D. P. 7581 v. 26. Jan. 1878, erwähnt. Zerkleinerte, natürliche Mineralien oder Sand werden durch ein Bindemittel zu einem Stück in Formen vereinigt, dem so hergestellten Steine wird die Eigenschaft des natürlichen ertheilt und so das Aushauen aus dem natürlichen Block umgangen. Das hierzu geeignete Bindemittel ist kieselsaures Kali oder Natron mit Kalkstein oder Kreide, fein gemahlenem Flussspath oder Feldspath, phosphorsaurem Kalk oder gebranntem Galmei. Je nach dem Zweck, dem der herzustellende Stein dienen soll, wird die Bindemasse nach verschiedenen Gewichtstheilen zubereitet. Diese sind:

1. Für künstlichen Marmor:

Gebrochene oder zerkleinerte Mineralien	280 Gew.-Th.
Gemahlener Kalkstein oder Kreide	140 -
Gebrannter und gemahlener Galmei	5 -
- - - Feldspath	3 -
Gemahlener Flussspath	2 -
Phosphorsaurer Kalk	2 -
Kieselsaures Kali	40 -

2. Für Bausteine, Sandsteinquader etc.:

Gebrochener Stein oder Sand	4000 Maassteile
Kreide oder Kalkstein	528 -
Gebrannter Thon	60 -
Kieselsaures Natron (je nach Material)	130—150 -

Bei der Fabrikation werden zuerst die trockenen Materialien innig gemengt. Hierauf wird das kieselsaure Kali oder Natron schnell zugesetzt, gut durchgerührt und die Masse in die Form gepresst. Die geformten Steine werden sodann aus der Form genommen und unter langsam bis 50° ansteigender Temperatur getrocknet (Feichtinger, l. c. S. 426).

Die bekannten Bernhardi'schen Kalksandziegel¹⁾ sind aus dem Kalksand-Pisébau²⁾ hervorgegangen. Der Erfinder will die Mängel und beschränkte Verwendbarkeit des gestampften Pisés dadurch vermeiden, dass er dieselbe Masse in Ziegelform bringt und diese Kalksandziegel dann, gleich den gewöhnlichen gebrannten Thonziegeln, zu dem verschiedenartigsten Mauerwerk verwendet. — Die gleichförmige Mischung von Sand und Kalkmilch (auf 6 Sand in der Regel 1 Kalk) lässt man reichlich eine Woche in einem Haufen liegen, bis der Kalk „aufgeschlossen“ und die Masse die nöthige Plasticität zeigt. Alsdann werden in geeigneten Pressen (von Bernhardi, Klette etc.) die Kalkziegel geformt, worauf ein 3—4 Wochen währendes Trocknen der Steine an der Luft erfolgt, nach welcher Zeit dieselben die zum Vermauern nöthige Härte erlangt haben.

Will man diesen Erhärtungsprocess auf den vierten Theil der Zeit reduciren, so taucht man die Ziegel nach dem ersten Trocknen in eine

¹⁾ Vgl. Bernhardi, „Ueber Kalkziegelfabrikation“. Verlag von Oppenbauer in Eilenburg. Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1866, 600. Klette, „Die Kalkziegelfabrikation“ in Baugewerksztg. 1870, 135; „Jahrbuch d. prakt. Baugewerbe“, 1870, 126; Dr. Frühling, Notizbl. d. deutsch. Vereins für Fabrik. von Ziegeln 1876, 127.

²⁾ Unter „Pisébau“ oder „Stampfbau“ versteht man die Aufführung von Mauern durch Einstampfen einer Kalk-Sand-Mörtelmischung zwischen Kastenformen. Vgl. Engel, „Der Kalksand-Pisébau“, Wriezen 1851. Krause, „Anleitung zur Kalk-Sand-Baukunst“, Glogau 1851. Liebold, „Der Cement in seiner Verwendung im Hochbau“, Halle a/S. 1875.

Wasserglaslösung, deren Concentration man derart wählt, dass auf 1000 Steine etwa $\frac{1}{2}$ kg festes Wasserglas kommt.

Der Bau mit Kalksandziegeln kommt 30 bis 50 Proc. billiger als der Backsteinbau.

Die Kunstsandsteine von Michaelis¹⁾ werden durch Mischen von Sand mit 10—40 Gewichtsprocent Kalkhydrat, Formen der Mischung und Behandlung der geformten Steine mittelst hochgespannter Dämpfe bei Temperaturen von 130^o bis 300^o erzeugt. Die Einwirkung des gespannten Wasserdampfes bildet Kalk-Hydrosilicat, wodurch in wenigen Stunden eine steinharte, luft- und wasserbeständige Masse erzeugt wird.

Umgekehrt stellt Zernikow²⁾ künstliche Steine her, indem er zuerst Kalkmörtel mit Sand der Einwirkung gespannter Dämpfe aussetzt und erst hierauf die erhaltene Masse in Formen presst.

Die in der Gegend von Andernach fabricirten „rheinischen Schwemmsteine“³⁾ werden aus 90 Th. Bimssteinsand und 10 Th. Trierschem Kalk und durch darauf folgendes mindestens halbjähriges Trocknen an der Luft hergestellt.

Die im deutschen Normalziegelformat in den Handel kommenden „Korksteine“ von Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen a. Rh.⁴⁾ werden aus Korkabfällen, Kalk und Thon fabricirt. Der Korksteinnormalziegel wiegt nur 600 g bei einem spec. Gew. von 0,3 (spec. Gew. von Kork = 0,24), die in der Verwendungsart den Korksteinen gleichenden, nur hierin beschränkteren rheinischen Schwemmsteinnormalziegel wiegen 2,2 kg, während der deutsche Normalziegel durchschnittlich 3,8 bis 4 kg wiegt.

Die Korksteine lassen sich mit scharfem Mauerhammer behauen, beschneiden, besägen, mit Nägeln und Schrauben befestigen und nehmen Mörtel und Putz gut an. Als Bindemittel beim Vermauern der Korksteine verwendet man gewöhnlichen Luftkalkmörtel, dem man des rascheren Trocknens wegen etwas Gyps zusetzt (Feichtinger, „chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ 1885, S. 419).

Schliesslich sei hier noch auf die vielfachen, neueren Versuche der Grossindustrie, lästiger Abfallproducte in Form von Kunststeinen sich zu entledigen, hingewiesen.

Aus Hochofenschlacke gewinnt die Trass- und Steinfabrik von Lürmann, Meyer & Witting in Osnabrück Schlackensteine in Normal-

¹⁾ D.R.P. 14195 vom 5. Oct. 1880.

²⁾ D.R.P. 502 vom 2. Juli 1877; Wagner's Jahresber. 1878, 731.

³⁾ Deutsche Bauztg. 1880, 40; Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Ztg. 1875, 46.

⁴⁾ D.R.P. 13107; Thonind.-Ztg. 1882, 130. Wochenschrift des Bayer. Industrie- u. Gewerbeblattes 1885, No. 1.

ziegelformat, deren Production bis 1875 nach Lürmann¹⁾ schon auf ca. 5 Millionen Stück gestiegen war. Auch Lück auf der Rolandshütte bei Haardt (im Siegener Land) stellt Schlackensteine im Grossbetriebe und im Normalziegelformat her. Für 1000 Stück zu fabricirender Normalziegelschlackensteine (à ca. 3 kg Gewicht) nimmt man 2650 kg granulirten Schlackensandes und 350 kg Bockumer Wasserkalk, in Form von Kalkmilch. Die gepressten Steine müssen ein halbes Jahr an der Luft trocknen.

Aus dem Gaskalke der Steinkohlengasfabriken hat man versucht, ohne weiteren Zusatz Backsteine herzustellen²⁾. Ebenso hat Thomas³⁾ aus Sodarückständen durch Mengen mit Kiesabbränden unter Zusatz von Wasserglaslösung Kunststeine fabricirt.

¹⁾ Notizbl. d. deutschen Vereins f. Fabr. v. Ziegeln **1880**, 288.

²⁾ Ilgen (in Grünstadt), Polyt. CBl. **1867**, 1224.

³⁾ Wagner's Jahresber. **1864**, 351.

Brennmaterialien¹⁾.

(Kohlen und Koks.)

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines.

Der vorliegende Abschnitt kann im Wesentlichen nur auf Steinkohlen und Koks Rücksicht nehmen; übrigens werden andere technisch einigermassen wichtige Brennstoffe (wie Braunkohlen, Holzkohlen und Torf) — mutatis mutandis — genau nach denselben hier entwickelten Untersuchungsprincipien geprüft. Ausserdem käme etwa noch in Betracht Petroleum und dessen Rückstände (siehe unter „Petroleum“ im Abschnitte „Beleuchtungs-Industrien“) sowie Briquettes, bei welchen die Prüfung des Peches (Bd. II, S. 7) zu erinnern wäre. Ueber Untersuchung der Generatorgase orientirt der folgende Abschnitt „Technische Gasanalyse“.

Hinsichtlich der wesentlichen²⁾ mechanischen Gemengtheile der Steinkohlen unterscheidet man die zwei Hauptarten Glanzkohle und Mattkohle, von welchen erstere den im Wesentlichen einzigen Bestandtheil vieler, namentlich der älteren (liegenden) Flötze ausmacht, während die Mattkohle stets nur in inniger Verwachsung mit Glanzkohle (daher auch der Name „Streifkohle“ für erstere) vorkommt.

¹⁾ Empfehlenswerthe Literatur: F. Fischer, „Die chemische Technologie der Brennstoffe“; Schwackhöfer, „Wärme, Wasser und Kohlehydrate“, 1883; Jüptner von Jonstorff, „Die Heizstoffe und das Wichtigste aus der Wärmelehre“, 1890; Muck, „Elementarbuch der Steinkohlenchemie für Praktiker“, 2. Aufl. 1887; derselbe, „Die Chemie der Steinkohle“, 1891; H. Stegmann, „Gasfeuerung und Gasöfen“, 1881; Jüptner von Jonstorff, „Die Untersuchung der Feuerungsanlagen. Eine Anleitung zur Anstellung von Heizversuchen“, 1890; endlich für rein praktische Zwecke „Dampf, Kalender für Dampfbetrieb“ und Scholl, „Führer des Maschinisten“.

²⁾ Als „accessorische“ Bestandtheile werden die harzartigen Stoffe, das Wasser und die Gase aufgefasst.

Ausserdem gehören hierher die Nebenarten: Cannelkohle, Pseudocauelkohle, Faserkohle und Brandschiefer. Diese sechs „mechanischen Gemengtheile“ bilden also für die „Kohlengattungen“ der einzelnen Flötze dasselbe, was für die Gesteine und Felsarten die wesentlichen Bestandtheile sind.

Nach der geographischen Herkunft unterscheidet man beispielsweise in Deutschland Saar-, Ruhr- (westfälische), schlesische, sächsische Kohlen¹⁾.

Nach ihrer Verwendungsart resp. besonderen Verwendungsfähigkeit spricht man von Kokskohlen, Gaskohlen, Schmiedekohlen etc.

Endlich giebt die physikalische Beschaffenheit des Koksrückstandes einer Kohle ein charakteristisches Merkmal für die besondere Art der Kohle ab. Erhitzt man nämlich nach Muck²⁾ kleine Quantitäten feingepulverter Kohle (etwa einen Theelöffel voll), wie auf S. 764 bei der Bestimmung des Koksrückstandes beschrieben, rasch im gut bedeckten Platintiegel, bis am Rand des Deckels keine Flamme mehr sichtbar ist, und stürzt die erkalteten Rückstände heraus, so findet man dieselben, je nach der Kohlensorte, wie folgt beschaffen:

- I. Pulverig — wie das angewendete Kohlenpulver aussehend.
- II. Etwas gesintert, d. h. zum Theil noch pulverig.
- III. Gesintert, aber nicht aufgebläht, einem nicht aufgegangenen Kuchen gleichend.
- IV. Gesintert und etwas aufgebläht — einem wohlgerathenen Brodlaib gleichend.
- V. Vollkommen geschmolzen und stark aufgebläht, einer Kartoffel ähnlich gestaltet.

Den beschriebenen Formen entsprechend nennt man I: Sandkohle, II: gesinterte Sandkohle, III: Sinterkohle, IV: backende Sinterkohle, V. Backkohle. II ist ein Mittelding zwischen I und III, und IV ein Mittelding zwischen III und V; als Hauptgattungen gelten also I, III und V: Sandkohle, Sinterkohle und Backkohle.

Berücksichtigt man ausser der Beschaffenheit des Koksrückstandes noch die procentische Koksausbeute, die Beschaffenheit der Flammen (beim Verfeuern) und die Elementarzusammensetzung, so kommt man zu folgender erweiterten Tabelle von Gruner³⁾.

¹⁾ Tabellen über die chemische Zusammensetzung und verschiedene sonstige Eigenschaften verschiedener (ca. 50) deutscher Kohlensorten finden sich im 3. Bande dieses Werkes.

²⁾ „Elementarbuch der Steinkohlenchemie“, 2. Aufl. 1887, 19.

³⁾ Ann. d. mines 1873, 169; Dingl. 213, 244; mitgetheilt von Muck in „Elementarbuch der Steinkohlenchemie“ S. 26 und in seiner „Chemie der Steinkohle“ S. 14.

Beschreibung der Gattungen oder Classen	Elementare Zusammensetzung			Koks- Ausbeute	Beschaffenheit und Aussehen der Koks	Spec. Gewicht
	C	H	O			
1. TrockneSteinkohle mit langer Flamme	75	5·5	19·5	50—60	pulverförmig od. höchstens zusammengefrittet	1·25
	bis 80	bis 4·5	bis 15			
2. Fette Steinkohle mit langer Flamme od. Gaskohle	80	5·8	14·2	60—68	geschmolzen, aber stark zerklüftet	1·28—1,3
	bis 85	bis 5	bis 10			
3. Eigentliche fette Kohlen oder Schmiedekohlen	84	5	11	68—74	geschmolzen bis mittelmässig compact	1·3
	bis 89	bis 5·5	bis 5·5			
4. Fette Steinkohle mit kurzer Flamme oder Koks-kohlen	88	5·5	6·5	74—82	geschmolzen, sehr compact, wenigzerklüftet	1·3—1·35
	bis 91	bis 4·5	bis 5·5			
5. Magere oder anthracitische Steinkohlen	90	4·5	5·5	82—90	gefrittet oder pulverförmig	1·35—1·4
	bis 93	bis 4	bis 3			

Diesen fünf Gattungen oder Classen entsprechen ziemlich genau die folgenden in Westfalen üblichen Bezeichnungen:

Classe I: Magere Gas- und Sandkohle, resp. magere Gaskohle¹⁾.

- II: Gas- und Flammkohle.

- III: Fett- oder Kokskohle.

- IV: Halbfette („Ess-“ Kohle.

- V: Magere (Sand-) Kohle²⁾.

Selbstverständlich können derartige Tabellen nur relativen orientierenden Werth haben, aber keinerlei Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben. Eine für alle Kohlendistricte zutreffende Classification lässt sich nach Muck auch schon deshalb nicht durchführen, weil man da, wo sehr backende Kohlen vorherrschen, gewisse Kohlen schon mager nennen wird, welche man dort, wo die Kohlen vorherrschend mager sind, schon als fett bezeichnen wird u. s. w.

Die von Fleck³⁾ versuchte Classificirung der Steinkohlen nach

¹⁾ In Westfalen von keiner Bedeutung, wohl aber im Saargebiete, in Oberschlesien, England und Frankreich.

²⁾ Im 3. Bande finden sich die zu dieser Tabelle gehörigen Abbildungen der verschiedenen Koksrückstände.

³⁾ Dingl. 195, 132; Muck, „Chemie der Steinkohle“ 1891, 20.

den auf 1000 Theile Kohlenstoff bezogenen Mengen von disponiblen und gebundenem Wasserstoff hat die Probe der Praxis nicht bestanden¹⁾.

Namentlich in den letzten Jahren hatte unter den wissenschaftlichen Autoritäten immer mehr die Ansicht Platz gegriffen, dass sich aus der ermittelten chemischen Elementaranalyse der Steinkohle (siehe S. 768) der Heizwerth derselben nicht mit für die Praxis hinlänglicher Genauigkeit berechnen lasse. Die neueren Versuche von Bunte²⁾ und Hempel³⁾ zeigen aber, dass die mittelst des Calorimeters von Fischer⁴⁾ und der calorimetrischen Bombe⁴⁾ von Berthelot erhaltenen Heizwerthbestimmungen eine für technische Zwecke vollkommen genügende Uebereinstimmung mit den aus der Elementaranalyse berechneten Calorien zeigen. Statt der von Scheurer-Kestner behaupteten Abweichungen von + 10 und + 15 Proc. des calorimetrischen Werthes gegenüber dem berechneten konnte Bunte nur ausnahmsweise Fehler von - 3,7 und + 2,0 beobachten.

Die von Scheurer-Kestner⁵⁾ und Meunier-Dollfus beobachtete Thatsache, dass zwei Kohlen fast genau dieselbe Elementarzusammensetzung und Verbrennungswärme haben und dabei doch sehr in ihrer inneren chemischen Zusammensetzung von einander abweichen können, zeigt andererseits, dass es auf diesem Gebiete noch gar manche ungelöste Fragen zu beantworten giebt.

Die zwei erwähnten Kohlen hatten folgende elementare Zusammensetzung (mit Ausschluss von Wasser und Asche):

	I.	II.
C	91·08	90·27
H	3·83	4·39
O + N + S	5·09	5·34
	100·00	100·00.

Die Verbrennungswärmen waren: 8780 8864.

Die „innere chemische Zusammensetzung“ betrug:

	I.	II.
Fester (fixer) Kohlenstoff	82·01	87·44
Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe	9·07	2·83.

¹⁾ Noch eine andere Eintheilung der Kohlen siehe im Abschnitte „Leuchtgas“.

²⁾ Vergl. Bunte, „Zur Werthbestimmung der Kohle“ (J. Gasbel. **1891**, 21 und Dingl. **1892**, **283**, 256).

³⁾ Z. angew. Ch. **1892**, 389.

⁴⁾ Siehe im 3. Bande dieses Werkes.

⁵⁾ Bull. soc. ind. Mulhouse **1888**, 314.

B. Probenahme.

Gegen die chemische Untersuchung der Steinkohlen hat man viel gesprochen. Niemand hat hierbei den hohen Werth verkannt, welchen eine wirklich zuverlässige, den Durchschnitt des ganzen Monatsbezuges repräsentirende chemische Prüfung dieses so wichtigen Rohmaterials für die rationelle Betriebscontrole und Fabrikations-*Calculation* haben muss, aber von vielen Seiten wurden Zweifel laut, ob bei der so grossen Ungleichartigkeit des in Rede stehenden Materials (bestehend aus Gries und Stücken in unendlich wechselnden Mengen mit ebenso wechselndem Gehalt an Asche, Feuchtigkeit u. s. w. u. s. w.) und bei dem so gewaltigen (bis zu Dutzenden von Doppel-Waggons pro Tag in grössten Fabriken sich steigernden) Massenbezüge desselben überhaupt die Möglichkeit einer wirklich zuverlässigen Durchschnittsprobe gegeben sei, derart, dass, wenn beispielsweise in einem Monate rund 500 000 kg Steinkohlen von der Fabrik erhalten wurden, die aus den täglichen Probenahmen allmählich gewissenhaft gesammelte grosse Monats-Durchschnittsprobe eben ein annähernd richtiges Bild der durchschnittlichen Zusammensetzung dieser 500 000 kg repräsentire. Die Frage musste von einem an (hierbei aber auch absolut unerlässliches!) genaues Arbeiten gewöhnten technischen Analytiker im Voraus bejaht werden. Bunte¹⁾ hat übrigens neuerdings hierfür den experimentellen Beweis geliefert an Hand zahlreicher Analysen von Kohlen, welche von bestimmten Zechen an verschiedene Orte zu gleicher Zeit oder an dieselben Werke zu verschiedener Zeit geliefert wurden. Es zeigte sich bei allen diesen Kohlenanalysen, wenn man sie (unter Weglassung von Wasser und Asche) auf „Kohlen-substanz“ umrechnet, recht befriedigende Uebereinstimmung.

Leider kann man vielen, darunter selbst grossen chemischen Fabriken den Vorwurf nicht ersparen, dass sie auf die richtige, genaue und beständige Controle der Brennmaterialien und Feuerungen²⁾ nicht die Sorgfalt verwenden, welche die Wichtigkeit des Gegenstandes erheischt. Die Untersuchungen beschränken sich, namentlich in klei-

¹⁾ J. Gasbel. 1888, 896.

²⁾ Es fällt einem da unwillkürlich jene von Fischer in der „Zeitschrift für angew. Chemie“ erwähnte Klage eines Zucker-Technikers ein: „Auf 100 Zuckerfabriken kommen noch keine 20, die einen Graphit-Pyrometer besitzen und bei der Mehrzahl der letzteren liegt er auch zerschlagen in einer Ecke“. Möchte sich doch jede chemische Fabrik darüber klar sein, dass heutzutage schärfste analytische Controle der Brennstoffe und der Wärmeverluste in den Rauchgasen für sie (ganz abgesehen vom pekuniären Gewinn) unter allen Umständen Ehrensache ist.

neren Fabriken, nur zu häufig fast ausschliesslich auf Wasser- und Asche-Bestimmungen, welche zudem noch auf völlig ungenügenden Probenahmen von wenigen Schaufeln nicht selten basirt sind. Junge, direct von den Hochschulen kommende Chemiker pflegen sich selten über die Wichtigkeit und relative Schwierigkeit guter Durchschnittsproben der Brennstoffe, auf welchen doch bedeutungsvolle monatliche Betriebscalculationen und die Lieferungsabschlüsse basirt sein sollen, vollkommen klar zu sein. Man überlässt das nur zu häufig uncontrolirte tägliche Probenehmen der Steinkohlen, Koks u. s. w. dem dümmsten Laboratoriumsjungen, der fröhlich und wohlgenuth — einerlei ob heute 6, morgen 2 Waggons Steinkohlen eintreffen — Tag für Tag mit seinem Schubkarren und seiner Schaufel an die betr. Abladungsplätze hinzieht und dort von den gerade schon frisch ausgeladenen und durch diese frische Farbe sich kennzeichnenden Kohlen so lange in den Schubkarren schaufelt, bis derselbe gefüllt ist. Ob er wirklich hiermit eine Probe von allen neu angekommenen Waggons genommen hat, ob nicht auch einmal der Abwechslung halber aus Versehen zwei verschiedene Kohlsorten, die selbstverständlich getrennt analysirt werden sollten, zusammen in derselben Probe sich befinden, das weiss der Junge so wenig wie sein Vorgesetzter, der junge Analytiker, dem wir hiermit durchaus keinen Mangel an Pflichtgefühl auf alle Fälle vorwerfen wollen. Im Gegentheil pflegen gerade diese jungen von der Hochschule neu in die Praxis Eintretenden mit grösstem, aber in der Regel gänzlich falsch angewendetem Pflichteifer ihres Berufes zu walten, sich abzuquälen mit bis auf Hundertel Procente genau (wo oft eine Genauigkeit von $\frac{1}{4}$ Proc. schon genügen würde) ausgeführten Bestimmungen oder kostbare Zeit zu verlieren mit Controlanalysen¹⁾ und desshalb bei bestem Willen keine Zeit übrig zu haben für derartige „Nebensachen“. Was aber solche „Nebensachen“ für Fabriken bedeuten, welche täglich vielleicht $\frac{1}{2}$ Dutzend, 1 Dutzend oder — man denke an Etablissements, wie das von Krupp — geradezu Dutzende von Doppelwaggons Kohlen erhalten, braucht nicht näher erörtert zu werden.

Bevor wir auf das wichtige Capitel der richtigen Probenahme der Kohlen zu sprechen kommen, sei hier noch auf eine weit verbreitete fehlerhafte Gepflogenheit aufmerksam gemacht. Wohl die Minderheit der chemischen Fabriken pflegt von den täglich oder doch im Monate zu häufigen Malen untersuchten einzelnen Durchschnittsproben sich wieder Proben aufzuheben, um auf diese Weise am Ende des Monats

¹⁾ Vergl. das von uns auf S. 6 u. 7 dieses Bandes über Controlanalysen im technischen Betriebe Gesagte.

eine grosse, alle Sendungen der betr. Kohlensorte repräsentirende Durchschnittsprobe in Händen zu haben, deren analytische Untersuchungs-Ergebnisse alsdann die Grundlage für die monatlichen Calculationen abgeben. Aber auch wo dies geschieht, nimmt man meistens keine Rücksicht auf die Anzahl der Waggon, welche diese einzelnen täglichen Proben darstellen. Man muss doch, wenn heute 4 Waggon, morgen nur 2 Waggon kommen, nicht heute wie morgen kurzweg ein bestimmtes Gewicht oder Maass, z. B. einen grossen Hornlöffel voll, in die zur Sammlung der grossen monatlichen Durchschnittsprobe dienende grosse Flasche überführen, sondern man muss heute 4, morgen aber nur 2 solcher Löffel dafür nehmen. Oft hört man auch sich darüber wundern, dass die auf solche Weise (d. h. ganz unter Berücksichtigung des eben erörterten Momentes) gesammelten grossen Monats-Durchschnittsproben ganz andere Zahlen für Wasser, Asche und Koks-rückstand geben, als der berechnete Durchschnitt der Einzelanalysen der täglichen Proben. Bevor man über die Ursachen derartiger Differenzen mehr oder weniger tiefsinnige Betrachtungen anstellt¹⁾, vergewissere man sich, ob bei der Berechnung des Durchschnittes der täglichen Einzelproben auch richtig verfahren wurde.

Angenommen, es seien angekommen

2	Waggon	=	20000	Kilo	Kohlen	mit	16	Proc.	Asche,
6	"	=	60000	"	"	"	10	"	"
3	"	=	30000	"	"	"	12	"	"

so darf man selbstverständlich nicht — was aber häufig geschieht — diese in die analytischen Betriebsjournale gemachten Aufzeichnungen einfach addiren und davon den Durchschnitt ziehen, also $16 + 10 + 12 = 38$, getheilt mit $3 = 12,7$ Proc. Asche, sondern man hat folgende höchst einfache Rechnung anzustellen: Auf 110000 Kilo kommen 20000 Kilo, also auf

11	Theile	2	Theile	mit	16	Proc.	Asche	=	2×16	=	32
11	"	6	"	"	10	"	"	=	6×10	=	60
11	"	3	"	"	12	"	"	=	3×12	=	36

Summa 128

Man hat demnach den durchschnittlichen Aschengehalt von $\frac{128}{11}$ = 11,6 Proc. Asche (statt 12,7 Proc.!).

Man darf dem Herausgeber ruhig glauben, dass in solchen und ähnlichen, verblüffend einfachen Ursachen recte Unrichtigkeiten und

¹⁾ Auch bei sorgfältigstem Manipuliren bei Entnahme der Einzel-Durchschnittsproben für die grosse zu sammelnde Monats-Durchschnittsprobe wird letztere etwas — aber nicht viel — wasserärmer sein, als der richtige Durchschnitt der ersteren.

Unregelmässigkeiten der analytischen Controle gar manche „abnorme Erscheinungen“ begründet sind, die mit mehr oder weniger grossem Aufwande von Scharfsinn in der Fachpresse discutirt zu werden pflegen.

Winke über die richtige Probenahme von Steinkohlen etc. kann man dem auf S. 23—28 dieses Bandes Gesagten entnehmen; auch das auf S. 226 über die sorgfältige Probenahme der Pyrite Erwähnte kann — *mutatis mutandis* — einen Einblick in das Princip einer exacten Probenahme der Steinkohlen gewähren. Hier seien nun weitere specielle Anleitungen gegeben.

Jede grössere chemische Fabrik, bei welcher tägliche Ankunft von bedeutenden Kohlen- und Kokssendungen die Regel bildet, halte sich im Laboratorium einen intelligenten Arbeiter, dem im Wesentlichen weiter nichts als Aufgabe zufällt als das exacteste Nehmen der Brennstoffproben, das sachgemässe Pulvern und Sammeln derselben in den verschiedenartigen grösseren und kleineren Probeflaschen. Für jede von der Fabrik bezogene Kohlen-, Koks-, Braunkohlen-, Holzkohlen-Sorte hat er je eine kleine und eine grössere wohletikettirte, vollkommen trockene und luftdicht mittelst eingeriebenen Glasstöpsels. (nicht Korkstopfens) schliessende Flasche bereit zu halten. In erstere kommen die „Eintagsfliegen“, die täglich gesammelten Proben, die am folgenden Tage, resp. sowie eine neue Sendung derselben Kohlen- etc. Sorte eintrifft, durch die Probe der letzteren ersetzt werden, in letzterer wird die grosse Monats-Durchschnittsprobe angesammelt. Dass man diese Flaschen und Fläschchen in einem vor directer Wärme und directem Sonnenlichte geschützten Raume aufzubewahren hat, sollte eigentlich eine überflüssige Bemerkung sein. Man sehe nun strenge darauf, dass der Kohlenprobensammler möglichst keinen einzigen der ankommenden Kohlen- und Kokswaggon ungeprobt sich entgehen lässt, dass er bei Entnahme der Proben, falls es sich um Steinkohlen handelt, stets das jeweils obwaltende Verhältniss zwischen grösseren Stücken und Gries auch in seiner Probe zum analogen Ausdrucke bringt, dass er stets von jedem Waggon eine gleiche Menge des Brennmaterials für dieselbe Probe entnimmt. Wenn also heute 6 Waggon Koks, morgen 2 Waggon eintreffen, so kann er beispielsweise heute etwa je 1 Schaufel voll Stücke von jedem Waggon, zusammen 6 Schaufeln, morgen von jedem Waggon aber 3 Schaufeln, zusammen ebenfalls wieder 6 Schaufeln, entnehmen. Die Proben müssen ohne eine Minute Verzug nach dem Laboratorium verbracht und sofort dort gepulvert, in die Flaschen gefüllt und analysirt werden. Nur bei Beobachtung aller dieser Cautelen erhält man zuverlässige, d. h. relativ genaue (von absoluter Genauigkeit wird niemals die Rede sein können) Durchschnittsproben.

Ueber die Probenahme der Kohlen sagt Binder¹⁾ Folgendes. Die Kohle wird im lufttrockenen Zustande analysirt. Die grösste Sorgfalt ist auf die Entnahme der Durchschnittsprobe zu verwenden, denn bei einem oft so ungleichförmigen Material, wie die Kohlen, können hierdurch die grössten Fehler entstehen. Um eine grössere Kohlenprobe, z. B. von der durchschnittlichen Beschaffenheit eines Waggons, zu erhalten, lässt man beim Abladen die 20. oder 30. Schaufel auf die Seite legen und erhält so ca. 8 Ctr. Kohlen. Diese werden, wenn nöthig, zerkleinert, bis sie aus ziemlich gleichgrossen Stücken bestehen, und nach gutem Durchmischen zu einem Quadrat ausgebreitet. Man zieht nun mittelst einer Schaufel 2 Diagonalen, legt von den hierdurch gebildeten 4 Dreiecken beliebige 2, welche sich aber gegenüberstehen müssen, auf die Seite, mischt die liegengebliebenen gut, zerkleinert, wenn nöthig, bildet wieder ein Quadrat und fährt so fort, bis man ein Quantum von ca. 10 kg übrig behält. Diese Probe wird nun auf einer Mühle fein gemahlen, dann auf die oben angegebene Weise weiter getheilt, bis schliesslich 200—300 g übrig sind. Nun bildet man mit diesem Rest wieder ein Quadrat, theilt dasselbe nach der Art eines Schachbrettes und entnimmt jedem Felde eine Partie Kohle, so dass man ungefähr eine Menge erhält, welche ein grösseres Probirröhrchen anfüllt. Diese Durchschnittsprobe reibt man nun in einer Reibschale möglichst fein und führt mit derselben die Analysen aus.

C. Analyse.

Weitaus am häufigsten bestimmt man Wasser, Asche und wirkliche Asche in der „praktischen Asche“ der Kesselfeuerungen (d. h. in den „Schlacken“). Hierzu kommen noch Koksausbeute, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Elementaranalyse und die hierauf basirte Heizwerth-Berechnung. Ferner dürfen in keiner wohlgeleiteten Fabrik regelmässig wiederkehrende Bestimmungen des praktischen Verdampfungseffectes der verschiedenen Kohlenarten und die Vergleichung dieser Zahlen mit den durch die Elementaranalyse berechneten, sowie öftere Controlen der Wärmeverluste in den Rauchgasen der Dampfkessel-Feuerungen fehlen²⁾.

Erwähnt sei hier noch, dass ein nur gröberes (im eisernen grossen Mörser vorgenommenes, mit Sieben und abermaligem Pulvern und Durchsieben des ganzen Siebrückstandes verbundenes) Pulvern für

¹⁾ Chem. Z. 1888, No. 73.

²⁾ Ueber einige mehr zu Specialzwecken dienende analytische Prüfungen von Brennstoffen (z. B. Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Porenraumes von Koks) siehe im 3. Bande dieses Werkes.

Wasser- und Aschenbestimmungen, sowie Ermittlung der unverbrannten Kohlenstoffsubstanz in den Schlacken und des Phosphors (der ja stets in der zuerst hergestellten Asche ermittelt wird) vollkommen genügt. Ja man wird für die Wasserbestimmungen nur bei Verzicht auf feineres Pulvern überhaupt zuverlässige Resultate erhalten¹⁾. Auch die vollständige Veraschung wird bei nicht zu weit getriebenem, feinem Pulvern viel sicherer gewährleistet.

Dagegen wendet man (im Achatmörser) fein gepulverte Substanz an für die Bestimmungen der Koksasche, des Gesamt-Schwefels und Stickstoffes, sowie für die Elementaranalyse.

1. **Wasser.** Man tarirt auf einer Waage, wie sie Fig. 2 oder 3 auf S. 11 oder Fig. 42 auf S. 185 dieses Bandes zeigen, eine flache, mittelgrosse Porzellanschale, wägt genau 100 g Kohle, Koks etc. ab und trocknet genau 2 Stunden (nicht länger) bei 100° im Dampftrockenschrank²⁾. Alsdann stellt man die Schalen aus letzterem heraus vor die Wage (also ohne Gebrauch eines Exsiccators) und wägt die einzelnen Schalen, sowie sie die Temperatur ihrer Umgebung beim Befühlen erkennen lassen, zurück.

Erhitzt man Steinkohlen länger als 2 Stunden, so können sie leicht wieder an Gewicht zunehmen. Gepulverter Koks verliert sehr rasch einen Theil der Feuchtigkeit beim Liegen an der Luft, dagegen sind getrocknete Koks nicht merklich hygroskopisch, wohl aber scharf getrocknete Steinkohlen.

Eine genaue Wasserbestimmung der Brennstoffe wird dann nöthig, wenn es sich um Ausführung vollständiger Analysen handelt, wo also nicht nur möglichst genaues Stimmen der Gesamt-Analysenresultate auf 100 verlangt wird, sondern wo man auch von dem in der Elementaranalyse sehr exact gefundenen Gesamt-Wasserstoff die dem vorhandenen Wasser entsprechende, ebenso genau zu ermittelnde

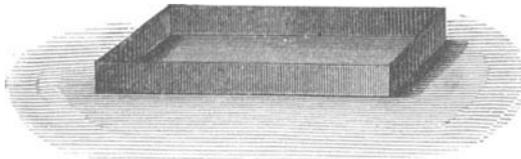
¹⁾ Man denke beispielsweise an gewisse Sorten Braunkohlen mit bis über 50 Proc. Feuchtigkeit! Für solche Fälle schlägt Binder (Chem. Z. 1888, No. 73) vor, möglichst rasch bei Entnahme der Durchschnittsprobe gut schliessende Gläser mit Feuchtigkeitsproben anzufüllen, oder auch in mit Blech ausgekleideten Kisten ein grösseres Quantum Kohle mitzunehmen und dasselbe, nachdem es gewogen, ausgebreitet liegen zu lassen, bis es gut lufttrocken geworden ist, und den Gewichtsverlust zu bestimmen. Mit dieser Probe ist dann ebenfalls eine Wasserbestimmung bei 100° auszuführen und die Elementaranalyse etc. auf den Gesamtwassergehalt umzurechnen.

²⁾ Für viele gleichzeitige Wasserbestimmungen eignet sich sehr gut der geräumige, vom Herausgeber herrührende technische Trockenschrank, der von Dr. Muencke in Berlin zu beziehen und im 3. Bande dieses Werkes näher beschrieben ist.

Menge Wasserstoff abzuziehen hat, um den gefundenen Werth in die bekannte Formel für Berechnung des Heizwerthes einzufügen.

Zu einer solchen genaueren Wasserbestimmung wägt man 3—5 g Substanz in paarweise auf einander geschliffenen, mit einer Klemme versehenen Uhrgläsern von ca. 8—10 cm Durchmesser auf einer feinen chemischen Wage ab, wobei während des zweistündigen Trocknens bei 100° im Trockenschränke (vgl. obige Note) und während des darauf folgenden Erkaltens im Exsiccator das die Substanz enthaltende Glas in dem leeren Ergänzungsglase liegt. Alsdann nimmt man die Uhrgläserpaare der Reihe nach aus den Exsiccatoren, deckt sie wieder luftdicht aufeinander mit Hülfe der Klemme und wägt zurück. Um hierbei Verwechslungen der verschiedenen Klemmen zu vermeiden, wendet man zweckmässig für sämtliche Uhrgläserpaare nur eine einzige Klemme an, die man während des Stehens der Uhrgläser im Trockenschränke und in den Exsiccatoren im Gehäuse der chemischen Wage aufbewahrt.

Fig. 75.

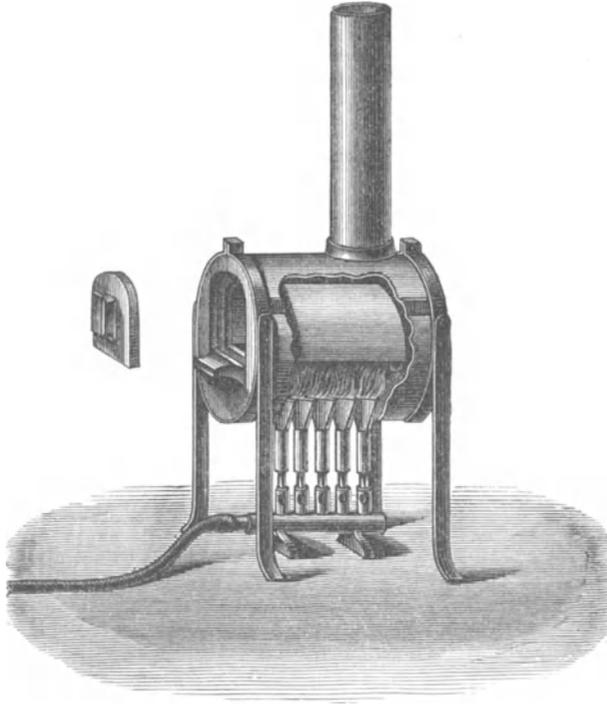


2. Asche. Man verwendet hierzu entweder (und am richtigsten) die ursprüngliche, bei der möglichst raschen Probenahme und Zerkleinerung (siehe oben) erhaltene Substanz sammt Feuchtigkeit oder die vorher nach 1 getrocknete Substanz. Zuvor getrocknete Substanz sollte man eigentlich nur bei Bestimmung No. 3 (wirkliche Asche in den Schlacken) anwenden, weil man es hier mit einem durch das sogen. „Löschen“ absichtlich stark mit Wasser befeuchteten Material zu thun hat, bei welchem also einerseits eine regelmässige Wasserbestimmung keinen Sinn hat und andererseits ein Veraschen in diesem feuchten Zustande besondere Unannehmlichkeiten bietet.

Zur Aschenbestimmung von Steinkohlen, Koks etc. wird 1 g Substanz in einer viereckigen, an den Rändern aufgebogenen Einäscherungskapsel von Platin (Fig. 75) abgewogen und in einen in Fig. 76 abgebildeten Muffelofen gebracht. Man kann gleichzeitig etwa 6 solcher Platinkapseln bequem in den Muffelofen stellen. Es wird anfangs langsam und zwar erst dann erwärmt, wenn die Platinkapseln (oder statt deren die Platintiegel, zur Noth auch Porzellanschalen) im Ofen

stehen¹⁾. In der Regel wird die Veraschung in $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde beendet sein. Manche Koks jedoch lassen sich ausserordentlich schwer veraschen, so dass auch im Muffelofen die Veraschung zuweilen erst

Fig. 76.



in ca. 2 Stunden (oder darüber) eine vollständige ist. — Um sich zu überzeugen, dass die Veraschung eine vollständige ist, befeuchtet man die erkaltete Asche mit etwas Alkohol. Etwa vorhandene unverbrannte Kohlentheilchen werden alsdann obenauf schwimmen als schwarze Punkte. Man hat in solchem Falle den Alkohol durch vorsichtiges Abdunsten und Abbrennen zu entfernen und das Glühen zu wiederholen, bis der Glührückstand nach Wiederbefeuchten gleichmässig (weiss bis roth) gefärbt erscheint.

Fig. 77.



¹⁾ Das langsame Erwärmen ist besonders bei Steinkohlen nöthig zur Vermeidung von anfänglichem Spritzen und Zusammenbacken, welches letzteres völlige Veraschung erschwert oder unmöglich macht.

Steht kein Muffelofen zur Verfügung, so verascht man im Platin-tiegel, wobei man gleichzeitig verhütet, dass die Verbrennungsgase der Lampe in den Tiegel gelangen können. Zu diesem Zwecke wendet man am besten nach Lunge¹⁾ runde Scheiben von Asbestpappe an, in welche man mit einem scharfen Messer ein für den Tiegel passendes Loch schneidet, durch welches man den Tiegel steckt (Fig. 77). Das Stück Eisen, auf welchem die Asbestscheibe ruht, hat zweckmässig die Dimensionen $60 \times 40 \times 25$ mm. Die Verbrennungsgase sind bei dieser Anordnung gezwungen, sich unter der Asbestscheibe kreisförmig auszubreiten und dann erst an den Rändern derselben in die Höhe zu steigen. Die Verbrennung ist in ca. 2 Stunden beendet.

Auch hier erhitzt man die Steinkohlen anfangs nur langsam bei schwacher Flamme, um das Abdestilliren der flüchtigen Producte zu bewirken und ein Verkoken zu vermeiden. Hat man aber einige Zeit bei schwacher Flamme erhitzt, so geht das völlige Veraschen ziemlich rasch bei relativ kleiner Flamme (z. B. in Ermangelung von Gas mit einer Weingeistlampe) von Statten. Man sehe sorgfältig darauf, ob beim Veraschen am Tiegel sich Russ abscheidet. An den Stellen nämlich, wo dieser Russ sich abgelagert, tritt nach Muck²⁾ Disgregation des Platins ein und es scheidet sich ein oft mehrere Milligramme betragender schwarzgrauer Beschlag von Platin ab. Da derselbe mit abgerieben wird, so folgt hieraus die Vorsichtsmassregel, den Tiegel nach dem Wägen und Entfernen der Asche stets abermals leer zu wägen, sowie sich Kohle am Tiegel abgeschieden hatte.

Hat man — und in dieser Lage befinden sich nicht wenige Fabriken — weder Steinkohlen-, noch Oelgas zur Verfügung, so ist das Veraschen mit Spirituslampen in Platintiegeln oder Platinschälchen vorzunehmen. Bei Anwendung der letzteren braucht man die oben angeführte Vorrichtung aus Asbestpappe nicht, weil das Schälchen an und für sich schon den directen Zutritt der Verbrennungsgase des Spiritus hindert. Besser und sicherer aber als das Veraschen mit Spirituslampen, was namentlich bei schwer veraschenden Koks seine grossen Schwierigkeiten hat, ist das Verbrennen im Sauerstoffstrome, worauf sich derartige Laboratorien ohne Gas ein für alle Mal zweckmässiger Weise einrichten sollten. Nur ist bei der Verbrennung im Sauerstoff und im Platin- oder Porzellanschiffchen wohl darauf zu achten, dass man das Brennmaterial nur in grobkörniger Form abwägt, indem fein gepulverte Kohlen oder Koks hierbei sofort zusammen-

1) Taschenbuch 1883, 82.

2) Post's chem.-techn. Analyse, 1. Aufl. II, S. 19.

backen würden, wodurch eine vollständige Veraschung auch der unteren Schichten unmöglich gemacht würde.

Folgendes aus der Praxis uns mitgetheilte Beispiel möge die Bedeutung des nicht zu feinen Pulvers von Steinkohlen für die Aschenbestimmung veranschaulichen.

Es gab eine feinst gepulverte Kohle bei zwei Bestimmungen:

a) 9,9 Proc., b) 9,5 Proc. Asche.

Dieselbe Kohle, nur gröblich fein gepulvert, lieferte

a) 8,4 Proc., b) 8,4 Proc. Asche.

Diese Zahlen sprechen für sich!

Die Mattkohlen (S. 746) besitzen fast stets mehr Asche (und disponiblen Wasserstoff) als die Glanzkohlen. Bei den Koks sind die äusseren Schichten der Säulen in Folge Abbrandes oft aschenreicher als die inneren. Wollte man also beim Pulverisiren der Koksproben stets nur die abgeschlagenen äusseren Theile nehmen, so würde man zu hohe Resultate erhalten.

Die Bestimmung der Asche in den Koks ist nach einem mit Bl. gezeichneten Mitarbeiter der „Chemiker-Zeitung“ (1888, 494) mit einem principiellen Fehler behaftet; man erhält zu hohe Resultate, weil die in der Asche¹⁾ sich findende SiO_2 und das Fe_2O_3 ursprünglich zum Theil als Siliciumeisen und metallisches Eisen im Koks vorhanden sind.

Manche Koks veraschen ausserordentlich schwierig. Steht kein Muffelofen und kein Leuchtgas zur Verfügung, so hat man dann oft geradezu einen vollen Tag und darüber mit der Spirituslampe bis zur erzielten Gewichtskonstanz zu erhitzen. Aus derartigen Calamitäten heraus sind Vorschläge, wie von Stolba und Kassner²⁾, durch Zusatz von feingepulvertem Silber die Einäscherung von Koks und Graphit zu beschleunigen, hervorgegangen.

Eine von Binder benutzte Esse zur gleichzeitigen Aschenbestimmung mehrerer Einzelproben findet sich im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben und abgebildet.

3. Wirkliche Asche in der „praktischen Asche“ (Schlacke). Die durch die Roststäbe der Feuerungen von Dampfkesseln, Trocken-, Calciniröfen etc. fallende „praktische“ Asche oder Schlacke ist weit davon entfernt, völlig verbrannt zu sein. So können die Dampfkesselfeuerungen eine Schlacke liefern, welche (im getrockneten Zustande) noch über 10 Proc. unverbrannte Kohle enthalten. Oft noch beträcht-

¹⁾ Aschenanalysen von Kohlen und Koks sind im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

²⁾ Vergl. Pharm. Z. 1888, 766.

licher, namentlich bei nachlässiger Führung des Feuers, ist der Gehalt an unverbrannter Kohle in Feuerungen von Calcinir- und Trockenöfen etc.

Es ist desshalb die Bestimmung dieses Kohlenverlustes eine wichtige und in wohlgeleiteten Fabriken öfters ausgeführte Operation. Man sammelt sich eine grössere Durchschnittsprobe der während ca. 12 Stunden fallenden Asche, pulvert und trocknet dieselbe und verascht 1 g.

Der Feuchtigkeitsgehalt der praktischen Asche interessirt den Fabrikanten nicht, weil derselbe je nach den äusseren Umständen (zufälliges oder absichtliches Bespritzen der Schlacke mit Wasser und dergl.) sehr variirt. Man nimmt desshalb die Aschenbestimmung der Schlacke stets mit der zuvor getrockneten Substanz vor.

4. **Schwefel.** Es ist das Verdienst des kürzlich verstorbenen bekannten Steinkohlen-Chemikers Muck¹⁾, die weitverbreitete Annahme widerlegt zu haben, dass der Schwefelgehalt der Steinkohle, wenn nicht ausschliesslich, so doch in den meisten Fällen von beigemengtem Schwefelkiese herrühre. Nahezu alle Steinkohle enthält vielmehr nach Muck organischen Schwefel, dessen directer Nachweis zwar bis jetzt nicht gelang, dessen Vorhandensein jedoch in allen Fällen ausser Zweifel steht, wo das in der Asche der Kohle enthaltene Eisen gar nicht ausreicht, um mit dem Schwefel Schwefelkies (FeS_2) zu bilden. Aus dem Schwefelgehalte der Kohle an und für sich lässt sich noch keineswegs ein Schluss auf den zu erwartenden Schwefelgehalt der daraus gewonnenen Koks ziehen. Man darf niemals hoffen, aus schwefelarmer Kohle auch einen schwefelarmen Koks zu erzielen, sobald die Asche dieser Kohle an Kalk und Magnesia, namentlich aber an Eisen, mit einem Worte an solchen Metallverbindungen reich ist, welche bei der im Koksofen erfolgenden Reduction zu Metallen den ausgetriebenen Schwefel unter Bildung von Metallsulfuren binden. Es erhellt hieraus die erhöhte Bedeutung, welche in neuester Zeit Analysen von Steinkohlenaschen²⁾ beanspruchen dürfen.

Neben Muck's Darlegungen haben namentlich auch von Blum³⁾ mitgetheilte Beobachtungen die Aufmerksamkeit auf den organischen Schwefel der Steinkohle gelenkt. Blum fand nämlich in der beim Betrieb auf Giessereiroheisen abfallenden Schlacke stets mehr Schwefel, als sich nach der Berechnung der Beschickung ergab, wobei noch zu bemerken ist, dass er ursprünglich den Schwefel nur auf nassem Wege

¹⁾ Stahl und Eisen 1887, 468; Dingl. 266, 33.

²⁾ Siehe im 3. Bande dieses Werkes.

³⁾ Z. anal. Ch. 1888, 445.

(mittels der Kaliumchlorat- und der Bromsalzsäure-Methode, siehe beide S. 763) bestimmte. Es war dann der organische Schwefel nicht mitbestimmt worden, derselbe kam aber in der Schlacke an Metalle gebunden (nach den oben erwähnten Darlegungen Muck's) zur Geltung.

Man wird also in den Steinkohlen dreierlei Arten von Schwefelverbindungen zu unterscheiden haben: a) Metallsulfüre (Schwefeleisen, Schwefelcalcium etc.), b) organischen Schwefel und c) in Form von (Calcium-) Sulfat. Es ist in der neuesten Zeit analytischer Usus geworden, neben der Gesamt-Schwefelbestimmung auch noch häufiger wie früher (aus den oben entwickelten Gründen) die Bestimmung des Schwefels der Metallsulfüre vorzunehmen, d. h. man bestimmt im letzteren Falle durch eine der Methoden auf nassem Wege strenge genommen: Schwefel der Metallsulfüre + des Calciumsulfates, wobei man aber von einer weiteren Einzelbestimmung des Calciumsulfates¹⁾ Abstand nimmt.

Ueber die Schädlichkeit der schwefligen Säure in den Rauchgasen etc. für die Vegetation siehe den Anhang dieses Abschnittes. Nach Thiersch²⁾ sollen durch schweflige Säure die äusseren Dampfkesselwandungen stark angegriffen werden. Bei Einwirkung von Wasserdampf kann sich dann Schwefelsäure bilden, welche die Kesselbleche zerstört.

Erwähnt sei hier noch, dass Stolba³⁾ das schon auf S. 759 erwähnte Princip des Veraschens von Kohle und Koks mit Zusatz von Silberpulver auch auf die Schwefelbestimmung beider Brennstoffe ausgedehnt hat, indem er 1 g des sehr fein zerriebenen Brennstoffes mit 1 g Silberpulver und 1 g reinen Kaliumbicarbonats unter öfterem Durchrühren mittelst dicken Platindrahtes über der Berzeliuslampe so lange erhitzt, bis in dem entstandenen gelben Pulver auch mit der Lupe keine unverbrannten dunkleren Theilchen mehr wahrzunehmen sind (was für Steinkohle 20—25, für Koks 30—40 Minuten dauert). Hierauf erwärmt er den Rückstand mit Ammoniumnitrat, fügt nach dem Erkalten im Kolben Salzsäure hinzu und bestimmt den Schwefel auf gewöhnliche Weise. Das gebrauchte Silberpulver wird mit Salzsäure behandelt, mit Lauge und Zucker gekocht, wieder ausgelaugt, geglüht und in einer Reibschale zerrieben, worauf es von Neuem benutzt

¹⁾ Man würde zur Bestimmung des Schwefels des Calciumsulfates eine grössere Menge Kohle zu veraschen (siehe bei „Phosphor“ S. 767), die Asche mit heissem Wasser auszuziehen und die (zur Oxydation von etwa gebildetem Schwefelcalcium) mit etwas Wasserstoffsuperoxyd oder einigen Tropfen Brom gekochte und mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbarium zu fällen haben.

²⁾ Metallarbeiter 1886, 385.

³⁾ Listy Chemické 1888, 203 nach Chem. Z. Rep.

werden kann. Die Resultate sollen nach Stolba (Herausgeber hat darin keine eigene Erfahrung) ganz correct sein.

Es hat sich in der Praxis herausgestellt, dass die Bestimmung des Gesamtschwefels und des Metallschwefels von Steinkohlen und Koks am besten für beide Brennstoffe nach besonderen, nicht gemeinsamen Methoden vorgenommen wird.

a) **Steinkohle.** α) Gesamtschwefel wird nach der Methode von Eschka¹⁾ bestimmt. 1,000 g fein gepulverter Kohle wird mit 2,000 g eines innigen Gemisches von 2 Th. gutgebrannter reiner Magnesia und 1 Th. wasserfreiem, reinem Natriumcarbonat²⁾ im Platintiegel mittelst eines sehr dicken Platindrahtes oder dünnen Glasstabes gemengt. Man giebt dem Tiegel hierauf die in Fig. 77 S. 757 bezeichnete schiefe Lage mittelst der auf dem Eisenstück ruhenden durchlochten Asbestplatte und erhitzt ihn ohne Deckel so, dass nur die untere Hälfte in's Glühen kommt. Unter öfterem Umrühren mit einem sehr dicken Platindraht wird das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt. Die Beendigung der Verbrennung giebt sich von selbst durch den Uebergang der grauen Farbe in ein bleibendes Hellgelblich, Hellröthlich oder Hellbräunlich zu erkennen. Nun bringt man den erkalteten Tiegel sammt Inhalt in ein Becherglas, bedeckt letzteren mit Wasser, kocht die Schmelze allmählich unter wiederholtem, neuem Zusatze von Wasser aus, setzt Bromwasser bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, erwärmt zur Oxydation etwa noch vorhandener Sulfide, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht die nunmehr tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit unter dem Abzuge auf einem Drahtnetze bis zur Farblosigkeit³⁾ und fällt die klare Flüssigkeit mit Chlorbarium.

β) Metallschwefel. Man wendet das Verfahren von Drown⁴⁾ an. Derselbe benutzt eine gesättigte Lösung von Brom in Natronlauge von 1,25 spec. Gewicht, der noch so viel Natron zugesetzt ist, dass dieselbe kein freies Brom mehr abgiebt. Mit 10 ccm dieser Flüssigkeit wird die sehr fein pulverisirte Substanz befeuchtet, erhitzt und das Ganze dann mit Salzsäure eben angesäuert. In Zeiträumen von ungefähr 10 Minuten giebt man nun noch zweimal je 20 ccm der Bromlösung hinzu und säuert dazwischen jedesmal wieder mit Salz-

1) Z. anal. Ch. **13**, 344.

2) Selbstverständlich hat man einen etwaigen äusserst geringen Schwefelsäuregehalt dieser Mischung quantitativ zu ermitteln und als Schwefel in Abzug zu bringen.

3) Nach Lucion (Chem. Z. **1888**, 427) wäre ein Verjagen des Broms nicht nöthig (siehe auch Z. anal. Ch. **1890**, 138).

4) Chem. N. **43**, 89.

säure an. Die Flüssigkeit soll heiss gehalten werden. Nach dem letzten Ansäuern wird zur Trockene verdunstet, im Luftbade bei 110 bis 115^o (oder auf einer Asbestplatte) zur Ueberführung der Kieselsäure in den unlöslichen Zustand getrocknet, mit Salzsäure in bekannter Weise aufgenommen und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

Das Verfahren empfiehlt sich besonders für Steinkohle.

b) **Koks.** *α*) Gesamtschwefel. Man wendet nach dem Vorschlage von Blum (S. 760) die Methode von Crossley an. In einer grossen Platinschale werden 1 g feingepulverte Koks mit der 30fachen Gewichtsmenge eines ganz trockenen Gemisches von 16 Th. (zur Verlangsamung der Verbrennung und Vermeidung von Verpuffung zugesetzten) Chlornatrium, 8 Th. Kaliumnitrat und 4 Th. Natriumcarbonat innig gemengt und bei allmählich gesteigerter Hitze geglüht, bis die Schmelze ruhig fliesst. Die erkaltete Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, zur Zersetzung der Nitroverbindungen in einer Abdampfschale mit concentrirter Salzsäure zur Trockene verdampft, wieder in Salzsäure und Wasser gelöst und die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbarium gefällt.

β) Metallschwefel. Zu seiner Ermittlung wendet Blum (l. c.) entweder die Kaliumchlorat-Methode oder die Bromsalzsäure-Methode an. Nach ersterer kocht man 3 g fein zerriebene Koks längere Zeit mit 200 ccm einer 10 proc. Lösung von reinem Kaliumchlorat (S. 208 u. 493) und 100 ccm concentrirter Salzsäure, nimmt den durch Verdampfen auf dem Wasserbade erhaltenen Trockenrückstand in verdünnter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und fällt das Filtrat mit Chlorbarium. Bei der letzteren Methode werden 3 g feingepulverte Koks zunächst mit 100 ccm Bromsalzsäure (einer gesättigten Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure) digerirt, hierauf längere Zeit gekocht, verdampft und im Uebrigen, wie oben bei der Kaliumchlorat-Methode beschrieben, verfahren. Aus einer im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilten Tabelle ist zu ersehen, dass der organische Schwefel in Koks oft bedeutend im Verhältniss zum Metallschwefel überwiegt.

Noch sei hier zum Schlusse darauf aufmerksam gemacht, dass man bei Schwefelbestimmungen in Kohlen und Koks entweder eine Spirituslampe oder die bekannte auf S. 757 beschriebene und abgebildete einfache Vorrichtung, welche wenigstens den directen Zutritt der schwefelhaltigen Verbrennungsgase der Bunsen'schen Lampe abhält, anwenden oder dass man nach dem Vorschlage von Rothe¹⁾ die Schwefelbestimmung der Kohlen in dem Muffelofen (S. 757) und (an

¹⁾ Mitth. d. Kgl. techn. Versuchsanst. z. Berlin 1891, 107.

Stelle der jetzt so theueren Platintiegel!) in Porzellantiegeln vornimmt, unter welchen Umständen die Verbrennung der Kohle schon in einer schwachen halben Stunde beendet ist.

E. v. Meyer!) fand bei Bestimmung des Gesamtschwefels von Braunkohle unter Anwendung einer Leuchtgasflamme zum Erhitzen des Tiegels so widersprechende Resultate, dass die Vermuthung nahelag, es sei eine grössere Menge Schwefelsäure während des längeren Abdampfens der Flüssigkeit in letztere gelangt. In der That constatirte er, dass beim Verdampfen von 2 l reinem, destillirtem Wasser in einer Porzellanschale auf hohem Wasserbade mit Bunsenbrenner in 6 Stunden (bis zur Concentration von 50 ccm) gefunden wurden: a) 0,0146 g, b) 0,0106 g SO₃!

5. Koksausbeute der Steinkohlen. 1 g feingepulverte Steinkohlen (bei stark sich aufblühenden Kohlen nimmt man noch weniger) werden in einem möglichst neuen (weil alsdann am dichtesten schliessenden) Platintiegel mit glatten Wänden und von ca. 35, mindestens aber 30 mm Höhe (letztere Zahl ist für stark backende Kohlen aber schon zu niedrig) abgewogen, der Tiegel wird auf ein dünnes Platin-Drahtdreieck derart gebracht, dass sein Boden 3 cm von der Brennermündung entfernt ist. Es wird nun bei dicht aufgelegtem Tiegeldeckel von Anfang an stark erhitzt. Der hierzu angewendete, mit Schornstein versehene Bunsen'sche Brenner muss eine Flamme von nicht unter 18 cm Höhe haben. Man erhitzt so lange, bis zwischen Deckel und Tiegelwand eben keine helleuchtende Flamme mehr sichtbar ist, was 1½—2 Minuten (vom Beginn des Erhitzens an gerechnet) dauern wird. Der russartige Beschlag, welcher sich auf der unteren und oberen Seite des Tiegeldeckels ansetzt, wird mitgewogen. Man sehe sich genau die äussere Beschaffenheit des Koksrückstandes unter Zuhilfenahme der auf S. 747 mitgetheilten Tabelle an.

Nur wenn man genau nach dieser (von Muck gegebenen) Vorschrift arbeitet, erhält man befriedigende und untereinander leidlich (auf etwa 0,2—0,4 Proc.) übereinstimmende Resultate.

Praktiker pflegen von der bei dieser Tiegelprobe erhaltenen Koks- ausbeute rund 5 Proc. abzuziehen und die nunmehr resultirende Zahl als annähernd zu erzielende „praktische Koks- ausbeute“ anzusehen.

Man mache die Bestimmung der Koks- ausbeute stets doppelt und stelle die Anforderung, dass beide Bestimmungen mindestens auf 0,4 Proc. genau untereinander übereinstimmen, widrigenfalls der Versuch doppelt zu wiederholen ist.

1) J. pr. Ch. 1890, 270.

Muck¹⁾ theilt nach einer Classification von Schondorff folgende Minimal- und Maximalwerthe für Saarkohlen mit:

	Koksausbeute
Backkohlen	60·93—71·80
Backende Sinterkohlen	60·35—70·66
Sinterkohlen	56·44—74·76
Gesinterte Sandkohlen	59·89—71·02
Sandkohlen	59·34—81·95

Im Allgemeinen gehören die Kohlen des Saarbeckens zu den die allerniedrigste, die Ruhrkohlen zu den die höchste Koksausbeute gebenden.

Weitere Angaben über Koksausbeuten finden sich im 3. Band dieses Werkes.

Die Koksausbeute und die Beschaffenheit des Koksrückstandes gestattet, einen Schluss auf Art und Verwendbarkeit der betreffenden Steinkohle zu ziehen. So wird eine Kohle mit hoher Koksausbeute selbstredend sehr geeignet für Kokereien, eine solche mit weniger Koksausbeute mehr geeignet für Gaserzeugung sein.

6. Stickstoff. Durch die neuerliche Entwicklung der Kohlendestillation in Oefen und durch die in der Praxis nunmehr seit einer Reihe von Jahren bewährten ersten Versuchsverfahren, die Verkokung mit gleichzeitiger Gewinnung des Ammoniaks und Theers zu verbinden, ist die Bestimmung des Stickstoffs in Kohle und Koks von erhöhter Bedeutung geworden.

Schmitz²⁾ wendet hierfür die Kjeldahl'sche Methode in ihrer Modification von Stutzer und Reitmair an.

a) Für Steinkohle. 0,8—1,0 g sehr fein gepulverte, in einem Substanzröhrchen abgewogene Kohle wird in einem etwa 150 ccm fassenden Kochkölbchen aus gut gekühltem Kaliglas mit 1 g fein zerriebenem, auf nassem Wege bereitetem, in einem kleinen Bechergläschen abgewogenem Quecksilberoxyd und 20 ccm conc. Schwefelsäure zusammengebracht und zuerst ca. 1 Stunde (bis das stärkere Schäumen und Rauchen vorüber) auf Asbestplatten, dann ca. 1—2 Stunden (bis die Farbe der Flüssigkeit die vollendete Zersetzung unverkennbar anzeigt) auf Drahtnetzen in lebhaftem Sieden unter dem Abzuge erhalten. Alle Kohlenarten, selbst Anthracit, haben sich in dieser Zeit klar aufgelöst. Der erkaltete Kohleninhalt wird in einen etwas Wasser enthaltenden und in kaltem Wasser stehenden, etwa $\frac{3}{4}$ l fassenden Kolben gespült. Darauf werden 120—140 ccm reine

¹⁾ „Chemie der Steinkohle“ 1891, 16.

²⁾ Z. anal. Ch. 1886, 314.

Natronlauge von 30—32° Bé. (erhalten durch Auflösen von etwa 310 g Aetznatron in Stangen zu 1 l) und dann 35 ccm einer Lösung von gelbem Schwefelnatrium (etwa 40 g im l enthaltend), resp. 50 ccm Schwefelkalium, endlich zur Verhütung des Stossens ein kleines Stückchen Zink zugesetzt und 20—30 Minuten lang in dem von Stutzer angegebenen Apparate destillirt. Das Anbringen des zwischen Kolben und Kühler befindlichen Aufsatzstückes (eines Tropfenfängers) zur Vermeidung des Uberspritzens alkalischer Flüssigkeit lässt sich auch, wie ich auf S. 322 dieses Bandes gezeigt habe, ohne jegliches Bedenken durch Wahl eines sehr geräumigen und hohen Destillationskolbens umgehen. Die vorgelegten 30 ccm $\frac{1}{20}$ Normalschwefelsäure werden mit $\frac{1}{20}$ Normal-Barytwasser (vgl. S. 160) und Rosolsäure als Indicator zurücktitrirt. Oder man verdünnt die auf S. 154 dieses Bandes besprochene Schwefelsäure und Sodalösung auf das Zehnfache, bringt zur Titerstellung 50 ccm Wasser in eine Tasse (wie sie beim Titriren der Soda — S. 381 — üblich) oder Porzellanschale, setzt 3 Tropfen Methylorange (1:1000) hinzu, macht mit einem in die Säure getauchten und dann wieder abgetropften dünnen Glasstab die Flüssigkeit ganz schwach sauer (Prüfung mit empfindlichem neutralen Lackmuspapier, S. 146), setzt alsdann 50 ccm der zehnfach verdünnten Sodalösung hinzu und titrirt mit der zehnfach verdünnten Schwefelsäure. Hat man nicht genau 50 ccm der letzteren verbraucht, so vermerkt man die gefundene Zahl auf der Flasche. Bei der Destillation des Ammoniaks legt man in den Tassen 50 ccm mit 3 Tropfen Methylorange gefärbtes und (wie oben beschrieben) genau neutralisirtes Wasser und 50 ccm der zehnfach verdünnten Schwefelsäure vor, lässt nach beendeter Destillation abkühlen und alsdann 50 ccm zehnfach verdünnte Sodalösung hinzufliessen, deren Ueberschuss man mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure, unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier zurücknimmt.

b) Für Koks. 0,5—0,7 g sehr fein gepulverter und durch feine Leinwand gebeutelter Substanz werden mit 1 g fein zerriebenem Quecksilberoxyd und 20 ccm conc. Schwefelsäure wie bei Kohle beschrieben behandelt. Nach einstündigem Kochen setzt man dazu portionenweise 1 g Quecksilberoxyd und darauf ebenfalls in kleinen Mengen 2 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zur heftig siedenden Flüssigkeit. Häufiges Umschwenken des Kolbens ist nothwendig, damit die stets an der Glaswandung sich hinaufziehenden, feinen Koks-partikel der Einwirkung der Agentien nicht entzogen bleiben. Der grösseren Menge Quecksilberoxyd entsprechend ist natürlich die doppelte Menge (70 ccm) Schwefelnatriumlösung (4:100) anzuwenden. Die Destillation und Titration ist genau wie sub a) geschildert. Bei

der Ausführung dieser Stickstoffbestimmung hat man folgende Koksarten zu unterscheiden:

1. Koks, den man sich im Kleinen im Platintiegel darstellt.
2. Koks aus Koksöfen von 24 stündiger Charge.
3. Koks von 48 stündiger oder noch längerer Chargendauer (Patentkoks).

Koks 1¹⁾ schliesst sich schon nach der vom Verfasser für Steinkohle angegebenen Methode völlig auf, Koks 2 wird nach dem soeben beschriebenen Verfahren bestimmt. Jedoch erzielt man schon hier keine vollständige Aufschliessung; die erhaltenen Resultate weichen aber doch nur höchstens um 0,10—0,15 Proc. von der Wirklichkeit ab. In Koks 3 aber lässt sich nur selten eine annähernd richtige Stickstoffbestimmung nach dieser Methode erzielen.

7. Phosphor. Die Bestimmung desselben in Steinkohlen und Koks wird neuerer Zeit häufig ausgeführt, da man bei der Herstellung von Stahl den möglichsten Ausschluss alles phosphorhaltigen Materiales verlangt. Man ermittelt den Phosphorgehalt stets in der Asche, nicht im ursprünglichen Brennmaterial. Zunächst äschert man so viel Kohle oder Koks ein, dass man 1—2 g Asche erhält. Die Einäscherung geschieht am besten im Muffelofen (Fig. 76 S. 757), in dessen Muffel man die zu veraschende Substanz auf einem Stück Platinblech mit aufgebogenen Rändern einführt. 1—2 g der Asche werden in einer Porzellanschale längere Zeit mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt, wodurch — auch wenn der augenscheinlich stark eisenhaltige Rückstand ein Ungelöstbleiben von Eisenphosphat befürchten zu lassen scheint — nach Versuchen von Muck stets die Phosphorsäure quantitativ in Lösung geht. Alsdann verdampft man zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, nimmt mit 100—150 ccm Wasser auf, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt in eine zweite Porzellanschale und verdampft unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure bis nahe zur Trockne. Man nimmt mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und fällt die in ein Becherglas gebrachte Flüssigkeit mit Molybdänlösung. Den Niederschlag (über dessen Behandlung man im Abschnitte „Handelsdünger“ S. 574 nachlesen wolle) wäscht man mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniumnitrat (2 Th.

¹⁾ Wie aus den auf S. 760 gemachten Darlegungen hervorgeht, kann man niemals den zu erwartenden Schwefelgehalt von Koks aus dem genau ermittelten Schwefelgehalt der zu ihrer Gewinnung verwendeten Steinkohlen mit Sicherheit berechnen, man muss also entweder das Ergebniss eines grösseren Probeversuches abwarten oder im Laboratorium kleine Tiegelproben nach No. 5, S. 764 anstellen und in dem so erhaltenen Koks, der also seine nicht unwichtige Rolle (hier als Koks I classificirt) spielt, den Schwefel nach S. 763 ermitteln.

Ammoniumnitrat auf 20 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure) aus, bis das Waschwasser mit Ferrocyankalium kaum mehr gefärbt wird und verfährt in bekannter Weise weiter.

8. Die Elementaranalyse ergänzt die schon auf Grund der Verkokungsprobe gewonnene Einsicht in die Natur der betr. Steinkohle. Hat man Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt und den Sauerstoff durch Differenz (unter Berücksichtigung der sub 1, 2, 4 und 6 erhaltenen analytischen Daten) ermittelt, so zieht man von der ganzen Menge des Wasserstoffes eine Menge ab, welche gleich $\frac{1}{8}$ des vorhandenen Sauerstoffes ist. Der übrig bleibende Wasserstoff ist der sog. disponible und für die Beurtheilung der Kohle von grosser Wichtigkeit. Je mehr disponiblen Wasserstoff eine Kohle enthält, desto reichere Gasentwicklung und einen desto geringeren Koksrückstand wird sie beim Erhitzen unter Luftabschluss liefern.

Die Menge des vorhandenen Sauerstoffes beeinflusst die Vergasung bei Luftabschluss in der Regel weit weniger als der disponible Wasserstoff. Denn 4 Th. des letzteren, aber erst 32 Th. des ersten vergasen 12 Th. Kohlenstoff (unter Bildung von CH_4 resp. CO_2).

Es wird vielleicht doch nicht ganz überflüssig sein, auf gewisse bei der Elementaranalyse der Brennstoffe zu treffende Anordnungen und Vorsichtsmassregeln einzugehen.

Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom vorgenommen, den man derart regulirt, dass in 10 Secunden etwas 20 Blasen durch die Waschflasche mit Natronlauge gehen. Man vergegenwärtige sich stets, dass die vollständige Verbrennung des gesammten Kohlenstoffs von Koks und kohlenstoffreichen Kohlen durchaus nicht mit spielender Leichtigkeit erzielt werden kann. So leicht man bei accurater Arbeit, namentlich auch sorgfältiger Austrocknung der Verbrennungsröhren¹⁾ genaue Wasserstoffbestimmungen erzielt, so viele Schwierigkeit bereitet manches Mal eine vollkommen exacte Ermittlung des Kohlenstoffes. Man braucht nur beispielsweise einen Blick auf die von

¹⁾ Die gebrauchten Verbrennungsröhren werden bekanntlich an einem Ende mit Korkstopfen verschlossen und mit etwa $\frac{4}{5}$ Volumen Wasser und $\frac{1}{5}$ Volumen starker Salpetersäure, bis ganz oben zur freien anderen Oeffnung angefüllt, einige Tage stehen gelassen. Alsdann giesst man diese Reinigungsflüssigkeit ab, wäscht mit gewöhnlichem, zuletzt destillirtem Wasser aus, lässt letzteres abtropfen, verkorkt wieder das eine Ende und trocknet die Röhre vor der Gebläseflamme, indem man zuerst erstere in der leuchtenden Flamme rasch auf und ab führt bis zum genügenden Heisswerden der Röhre, worauf man rasch an den die Gebläseluft zuführenden Gummischlauch des Gebläsetisches eine einen Meter lange, dünne, saubere und trockene Glasröhre befestigt und nun unter beständigem Auf- und Abbewegen dieser Glasröhre in der Verbrennungsröhre mittelst gleichzeitigen

Scheurer-Kestner (im Bulletin de la société industrielle de Mulhouse) mitgetheilten Elementaranalysen zu werfen, um sich zu überzeugen, dass bei Parallelbestimmungen Differenzen bis $\frac{1}{2}$, ja $\frac{3}{4}$ Proc. im gefundenen Kohlenstoffe vorkommen können. Nach meinen Erfahrungen — und ich will vorsichtshalber bemerken, dass ich sehr viele „Verbrennungen“ hinter mir habe und dabei gewohnt bin, in fast allen anderen Fällen auf 0,1 Proc. stimmende Parallelbestimmungen des Kohlenstoffes zu erzielen — hält es öfters recht schwer, bis auf 0,25 Proc. miteinander stimmende C-Bestimmungen der Steinkohle zu erreichen, ja man muss manches Mal, auch wenn man die Elementaranalyse zwei und drei Mal wiederholt, Differenzen bis 0,5 Proc. constatiren und zwar wohlgemerkt bei gewissenhaftester Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln¹⁾.

Man wird finden, dass man bei Anwendung eines Platinschiffchens und äusserst feingepulverter Kohle eher schlechtere Kohlenstoffbestimmungen erhält, als bei Anwendung eines Porzellanschiffchens und einer mässig fein gepulverten Substanz. Diese Erscheinung findet dadurch ihre Erklärung, dass der Sauerstoff im ersteren Falle wegen der grösseren Anfangstemperatur der Verbrennung und der feineren Zertheilung der Kohle zu stürmisch auf letztere einwirkt, wodurch ein die nachherige quantitative Verbrennung derselben erschwerendes Zusammenbacken nur zu häufig eintritt. Aus demselben Grunde ist ja auch allgemeine Vorschrift, Aschenbestimmungen von Kohlen niemals mit ganz fein gepulverter Substanz oder gar mit solcher im Sauerstoffstrome vorzunehmen.

Hat man ein Verbrennungsrohr von etwa 90 cm Länge, das zu beiden Seiten etwa 8 cm aus dem Verbrennungsofen herausragt, so verwende man zusammen etwa 4 cm Länge für den Asbestpfropfen-Abschluss am rechten und linken Ende der Röhre, ferner lasse man auf der Seite, wo der Sauerstoffstrom eintritt, nach dem Asbestpfropfen zunächst einen etwa 15 cm freien Raum, dann kommt das ca. 8 cm lange Porzellanschiffchen mit der mässig fein gepulverten Substanz (ca. 0,10—0,15 g bei gewöhnlicher Kohle, ca. 0,15—0,20 g bei stark aschenhaltiger Steinkohle oder stark wasserhaltiger Braunkohle), hierauf (gegen das andere Ende) eine mehr oder weniger lange

Tretens des Blasebalges die Verbrennungsröhre (unter 1—2 mal wiederholtem Anwärmen derselben in der leuchtenden Flamme) vollkommen austrocknet. Nun wird auch das andere Ende rasch mit einem Korkstopfen geschlossen und alsdann sofort die eben (event. mittelst Handtuches) anfassbare Röhre für die Verbrennung beschiekt.

¹⁾ Vergl. Hempel's identische Erfahrungen (Z. angew. Ch. 1892, 393).

Schicht Kupferoxyd¹⁾ und schliesslich noch für denjenigen, der gern sein chemisches Gewissen beruhigt, 2—3 Stücke chromsauren Bleies²⁾.

Zum Waschen des Sauerstoffstromes benutze man vier Flaschen. Zunächst (gegen den Gasometer) eine Natronlauge von 30—32° Bé. enthaltende Waschflasche, die zugleich zur Beobachtung der richtigen Geschwindigkeit des Gasstromes (20 Blasen in 10 Secunden) dient, hierauf zwei Flaschen, deren untere Hälfte Stangen von Aetznatron und deren obere grössere Stücke von Chlorcalcium und etwas Watte enthält, endlich eine mit conc. Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthaltende Flasche. Die Aufstellung dieser Flaschen hat die be-

¹⁾ Bei einer sorgfältig ausgeführten Verbrennung müssen die Zahlen für Wasserstoff unbedingt befriedigende Uebereinstimmung zeigen. Wenn man so häufig in den Fachjournalen das Gegentheil bei den mitgetheilten Analysenergebnissen liest, so beweist dies unbedingt, dass entweder die Verbrennungsröhre nicht sorgfältig genug ausgetrocknet (S. 768 Nota 1) oder vor erneuter Wasseranziehung geschützt war oder dass wasserhaltiges Kupferoxyd benutzt wurde. Man hat letzteres bis etwa 15 Minuten vor Beschicken der Röhre in einem Kupfertiegel mittelst Dreibrenners zu glühen, dann in einem Glaskasten (beschrieben im 3. Bd.) bedeckt vorläufig abkühlen zu lassen und noch heiss in einen mit Handtuch umwickelten birnenförmigen Glaskolben zu füllen und letzteren sofort mit einem mit langer, Chlorcalcium und Aetzkali enthaltender Glasröhre armirten Gummistopfen zu schliessen. Aus dieser „Birne“ füllt man das Kupferoxyd noch vollkommen warm (so dass man die Birne nur mit einem Handtuche umwickeln kann) in die Verbrennungsröhre. Bei Beobachtung dieser und der sonstigen selbstverständlichen Cautelen weisen die Wasserstoffbestimmungen meist nur unter 0,1 Proc. betragende Differenzen auf.

²⁾ Während man ganz unbedenklich das Vorlegen eines Silberbleches oder einer Kupferspirale bei dem geringen Chlor- und Stickstoffgehalte vernachlässigen kann, ist nach Fischer (Chem. Technologie der Brennstoffe 1880, 128) bedenklicher der Schwefelgehalt der Steinkohlen, welcher nach öfters gehörter Ansicht als schweflige Säure und Schwefelsäure entweichend das Chlorcalcium und selbst die Kalilauge verunreinigen und beschweren soll. Nach Fischer's Erfahrungen ist ein solcher Fehler nicht zu befürchten, namentlich wenn man den vorderen Theil der Kupferoxydschicht nur zur schwachen Rothglut erhitzt. Bei der Verbrennung von 300 mg einer Kohle mit 2,6 Proc. schädlichem Schwefel waren z. B. die aus dem Verbrennungsrohre, welches bereits zu wenigstens 20 Kohlenanalysen gedient hatte, entweichenden Gase völlig frei von derartigen Schwefelverbindungen, diese somit vom Kupferoxyd zurückgehalten. Es genügt daher, nach 20 oder 30 Verbrennungen neues Kupferoxyd zu nehmen, oder doch das alte durch heftiges Glühen im hessischen Tiegel, etwa unter Mitwirkung von kohlenurem Ammoniak, wieder brauchbar zu machen. Nur bei stark schwefelhaltigen Kohlen, z. B. Anthracit, dürfte es sich empfehlen, eine Schicht chromsaures Blei oder geschmolzenes Kaliumbichromat vorzulegen, diese aber bei der Verbrennung nur schwach zu erwärmen.

kannte, über das Kreuz gehende Anordnung im Viereck in Form eines auf einer hölzernen Unterlage tragbaren Gestelles.

Hat man nun mit der Elementar-Analyse, die sich event. auch noch auf den aus der Kohle im Laboratorium hergestellten Koks zu erstrecken hat, die vollständige quantitative Ermittlung der Einzelbestandtheile einer Kohle vorgenommen, so handelt es sich um die Frage, wie diese analytischen Resultate gewohnheitsgemässen Ausdruck in wissenschaftlichen Abhandlungen, technischen Gutachten u. dgl. finden.

Man hat da zunächst anzugeben I. die chemische Zusammensetzung der „Rohkohle“ (also Angabe der gefundenen Procente C, H, O, S, N, Wasser und Asche).

II. Die chemische Zusammensetzung der „reinen Kohlen-substanz“ erfährt man durch einfache Umrechnung nach Abzug von Wasser und Asche. Um sich von den oft sehr von Zufälligkeiten abhängenden Einflüssen des Wassers und der Asche zu befreien, ist die Umrechnung auf „reine Kohlenstoffsubstanz“ ein wichtiges Hilfsmittel bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Kohlenarten u. dgl.

III. giebt man, falls man die schon oben erwähnte ergänzende Elementaranalyse der verkokten Steinkohle vorgenommen hat, die Ausbeute der Rohkohle an Koks, fixem und flüchtigem Kohlenstoff an. (Vgl. die beiden auf S. 749 citirten Analysen von Scheurer-Kestner.)

IV. Die Ausbeute „reiner Kohlenstoffsubstanz“ an Koks und flüchtigen Kohlenbestandtheilen.

V. Die Zusammensetzung von 100 Th. flüchtigen Bestandtheilen an C, H, N und O + S. Selbstverständlich gehören derartige eingehende Kohlen-Untersuchungen mehr der wissenschaftlichen Forschung an, welche ja allerdings auch in technischen Laboratorien nicht ganz ausgeschlossen ist.

9. Der Heizwerth. a) Berthier's Probe. Dieselbe beruht auf der (unrichtigen) Voraussetzung, dass die bei der Verbrennung eines Brennstoffes erzeugte Wärme direct proportional der Menge des verbrauchten Sauerstoffes sei. Glüht man also den Brennstoff mit Bleiglätte gemischt, so wird die reducirte Menge Blei als dem absoluten Wärmeeffect des Brennmaterials proportional angenommen. Diese Voraussetzung ist eine irrige, denn 2 H verbinden sich mit 16 O zu H_2O und 12 C mit 32 O zu CO_2 . Es entsprechen also 32 Gewichtstheile verbrauchten Sauerstoffes 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 4 Gewichtstheilen Wasserstoff, d. h. 1 Th. Wasserstoff reducirt so viel Bleioxyd wie 3 Th. Kohlenstoff. Da der absolute Wärmeeffect des Wasserstoffes 34500, der des Kohlenstoffes 8000 Calorien ist, so

entspricht die gleiche Menge reducirten Bleies einer Verbrennungswärme des Wasserstoffes von $1 \times 34,5 = 34,5$ und einer solchen des Kohlenstoffes von $3 \times 8 = 24$. Bei wasserstoffreicheren Brennmaterialien fallen also die Resultate zu niedrig aus. Ausserdem ist auch der Einfluss der reducirenden Gase des Ofens auf die Glätte nicht zu vermeiden.

Man führt den Versuch wie folgt aus. 1 g Brennmaterial wird mit 40—50 g gesiebter reiner Bleiglätte (oder noch besser 70—90 g Bleiweiss) gemengt und das Gemenge im bedeckten hessischen Tiegel allmählich im Kohlenfeuer erhitzt; wenn die Masse vollständig fliesst, steigert man kurze Zeit die Hitze, lässt alsdann erkalten, befreit den Bleiregulus durch vorsichtiges Klopfen mit einem Hammer von der Schlacke, bürstet ihn ab und wägt.

Nach Munroe¹⁾ wendet man statt des Tiegels weit besser ein eisernes (nicht galvanisirtes) Gasrohr von 1 Zoll Durchmesser und 1 Fuss Länge an. An einem Ende desselben ist ein dichtschliessender Stöpsel, am anderen ein halbzölliges, 3 Fuss langes Rohr angeschraubt. 1 g fein pulverisirte Kohle wird mit 40 g Glätte gemengt und das Gemenge noch mit einer Lage Bleiglätte im Rohr bedeckt. Letzteres wird in das Feuer eines Dampfkessels derart gelegt, dass sein offenes Ende 6 Zoll herausragt. Es wird nun erhitzt, bis man durch Auflegen eines Fingers auf die Rohröffnung keinen Druck mehr bemerkt. Man erhitzt etwa 10 Minuten. Alsdann nimmt man die Röhre heraus und stösst dieselbe mit dem geschlossenen Ende fest auf, so dass das geschmolzene Blei zu Boden sinkt. Hierauf spannt man das Rohr in einen Schraubstock, entfernt den Stöpsel und bringt das geschmolzene Blei (indem man zugleich mit einem Hammer an das Rohr schlägt) in ein Thongefäss. Das erkaltete Blei wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Röhre giebt erst, wenn sie 2—3 mal gebraucht war, gute Resultate. Man soll mit dieser Methode weit bessere Resultate als nach der bisher gebräuchlichen (oben beschriebenen) erhalten.

Von 1 Th. Kohlenstoff werden reducirt 34,52 Th. Blei, von Holz 12—15, Torf 8—18, Braunkohle 14—26, Steinkohle (Sandkohle) 21—31, Sinterkohle 19—27, Backkohle 23—31, Anthracit 26—33, Holzkohle 28—34, Koks 22—30 Th. Blei. Schwefelkies (FeS_2) reducirt 8,7 Theile.

Wenn p das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus ist, so ist der Wärmeeffect in Calorien $W = \frac{8080}{34,5} p$. Er giebt sich also durch Multiplication des reducirten Bleies mit 234.

¹⁾ Bg. u. H. Z. 40, 244.

b) Berechnung des Wärmeeffectes aus der Elementaranalyse:

$$W = \frac{8000 C + 29\,000 (H - \frac{1}{8} O) + 2500 S - 600 W_1}{100}$$

Hierbei bedeuten H, O, C, S und W_1 die gefundenen Procente Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Wasser und W die bei der Verbrennung eines Gewichtstheils des lufttrockenen Brennstoffes frei werdenden Calorien. $\frac{W}{637}$ giebt den theoretischen Verdampfungseffect, d. h. die Gewichtsmenge Wasser von 0^0 , welche durch einen Gewichtstheil des Brennstoffes in Dampf von 100^0 verwandelt werden kann. Vorausgesetzt ist hierbei, dass das Brennmaterial ohne Zutritt von überschüssiger Luft vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt und dass die Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 0^0 entweichen. Diese Methode ist auch ferner deshalb ungenau, weil sie annimmt, dass Kohlenstoff und Wasserstoff als Elemente zur Verbrennung gelangen, während sie als Verbindungen vorhanden sind¹⁾.

In der Praxis rechnet man, dass man etwa $\frac{2}{3}$ oder $\frac{6}{10}$ des nach eben gegebener Formel resultirenden Verdampfungseffectes in Wirklichkeit erhalte. (Bei guter Gasfeuerung rechnet man $\frac{5}{6}$ des theoretischen Effectes als in der Praxis erreichbar.) In obiger Formel ist der Einfluss des Schwefels nur ein sehr geringer und kann deshalb auch vernachlässigt werden.

c) Directe Verdampfungsversuche im Dampfkessel. Dieselben haben für die Praxis weitaus den meisten Werth und werden deshalb auch am häufigsten angewendet, wenn es sich um die Ermittlung des Heizwerthes einer Kohle handelt. Man erhält durch diese directen Verdampfungsversuche Zahlen, welche für die Praxis wirklich werthbar sind.

Man beginnt den Versuch etwa Morgens 6 Uhr, wobei man die Centimeter Höhe des Wasserstandes im Speisewasserreservoir notirt. Die zur Verbrennung gelangenden Kohlen werden genau abgewogen. Hat der Versuch etwa 12 Stunden gedauert, so notirt man abermals die Höhe des Wasserstandes und berechnet hieraus das Volumen des verdampften Wassers.

Angenommen, man habe während dieser Zeit 6909 kg Kohlen und 57239 kg Wasser verbraucht, so verdampft 1 kg Kohlen 8,1 kg Wasser.

Diese praktischen Verdampfungsversuche werden in Fabriken fast stets bei gleichzeitig betriebener Dampfmaschine, also unter einem

¹⁾ Fischer's Calorimeter, Berthelot's „calorimetrische Bombe“ und Hempel's neue calorimetr. Bestimmung sind im 3. Bd. beschrieben.

Druck von ca. 5 Atmosphären (richtiger aber ohne Druck und bei offen gehaltenen Mannlöchern der Kessel) ausgeführt. Sie haben einen Werth nur dann, wenn man mit einem und demselben Kessel verschiedene vergleichende Verdampfungsversuche mit verschiedenen Kohlenarten oder mit einer und derselben Kohle Verdampfungsversuche an verschiedenen Kesseln anstellt.

Zu beachten ist bei derartigen Versuchen, dass die von dem Kessel betriebene Dampfmaschine während des Versuches in ganz gleichmäßigem Gang erhalten wird; dass das Aufwerfen von Brennmaterial und die Kesselspeisung regelmässig in gleichen Zeitintervallen vor sich geht, dass das Nachschüren rasch bei geschlossenem Zugschieber und die Kesselspeisung mit Wasser von gleichmässiger Temperatur erfolgt.

10. **Wärmeverluste in den Rauchgasen**¹⁾. Die bei der Kesselheizung entwickelte Wärme vertheilt sich auf den gebildeten Dampf, sowie andererseits auf die verschiedenen „Wärmeverluste“ durch die Rauchgase (resp. ihre Einzelbestandtheile: Verbrennungsgase, überschüssige Luft, Wasserdampf und Russ), durch die Schlacken und durch die Strahlung und Leitung des Mauerwerkes. Letztere Verluste, die durchschnittlich etwa 10 Proc. betragen mögen, hat man bis in die neueste Zeit wohl entschieden zu hoch taxirt, während man umgekehrt die Bedeutung der Wärmeverluste durch die Rauchgase unterschätzte.

Selbstverständlich wird letzterer Verlust desto grösser sein, je höher die Temperatur der Rauchgase und je niedriger ihr Gehalt an Kohlensäure (d. h. je grösser der Luftüberschuss) ist. Die zur Verbrennung von 1 kg Brennstoff theoretisch erforderliche Luftmenge in Cubikmetern lässt sich aus der Formel:

$$L = 0,08897 C + 0,26688 \left(H - \frac{O}{8} \right)$$

berechnen, wobei C, H und O Procente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff des Brennstoffes bedeuten.

Statt dessen kann man nach Siegert²⁾ die sehr einfache Annäherungsformel setzen:

$$L = 0,1 \times C.$$

Und das Vielfache n dieser theoretisch nothwendigen Luftmenge, welche uns den in der Praxis vorhandenen Luftüberschuss berechnen lässt, findet man nach Bunte am bequemsten aus der Formel

$$n = \frac{18,9}{CO_2}$$

¹⁾ Detaillirtere Angaben hierüber siehe im 3. Bd. dieses Werkes.

²⁾ J. Gasbel. 1888, 736.

Angenommen also, dass eine Kohle 81 Proc. Kohlenstoff habe und dass der Kohlensäuregehalt in den Rauchgasen der Dampfkessel-
feuerung 7,4 Proc. sei, so kann man demnach die theoretisch für 1 kg
dieser Kohle erforderliche Luftmenge zu 8,1 cbm annehmen, während
aus dem Bruche $\frac{18,9}{7,4}$ die Zahl 2,5 resultirt. Die betreffende Feuer-
rungsanlage arbeitet also etwa mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Luftüberschuss,
d. h. sie braucht pro 1 kg Kohle rund 20 cbm Luft.

Man kann rund annehmen, dass Rostfeuerungen mit dem $2\frac{1}{2}$ bis
 $4\frac{1}{2}$ fachen Luftüberschuss, Gasfeuerungen mit dem $1\frac{1}{2}$ —2fachen Luft-
überschuss arbeiten¹⁾.

Siegert²⁾ hat nun eine höchst einfache Formel aufgestellt, welche
für die regelrechte Controle der Feuerungsanlagen von grossem Werthe
ist und desshalb noch weit allgemeiner, als dies bisher der Fall ist,
benutzt zu werden verdient. Diese leicht zu behaltende Formel lautet:

$$W = \frac{0,65(T-t)}{CO_2}.$$

Hierbei bedeutet W den Wärmeverlust in Procenten des Heiz-
werthes der verbrannten Kohle, CO₂ ist der gefundene Gehalt der
Rauchgase an Kohlensäure, T die mittelst Graphitpyrometers (siehe
Abschnitt „Technische Gasanalyse“) ermittelte Temperatur der Rauch-
gase, t die Temperatur der unter dem Roste eintretenden Luft.

Angenommen, es sei T = 250⁰, t = 20⁰ und CO₂ = 8,0 Proc.,
so hat man

$$W = \frac{0,65(250 - 20)}{8,0} = 18,7.$$

d. h. 18,7 Proc. der gesammten von der Feuerungskohle theoretisch ent-
wickelten Wärmemenge gehen in den Rauchgasen des Kamines verloren.

Da die Temperatur der Rauchgase jedenfalls 200⁰ betragen muss,
um den nöthigen Zug für die Feuerung hervorzubringen, so kann man
hieraus schon berechnen, dass zwischen 15—20 Proc. Wärmeverlust
bei Feuerungsanlagen unvermeidlich sein werden.

Die Entwicklung obiger Formel, sowie die von Lunge³⁾ und
von Bunte⁴⁾ zu gleichem Zwecke aufgestellten Formeln sollen im

¹⁾ 1 kg Kohlenstoff bedarf theoretisch zur völligen Verbrennung zu Kohlen-
säure 11,7 kg Luft unter Entwicklung von 8000 Calorien, während 1 kg Wasser-
stoff nicht weniger als 34,7 kg Luft unter Entbindung von 34000 Wärmeeinheiten
gebraucht. Um zu Kohlenoxyd zu verbrennen, benöthigt 1 kg Kohlenstoff 5,7 kg
Luft und entwickelt hierbei 2448 Calorien.

²⁾ l. c.

³⁾ Z. angew. Ch. 1889, 240.

⁴⁾ J. Gasbel. 1891, 21.

3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ besprochen werden. Ebenso das von Siegert¹⁾ und Dürr zur Bestimmung der Kohlensäure in den Rauchgasen angewendete Dasymeter.

Bezeichnet man das Gewicht der in einem Kessel verbrannten Kohle (abzüglich der in den Schlacken noch vorhandenen unverbrannten Kohlen- resp. Kokssubstanz) mit G , das Gewicht der zur Verbrennung dieser Kohle verbrauchten Luft mit G^1 , die spezifische Wärme der Verbrennungsproducte mit c^2), die Temperatur derselben mit t^1 und die Temperatur der Luft mit t , so wird der Wärmeverlust (W) auch durch die Gleichung:

$$W = c(G + G^1)(t^1 - t)$$

ausgedrückt.

Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn in den Rauchgasen keine nennenswerthen Mengen brennbarer Gase (CO etc.) vorhanden sind, die Summe der bei Rauchgasanalysen gefundenen Procente Kohlensäure und Sauerstoff annähernd 20—21 (d. h. so viel als das in der Luft enthaltene Sauerstoffvolumen) betragen muss.

Man verwende zur Sauerstoff-Absorption in den Rauchgasen genügend frisches pyrogallussaures Kali (20 g Pyrogallussäure in 200 cem Kalilauge 1 : 2) und lasse den betr. Gehülfen, welcher die Bestimmung auszuführen hat, zuerst zur Uebung den Sauerstoffgehalt gewöhnlicher Luft mit der Bunte'schen Bürette ermitteln, damit er sich daran gewöhnt, den Luft-Sauerstoff durch mehrfach wiederholtes Aufsteigenlassen des pyrogallussauren Kalis in der Bürette und längeres energisches Schütteln zur quantitativ genauen Absorption zu bringen.

Anhang.

Der Nachweis schädlicher Wirkungen des Steinkohlen- und Hüttenrauches auf die Vegetation.

a) Allgemeine für die Untersuchung wichtige Bemerkungen³⁾.

Derartige Untersuchungen werden gar nicht selten den Fabrikschemiker beschäftigen. Bekanntlich sind die benachbarten Grundbesitzer einer Fabrik stets geneigt, letztere für jeglichen Schaden an der Vegetation verantwortlich zu machen. Es handelt sich also in solchen

¹⁾ D. R. P. 42639; J. Gasbel. 1888, 736.

²⁾ Dieselbe wird für technische Berechnungen stets zu rund 0,25 angenommen.

³⁾ Vgl. auch Just: 3. Bericht der grossherz. badischen pflanzenphysiol. Versuchs-Station zu Karlsruhe (1887, 48).

Fällen darum, zu entscheiden, ob die Beschädigung der Vegetation wirklich durch die eigene Fabrik oder durch eine andere Ursache hervorgerufen wurde. Desshalb ist es jedem Fabrikschemiker anzurathen, sich die nöthige Gewandtheit und Erfahrung in derartigen Untersuchungen anzueignen.

Der Steinkohlen- (und Braunkohlen-) Rauch wirkt so gut wie nur durch seinen Gehalt an schwefeliger Säure auf die Vegetation schädlich ein¹⁾. Der relative Reichthum des Steinkohlenrauches an schwefeliger Säure wird durch eine exacte Schwefelbestimmung der angewendeten Steinkohlen (S. 762) annähernd sich beurtheilen lassen. Der Russ des Steinkohlenrauches schadet den Blättern der Bäume so gut wie gar nicht. Ebenso verhält es sich mit den meisten unlöslichen Verbindungen des Flugstaubes des Hüttenrauches, wie arseniger Säure und Bleiverbindungen, welche sich auf den Blättern ohne merkbaren Schaden für dieselben ablagern, dagegen den solche Blätter essenden Thieren gefährlich werden können. Nach Thörner (Stahl und Eisen 1889, No. 10; Chem. Z. Rep. 1889, 290) enthalten die Auspuffgase fahrender Locomotiven viel freie Schwefelsäure (pro Fahrstunde gefunden rund $2\frac{1}{2}$ kg). Als sonstige schädliche Factoren sind hier anzuführen: schwefelreicher Thon von Ziegeleien und besonders Sulfit-Cellulosefabriken.

Nächst der schwefeligen Säure sind namentlich Salzsäure und Schwefelsäure der Vegetation schädlich²⁾. Bei Einwirkung von schwefeliger Säure werden die Blätter von Laubhölzern auf der gesammten Fläche gleichmässig fahl. Salzsäure dagegen greift zuerst die Ränder der Blätter an. Uebrigens ist diese Wirkung nicht etwa für die Salzsäure charakteristisch, vielmehr ist anzunehmen, dass — ganz abgesehen von sonstigen gleich wirkenden Einflüssen, wie Absterben der Blätter im Herbste oder ein dem Strassenstaub exponirter Standpunkt — derartige Ränderungen der Blätter alle Säuren hervorbringen, welche bei der Verdunstung des Wassers, das sie an den Rand des Blattes geführt, sich stark concentriren und dass aus diesem Grunde die schweflige Säure eine derartige Wirkung im Allgemeinen nicht ausübt.

¹⁾ Desshalb schadet auch der Holzrauch als von einem schwefelfreien Brennmaterial herrührend der Vegetation gar nicht.

²⁾ Prof. Freytag hält umgekehrt die Wirkungen der Schwefelsäure und Salzsäure auf die Vegetation für weit nachtheiliger als die der schwefeligen Säure. Nach ihm sind von dem im Hüttenrauche enthaltenen Metallverbindungen insbesondere solche wasserfreien Metallsalze, welche Krystallwasser aufnehmen und in Wasser leicht löslich sind, wie Kupfer-, Zink- und Eisenvitriol, der Vegetation schädlich, indem sie das Laub bei Aufnahme des Wassers charakteristisch corrodiren.

Nach Schröder zeigen alle durch saure Gase beschädigten Pflanzen eine herabgesetzte Transpiration und beobachtet man, wenn ein Ueberschuss von Wasser zur Aufnahme zu Gebote steht, an den Blättern eine eigenthümliche Nervaturzeichnung. Dieselbe ist eine Folge der gehemmten Wassercirculation und der hierdurch hervorgerufenen ungleichen Wasservertheilung. Zu beiden Seiten der Gewebe sind die Blätter mit Wasser überfüllt, so dass es zuweilen — namentlich an beiden Seiten der Hauptnerven — in Tröpfchen, ähnlich dem Honigthau austritt.

Gegenwart von Wasser, Licht und Wärme begünstigt die Wirkungen der sauren Gase, während Dunkelheit, niedrige Temperatur und Trockenheit der Luft sie erheblich abschwächen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Rauch vorzugsweise schädlich wirkt, wenn Wasser in flüssiger Form sich auf den Blättern findet. Die schädliche Wirkung saurer Gase ist während der Periode der kräftigsten Stoffassimilation am grössten. Man stellt desswegen Versuche über die Wirkungen des Rauches am besten im Frühjahr an. Von Mitte Juli an übt der Rauch keine den Ernteertrag oder den Holzzuwachs schädigende Wirkung mehr aus, wenn auch die Blätter nach wie vor corrodirt werden.

Die landwirthschaftlichen Pflanzen sind widerstandsfähiger gegen Raucheinwirkung als die Bäume. Von den Laubhölzern ist die Eiche am widerstandsfähigsten, ihr sehr nahe stehen die Ahornarten und die Esche; dann kommen Erle, Pappel, Linde, Birke und Rothbuche. Von den Nadelhölzern ist die Kiefer am widerstandsfähigsten; dann folgt die Fichte und zuletzt die Tanne, die durch Rauch in kürzester Zeit abstirbt¹⁾.

b) Die Untersuchung.

Man beginnt dieselbe damit, dass man im näheren Umkreis der Fabrik Blätter der verschiedenartigsten Bäume und Baumarten äusserlich auf etwaige Beschädigungen prüft. Sollen letztere vom Rauch herrühren, so müssen sie an allen Baumarten — unter Berücksichtigung ihrer Empfindlichkeitsscala gegen Rauchwirkungen — wahrzunehmen sein. Ist beispielsweise Rothbuche weniger angegriffen als Eiche, die Kiefern mehr als die Tannen, so kann man hieraus schon entnehmen, dass die Beschädigungen entweder gar nicht oder nur theilweise vom

¹⁾ Die Wirkungen der sauren Gase auf die Nadeln machen sich zuerst durch ein mattes Grün an der Spitze der Nadel bemerkbar. Dann wird dieselbe fahl und endlich braunroth, wobei sie aber scharf abgegrenzt gegen die graue Basis ohne irgend einen Uebergang der Färbung ist.

Rauch herrühren. Oft sind die durch Spätfrost, mikroskopische kryptogamische Vegetabilien oder Insecten (als Larve oder im entwickelten Zustande) hervorgerufenen äusseren Veränderungen der Blätter täuschend ähnlich den durch Rauch hervorgerufenen Wirkungen. Aeusserste Vorsicht und Umsicht ist bei diesen Prüfungen also geboten.

Diese auf das äussere Blatt sich erstreckenden wichtigen Prüfungen werden ergänzt durch die ebenso wichtige Schwefelsäurebestimmung in der Asche der Blätter. Je mehr schweflige Säure der Rauch enthält, desto mehr Schwefelsäure wird sich in der Asche der Blätter und Nadeln finden, was sich durch Vergleichung mit dem ebenfalls zu ermittelnden Schwefelsäuregehalte ganz gesunder Blätter derselben Baumart aus derselben Gegend ergibt.

Man sammelt von einer bestimmten, in der betreffenden Gegend häufig vorkommenden Baumart etwa 200 g Blätter in unmittelbarer Nähe der Fabrik und eine gleiche Menge in Entfernungen von etwa 5, 15 und 25 Minuten. Man hat hierbei zu beachten, welche Richtung der Rauch gewöhnlich nimmt und hat möglichst in dieser Windrichtung liegende Bäume auszuwählen. Auch hat man nicht zu vergessen, dass von hohen Schornsteinen der Rauch oft 10 Minuten weit weggeführt werden kann, ehe er sich vollständig zu Boden senkt. Man findet alsdann in nächster Nähe der Fabrik oft nicht mehr Schwefelsäuregehalt in den Blättern als 10 Minuten davon entfernt.

Das Einfachste ist, die gesammelten Blätter in einer Reihe von Porzellanschalen im Dampftrockenschrank einen Tag zu trocknen, bis sie braun und mürbe geworden sind und alsdann ein Blatt nach dem andern in einzelnen Stücken in die glühenden Platintiegel zu werfen. Hat man etwa 1 g Asche auf diese Weise erhalten, so löst man eine abgewogene Menge der gepulverten Asche (möglichst wenig unter 1 g) in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure in bekannter Weise durch Eindampfen zur Trockene etc. ab und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

Man kann auch in 10 g der frischen Blätter durch Trocknen und Zurückwägen die Trockensubstanz und in letzterer die Aschenprocente ermitteln, so dass man im Stande ist, die gefundenen Procente SO_3 nicht nur auf Aschenprocente, sondern auch auf Procente vom Gewicht der trocknen oder feuchten Blätter zu berechnen.

Will man einem Schwefelverlust ganz sicher vorbeugen, was nur bei genaueren Versuchen nöthig ist, so durchtränkt man 30 g gepulverte und fein gemahlene, im Trockenschrank zuvor getrocknete Blätter mit einer Lösung von 1—3 g kohlenurem Natron und dampft in einer Platinschale zur Trockene ein. Der getrocknete Rückstand wird verkohlt, mit Wasser extrahirt und die Kohle völlig verbrannt.

Man vereinigt dann die Asche mit dem Extract, dampft wieder ab, scheidet die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrate die Schwefelsäure. Man darf nicht mehr kohlen-saures Natron als angegeben nehmen, weil sonst die Einäscherung mangelhaft ist und sehr in die Länge gezogen wird.

Aus dem Vorhergehenden wird sich die Schwierigkeit einer sicheren Entscheidung der so häufig vorliegenden Frage, ob eine constatirte Beschädigung der Vegetation einer benachbarten Fabrik oder anderen Ursachen oder beiden Factoren zugleich zuzuschreiben ist, ergeben haben.

In den letzten Jahren hat Hamburger¹⁾ die Schwierigkeit derartiger Untersuchungen von Neuem betont und auch Prevost²⁾ hat dazu Beiträge geliefert. Letzterer Forscher fand in von schwefeliger Säure stark beschädigten Blättern weniger Schwefelsäure als in anscheinend gesunden, was er dadurch erklärt, dass die kranken Blätter durch einen kurz vor der Einsammlung stattgefundenen starken Regen ausgelaugt wurden und dass die anscheinend gesunden Blätter bereits stark gelitten hatten.

Die gleiche Beobachtung hat auch Just (l. c.) gemacht, welcher empfiehlt, von angegriffenen Blättern neben der Schwefelsäurebestimmung der Gesammtheit der Blätter auch getrennte Bestimmungen der kranken und der grünen Theile vorzunehmen.

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1884, 202.

²⁾ Landw. Vers.-Stat. 35, 25.

Technische Gasanalyse ¹⁾.

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines.

Ueber die bei der technischen Gasanalyse angewendeten wichtigen allgemein gebräuchlichen Apparate und ihre Handhabung wurde bereits S. 49—100 ausführlich berichtet. Eine Reihe anderer Apparate findet sich bei Besprechung der chemischen Grossindustrie, der Leuchtgasfabrikation u. s. w. beschrieben. Endlich enthält der separat erscheinende, in Vorbereitung begriffene dritte Band dieses Werkes eine weitere Zusammenstellung von für die technische Gasanalyse von grösserer Bedeutung gewordenen Apparaten, und ist im vorliegenden Abschnitte mehrfach in dieser Beziehung hierauf verwiesen worden.

1. **Die Probenahme.** Fischer²⁾ warnt dringend vor Anwendung nicht gekühlter Metallröhren, da sie aus Sauerstoff haltigen Gasen diesen schon bei niederen Temperaturen theilweise aufnehmen, an reducirende Gase aber wieder abgeben. Ihm selbst ist es vorgekommen, dass Generatorgase, durch ein höchstens schwach rothwarm gewordenes Eisenrohr angesaugt, 26 Proc. Kohlensäure, durch Glasrohr angesaugt aber nur 1,5 Proc. Kohlensäure enthielten³⁾. Für Temperaturen unter 600—700⁰ nehme man daher Glasrohre, für höhere Hitzgrade aber Porzellanrohre (Königl. Porzellanmanufactur in Berlin), welche in die Wandung des betreffenden Gasbehälters eingelassen werden, worauf man die Fugen dicht mit Lehm u. dgl. verstreicht. Die Porzellansaugrohre

¹⁾ Literatur: Bunsen, „Gasometrische Methoden“, 2. Aufl.; Hempel, „Gasanalytische Methoden“, 2. Aufl.; Winkler, „Technische Gasanalyse“, 2. Aufl.; Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe“, 2. Aufl.; Drehschmidt's Abhandlung „Gasanalyse“ in Muspratt's techn. Chemie, 4. Aufl., S. 1009—1180; Leybold's „Beiträge zur techn. Gasanalyse mittelst der Bunte'schen Bürette“. (J. Gasbel. 1890, 239, 257, 277 u. 299).

²⁾ „Chem. Technologie der Brennstoffe“ 1880, 221.

³⁾ Vgl. Dingl. 1879, 232, 528.

müssen vor dem Gebrauche zur Vermeidung des Springens gut angewärmt werden. Unglasirte Thonrohre sind als nicht gasdicht zu verwerfen.

Die Porzellanrohre müssen mindestens 30—50 cm aus der Wand des Ofens oder Kanals hervorragen, damit das abgesaugte Gas zur weiteren Verwendung genügend abgekühlt wird. Um eine bequeme Verbindung des Porzellanrohres mit den nachfolgenden Apparaten zu ermöglichen, wird in dasselbe mittelst eines durchbohrten Gummipfropfens ein dünnes Glasrohr eingesetzt. Die sichere Befestigung des letzteren kann auch nach Drehschmidt¹⁾ in der Weise geschehen, dass man dasselbe durch einen in das Porzellanrohr lose passenden Korkstopfen hindurchschiebt, den Kork und das hindurchgeschobene Stück des Glasrohres mit Gypsbrei bestreicht und dann so weit in das Porzellanrohr hineindrückt, dass vorne noch ein leerer Raum bleibt; dieser wird mit dem dickflüssigen Brei eines schnell und dicht erhärtenden Kittes ausgefüllt, welcher aus gleichen Theilen Bleiglätte und Mennige, gemischt mit Glycerin, besteht.

Im Allgemeinen wird man also, nachdem man in Ofenmauern mittelst eines Hammers u. dgl., in metallene Rohrleitungen mittelst geeigneten Bohrers vorsichtig eine Oeffnung angebracht hat, in letztere das gläserne, porzellanene (oder eiserne) Saugrohr einführen und dasselbe mittelst Mennige- oder Thon-Chamotte-Kittes gasdicht festkitten. Oft auch bringt man in die hergestellte Oeffnung metallener Rohrleitungen statt eines gläsernen oder porzellanenen Saugrohres ein metallenes (zweckmässig messingenes) Hahnstück, welches man mit Mennigekitt gasdicht einkittet. An dieses Hahnstück schliesst direct ein zur Gasbürette führender Gummischlauch. Man hat bei Anwendung solcher Hähne auch auf die bequemste Weise durch einfache Drehung des Hahnschlüssels einen Abschluss erzielt, falls man die Gasanalyse zu unterbrechen wünscht.

Von grösster Wichtigkeit ist oft der bestimmte Ort der Probenahme. Als Beispiel sei hier nur an die Rauchgasanalysen der Dampfkesselfeuerungen erinnert. Die Rauchgase müssen einerseits an einer Stelle entnommen und auf ihre Temperatur geprüft werden, an welcher sie in Folge von Abkühlung durch den Rauchkanal noch keine Wärme verloren haben, andererseits an einer Stelle, wo sie schon gut gemischt sind. Es ist daher nöthig, unter Zuhülfenahme einer genauen Zeichnung der Feuerungsanlage, den geeignetsten Punkt der Probenahme auszusuchen und besonders die Stellung des Kaminschiebers mit zu berücksichtigen²⁾.

1) „Gasanalyse“ in Muspratt's „techn. Chemie“, 4. Aufl., S. 1009.

2) Vgl. Binder, Chem. Z. 1888, No. 73.

Ebenso wichtig ist aber die Erlangung einer zuverlässigen Durchschnittsprobe des zu prüfenden Gases durch richtiges Einführen der Proberöhre in den betreffenden Gasstrom. Dies hat seine Schwierigkeiten, wenn das Gas eine strömende Bewegung hat und Aenderungen in der Zusammensetzung erleidet, wie z. B. in Rauchkanälen und Oefen. Nach Drehschmidt¹⁾ lässt der von Scheurer-Kestner²⁾ gemachte Vorschlag, den eingeführten Theil des am Ende geschlossenen Rohres quer durch den ganzen Gaskanal hindurchgehen zu lassen und dort der ganzen Länge nach mit einem engen Schlitze zu versehen, den beabsichtigten Zweck nicht erreichen, weil der Gasstrom in der Mitte die grösste Geschwindigkeit hat und dort die meisten Aenderungen erleidet, während der Schlitz der ganzen Länge nach gleichmässig, oder häufiger noch in den dem Aspirator zunächst liegenden Theilen stärker saugend wirkt. Man verfährt nach Drehschmidt am sichersten, wenn man ein einfaches, nicht geschlitztes Rohr bis in die Mitte des Gaskanals hineinragen lässt, einen starken Gasstrom absaugt und von diesem behufs Probenahme durch ein in die Gasleitung geschaltetes T-Rohr einen schwachen Nebenstrom abzweigt. (Vergl. auch die weiter unten beschriebene und abgebildete Hempel'sche Anordnung für Sammlung einer Durchschnittsprobe.)

Will man das Gas, bevor es in den Prüfungsapparat gelangt, abkühlen, so schaltet man — falls es die Natur des Gases erlaubt — eine Waschflasche an, im anderen Falle giebt man in den dem Apparate zugewendeten vorderen Theil des Saugrohres engmaschiges Drahtgewebe oder umgiebt das Rohr mit einem metallenen Wasserkühlmantel.

Zur Entfernung des die Hahnbohrungen der Gasbüretten leicht verstopfenden Flugstaubes schaltet man am einfachsten eine Baumwollenwatte, Glaswolle oder dgl. enthaltende „Waschflasche“ ein. Gewisse in der Technik häufiger gebrauchte Apparate, wie z. B. der Orsat-Lunge'sche, enthalten zur Absorption von Flugasche und Russ ein (zum Schutze gegen Zerschlagen) in einer Holzfassung befindliches, mit Glaswolle gefülltes U-Röhrchen, dessen Beschickung zeitweise zu erneuern ist. (Ueber die quantitative Bestimmung des Russes in Betriebsgasen siehe unter B.)

Das Ueberführen des Gases in den Apparat muss in einer auf Gasanalysen regelrecht eingerichteten Fabrik auf möglichst einfachste, sicherste und bequemste Weise bewerkstelligt werden können. Steht das Gas nicht unter Druck (wie z. B. die Saturationsgase der Zucker- und Ammoniak-Sodafabriken), so kann man sich — namentlich bei

¹⁾ l. c. S. 1009.

²⁾ Dingl. 196, 28.

Gasen mit geringer Aspiration, wie z. B. Rauchgasen — zweckmässig der bekannten Saug- und Druckpumpen aus Kautschuk bedienen¹⁾. Bei stärkerer Aspiration benutzt man grosse Saugflaschen, wie eine solche Fig. 14, S. 54 in Thätigkeit gezeigt wurde, auch zweckmässig den Muencke'schen Doppelaspirator²⁾, oder man bedient sich einer Körting'schen Wasserstrahl-Luftpumpe u. dgl. oder endlich der in vielen Fabriken gebrauchten Vacuumpumpen, indem man eine an dem für die regelmässigen Gasanalysen dienenden Experimentirtisch endigende, dünne eiserne Leitungsröhre mit dem Vacuum verbindet. Ueberhaupt kann nicht genug empfohlen werden, eine feste, mit allem Zubehör, wie den verschiedenen Gasleitungsröhren, der Aspirationsröhre, Wasserstrahlpumpe oder sonstiger Aspiration, Wasserzu- und -abflussröhre u. dgl. m. versehene gasanalytische Station oder nach Bedarf deren mehrere in der Fabrik zu errichten, damit die Gasanalysen jederzeit und ohne irgend welche vorbereitende Operationen (wie namentlich das zeitraubende Herbeischaffen und Aufstellen der nöthigen Apparate und Utensilien, Anschliessen an die Leitungen oder gar erst Herstellung solcher) vorgenommen werden können.

Oft aber erlauben es die äusseren Umstände nicht, das Gas an Ort und Stelle auf seine Bestandtheile zu prüfen und handelt es sich dann um ein Sammeln und mehr oder weniger langes Aufbewahren der Gasproben in geeigneten gläsernen Sammelröhren³⁾.

Handelt es sich nur darum, das Gas an Ort und Stelle in einer solchen Sammelröhre zu sammeln, um dasselbe alsdann ohne langen Verzug im Laboratorium der Fabrik zu untersuchen, so kann man wie folgt verfahren⁴⁾: Man verwendet ein circa 30 cm langes Glasrohr von ungefähr 300 ccm Inhalt, dessen beide Enden in 4 bis 5 mm dicke capillare Röhren auslaufen. Ueber letztere wird ein stark wandiges Stück Kautschukschlauch theilweise herübergeschoben, welches durch Drahtligaturen befestigt und innen mit etwas Glycerin benetzt wird. Durch zwei passende Glasröhren, welche jedoch nicht bis zu den Enden der Capillarröhren in die Kautschukschläuche hineingeschoben werden, verbindet man das Sammelrohr mit dem Saugrohr und andererseits mit der Saugvorrichtung, nachdem man vorher über die beiden Kautschukverbindungen je einen Quetschhahn mit weitem Bügel

¹⁾ Wie solche den bekannten Apparaten von Orsat etc. beigegeben zu sein pflegen.

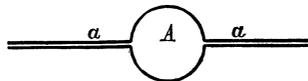
²⁾ Beschreibung und Abbildung siehe im 3. Bd. dieses Werkes.

³⁾ Man denke beispielsweise an die Gasproben, welche Bunsen von Island mitbrachte.

⁴⁾ Drehschmidt's „Gasanalyse“ in Muspratt's „Technischer Chemie“, 4. Aufl., S. 1016.

lose gesteckt hat. Sobald man genügend Gas durch die Sammelröhre durchgesaugt hat, zieht man zuerst über den Kautschukschlauch, welcher direct mit dem Aspirator in Verbindung steht, den Quetschhahn, sperrt dadurch ab und verfährt dann ebenso beim anderen Quetschhahn. Nach Entfernung der Verbindungsröhren drückt man das vor dem geschlossenen Quetschhahn liegende offene Stück des Kautschukschlauches mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand zusammen, um alle Luft daraus zu entfernen, und schiebt einen an beiden Enden rund geschmolzenen, passenden Glasstab hinein, und zwar bis dicht vor das Ende der Capillarröhren nach Entfernung der Quetschhähne. Will man aus einer solchen Sammelröhre später das Gas in einen Untersuchungsapparat überfüllen, so taucht man dieselbe in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder, öffnet das eintauchende Ansatzrohr unter Wasser, zieht hierauf aus dem anderen Ansatzrohr den Glasstab etwas zurück, klemmt das frei gewordene Stück Schlauch mit einem Quetschhahne fest zu, zieht den Glasstab ganz heraus und schiebt statt dessen ein Capillarrohr ein, welches mit dem zu gebrauchenden Appa-

Fig. 78.



rate in Verbindung steht. Durch das eintretende Wasser wird nach Öffnung des Quetschhahnes das Gas nach dem Apparate gedrückt.

Besser ist es immerhin, statt des Kautschukverschlusses Sammelröhren mit angeschmolzenen Glashähnen zu verwenden.

Handelt es sich aber um irgendwie längere Zeit vor ihrer Untersuchung aufzubewahrende Gasproben, so ist ein Einschmelzen derselben in den Sammelröhren unerlässlich. Man saugt nach Fischer¹⁾ das Gas mit Hülfe des kleinen Kautschuksaugers, welcher beispielsweise dem weiter unten beschriebenen Orsat-Fischer'schen Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure und des Sauerstoffes in Rauchgasen etc. immer beigegeben wird, das Gas durch die 80—100 ccm fassende Kugel *A* (Fig. 78), bis die Luft sicher verdrängt ist, und schmilzt dann beide Röhrenansätze bei *a* ab.

Um dieses Abschmelzen auch im Freien ausführen zu können, verwendet Fischer (l. c.) eine kleine Oellampe (Fig. 79 und 80 in $\frac{1}{2}$ natürl. Gr.) mit entsprechendem Dochthalter *d*. Der mit sog. Bajonnet-

¹⁾ Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe“, S. 271 u. Z. angew. Ch. 1890, 593.

schluss darauf zu befestigende Blechaufsatz *B* ist unten mit Luftlöchern *c*, oben mit einer grösseren Oeffnung und seitlich mit einem runden Ausschnitt *e* versehen, aus welchem die durch die Löthrohrspitze *n* (mit angesetztem Kautschukschlauch und Mundstück) hervorgebrachte Löthrohrflamme austritt.

Bei der Untersuchung von Gasen aus Bessemerbirnen schützt Fischer¹⁾ das Porzellanrohr noch durch ein umhüllendes Eisenrohr. Er lässt die in die Birne eingeführte Mündung des ersteren etwa 5 cm aus dem stützenden Eisenrohr vorstehen, verbindet beide Rohre mit einem Wulst von Chamottemasse, und vorher das Porzellanrohr am anderen Ende mittelst Thon und Wasserglas mit einem Glasrohr, welches so lang ist, dass es mit seinem Ende gerade zum Eisenrohr noch herausragt und dort mittelst Gummischlauches mit einer Anzahl der soeben erwähnten Sammelkugeln verbunden ist, worauf schliesslich der Gummiinspirator oder die sonstige Saugvorrichtung folgt. Das Rohr

Fig. 79.

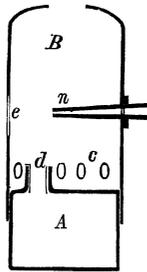
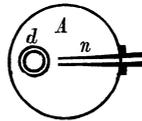


Fig. 80.



wird nun wagerecht so auf die Mündung der Bessemerbirne gelegt, dass die Mündung des Porzellanrohres mitten im Gasstrom ist. Alsdann saugt man mittelst des Gummiinspirators das Gas an und schmilzt von zwei zu zwei Minuten eine Kugel ab.

In vielen Fabriken pflegt man statt während eines Tages öfters wiederholter Gasanalysen eine grössere Durchschnittsprobe der betreffenden Gase zu sammeln, indem man letztere in cylinderförmige, mit Wasser gefüllte Gefässe von einigen bis einigen hundert Litern Inhalt durch genau geregelten Abfluss des Wassers aspirirt und nach Ablauf je eines Tages durch Zufluss von Wasser aus diesem Sammelapparat in die Bunte'sche Bürette oder den sonstigen gasanalytischen Apparat hinübertreibt. Wir sind keine Freunde derartiger Durchschnittsproben. Denn erstlich können sie niemals den Werth der die Schwankungen der Zusammensetzung der Gase markirenden, täglich

¹⁾ „Chem. Technologie der Brennstoffe“, 1. Aufl., S. 222.

öfters wiederholten Einzelbestimmungen beanspruchen, zweitens sind sie auch keine ganz exacten, die mittlere Zusammensetzung des Gases an dem bestimmten Tage repräsentirenden Durchschnittsproben, weil es überhaupt sehr schwer ist, einem mit Gas erfüllten Raume innerhalb mehrerer Stunden gleichmässig ein Gas von der durchschnittlichen Zusammensetzung des Raumes zu entnehmen und weil die Diffusion der in dem cylindrischen Sammelgefäss angesammelten Gasschichten von wechselnder Zusammensetzung — namentlich gegen das Ende des Ausgleiches — nicht so rasch und vollständig vor sich geht, dass man nicht bei Entnahme der Gasprobe aus verschiedenen Höhen des Sammelcylinders zuweilen bemerkbare Differenzen im Gasgehalte constatiren könnte.

Auch Fischer¹⁾ hat sich wiederholt auf das Entschiedenste gegen diese Durchschnittsproben als durchaus unzureichend ausgesprochen. Ebensovienig, wie es einer Fabrik etwas nutzen kann, beispielsweise von einem von ihr täglich an viele Clienten in Dutzenden von Einzelsendungen verkauften fertigen festen Producte den „Durchschnittsgehalt des Tages“ zu wissen, wie sie vielmehr unbedingt den Durchschnittsgehalt jeder einzelnen Sendung dieses Tages kennen muss, ebensovienig kann auch dem Betriebe die Analyse einer derartigen Tages-Durchschnittsprobe eines Betriebsgases etwas nützen. Es handelt sich vielmehr in der modernen Industrie unbedingt darum, unausgesetzt durch Gasanalysen den Betrieb zu controliren. Nur da, wo es sich um die Feststellung der täglichen, in Betriebsgasen stattfindenden Verluste eines besonders werthvollen oder (für die Vegetation) besonders schädlichen, aber in diesen Gasen nur in minimalen und deshalb durch Augenblicks-Analysen nicht genau zu bestimmenden Gases etc. handelt, ist es üblich und auch geboten, durch 12- oder 24 stündige dauernde Aspiration dieses Gases durch einen continuirlich wirkenden Saugapparat dasselbe zur Absorption zu bringen und auf diese Weise den täglichen Durchschnittsgehalt der Betriebsgase an dem betr. Bestandtheile festzustellen.

Zur Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe von in ihrer Zusammensetzung fortwährend wechselnden Gasen bedient man sich nach Hempel²⁾ zweckmässig folgenden leichtverständlichen Apparates (Fig. 81). Der Flaschenaspirator *A* kann selbstverständlich ebenso gut durch eine Wasserluftpumpe oder eines der sonstigen oben genannten Aspirationsmittel ersetzt werden. Das nach unten gehende Ende *c* des Dreiwegrohres *B* enthält etwas Watte oder Glaswolle zum Abhalten

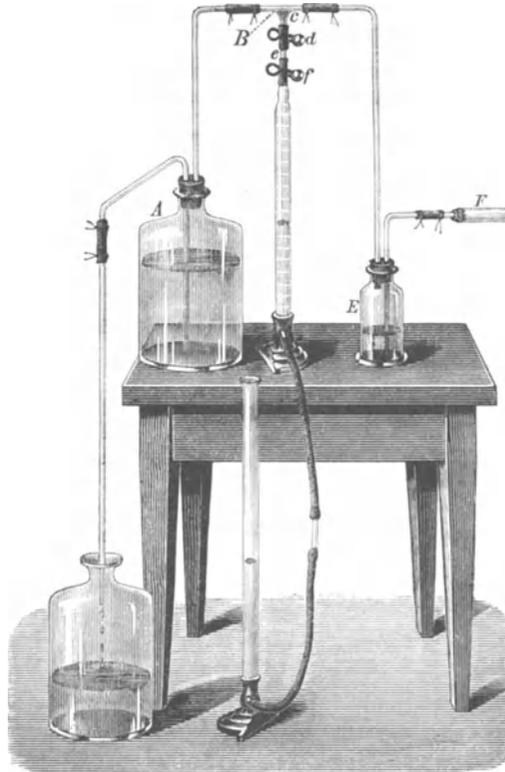
1) z. B. Z. angew. Ch. 1890, 593 u. 1891, 619.

2) Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880, 34.

des Flugstaubes. Die Wasch- resp. Absorptionsvorrichtung *E* wird nur dann angewendet, wenn gewisse Bestandtheile des Gases nicht mit volumetrisch bestimmt werden sollen.

Um nun mit diesem Apparate Mittelproben zu entnehmen, klemmt man den langen dünnen Gummischlauch des Messrohres der Hempel'schen Bürette (vgl. S. 86 dieses Bandes) so mit einem Quetschhahn ab, dass aus demselben nach dem Oeffnen der Quetschhähne *d* und *f*

Fig. 81.



nur tropfenweise Wasser abfließen kann. Es wird dann die Gasprobe gleichmässig aus einem grösseren Gasvolum, welches der Aspirator durch das Dreiwegstück saugt, herausgenommen.

2. Die Reduction von Druck und Temperatur. Lunge's Gasvolumeter¹⁾, ein chemisches „Ei des Columbus“, hat glücklicherweise

¹⁾ S. 92 dieses Bandes. Vgl. auch ausser der dort angegebenen Literatur noch: Lunge, „Ueber die Herstellung von Gasreductionsröhren im fertigen Zustande“ (hat sich nicht besonders bewährt! D. Herausg.) (Z. angew. Ch. 1890, 227);

alle Berechnungen auf 0 und 760 mm überflüssig gemacht für die stets wachsende Zahl derjenigen Chemiker und chemischen Fabriken, welche diesen ebenso einfachen als ingeniösen Apparat anwenden. Die Benutzung des Gasvolumeters zur Bestimmung von Dampfdichten nach Victor Meyer's Verfahren, welche Lunge und Neuberg in der in der Fussnote bereits erwähnten Abhandlung (Ber. 1891, 729) gelehrt haben, ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

Ebendasselbst finden sich auch Beschreibung und Abbildung einiger anderer Apparate zur Vermeidung der Berechnung auf Normaldruck und Normaltemperatur, wie des bekannten Winkler'schen Reducionsapparates¹⁾, der von Temperatur und Druck unabhängigen Hempel'schen Gasbürette²⁾, des Pettersson'schen Apparates³⁾ und der Drehschmidt'schen Bürette⁴⁾.

3. Messung von Zug und hoher Temperatur. a) Die Zugmessung erfolgt mittelst Fletcher's Anemometer⁵⁾ oder mittelst des Langen-Lux'schen einschenkigen Druckmessers. Fig. 82 zeigt ersteres in der von Lunge⁶⁾ vereinfachten Gestalt⁷⁾. Vermittelst eines

Rey, „Vorschlag zur Füllung des Lunge'schen Gasreductionsinstrumentes“ (Z. angew. Ch. 1890, 229); Lunge, „Ueber die zweckmässigste Form des Gasvolumeters“ (Z. angew. Ch. 1891, 410). In letzterer, für alle Besitzer, resp. Reflectanten des Gasvolumeters sehr beachtenswerthen kleinen Abhandlung macht Lunge Mittheilungen über die verschiedenen zweckmässigen Formen des Gasvolumeters und über die zahlreichen Anwendungsarten desselben. Wenn ein Laboratorium für allgemeine Zwecke zwei Gasvolumeter anschaffen will, so rath Lunge zu einem 150 ccm-Kugelrohr mit feuchtem Reducionsrohr und einem 50 ccm-Cylinderrohr mit trockenem Reducionsrohr, welche für fast alle vorkommenden Fälle ausreichen. Eine Dynamitfabrik dagegen wird in beiden Fällen trockene Reducionsrohre anwenden (da ja die Gase bei der Analyse von Salpetersäure- und Salpetrigsäure-Verbindungen trocken entweichen). Eine Cementfabrik oder Eisenhütte braucht überhaupt immer nur das 150 ccm-Rohr mit feuchtem Reducionsrohr. Besondere Formen von Gasmessröhren des Gasvolumeters sind zweckmässig für die Stickstoffbestimmung bei Elementaranalysen (Ber. 1890, 446) und die Dampfdichtebestimmung (Ber. 1891, 729), wobei auch die Eintheilung besser nicht in ccm, sondern gleich in mg gemacht ist. Hier sind jedenfalls feuchte Reducionsröhren am Platze.

Neuerdings wird das Gasvolumeter mit einem sehr praktischen Visirlineal geliefert.

¹⁾ Winkler's „Tech. Gasanalyse“, 1. Aufl., S. 26.

²⁾ Ber. 1887, 2340.

³⁾ Z. anal. Ch. 25, 467.

⁴⁾ Post, „Chem.-technische Analyse“, 2. Aufl., 2. Bd., 3. Lfg., S. 700.

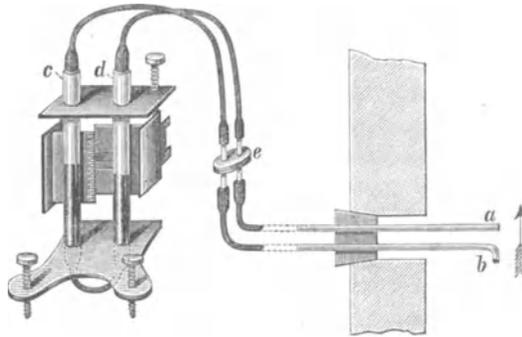
⁵⁾ Lunge's Handb. d. Sodaindustrie I, 310.

⁶⁾ Lunge's Taschenbuch 1883, 84.

⁷⁾ Zu beziehen vom Mechaniker J. F. Meyer in Zürich.

Korkes sind zwei Glas- oder Messingröhren *a* und *b* luftdicht in ein entsprechendes Loch des Kanales oder Schornsteines, in welchem man die Geschwindigkeit des Gasstromes messen will, eingeführt, so dass ihre Enden um ein geringes weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Kanales von dessen innerer Wandung abzustehen kommen. Das gerade endende Rohr *a* muss möglichst senkrecht zur Zugrichtung stehen; das Rohr *b* muss so stehen, dass der Zug in dessen gekrümmtes Ende gerade hineinbläst. Diese Röhren communiciren mittelst Kautschukschläuchen mit dem U-Rohre *c d*, welches halb mit Aether gefüllt ist. Der Luftstrom bewirkt in *a* eine Luftverdünnung durch Ansaugen, in *b* eine Verdichtung durch Hineinblasen; folglich steigt der Aether in *c* und sinkt in *d*. Die Niveau-Differenz der Aether-Säulen in *c* und *d* wird mittelst einer Millimeter-Scala und eines Nonius gemessen. Wenn

Fig. 82.



man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, kommt *a* in Communication mit *d* und *c* mit *b*; jetzt soll eine Niveau-Differenz in entgegengesetzter Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entstehen, was zur Controle der Beobachtung dient.

Die nebenstehenden Tabellen dienen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit aus den am Anemometer gemachten Ablesungen.

Die Anwendung des L angen-Lux'schen einschenkigen Druckmessers¹⁾ wurde bereits bei „Bleikammerbetrieb“ S. 248 und 249 dieses Bandes besprochen.

b) Die Messung hoher Temperaturen, welche im Fabrikbetriebe häufig nöthig wird und welche bei Analysen von Ofengasen als ergänzende Bestimmung wichtig ist, geschieht befriedigend genau mit dem allerdings theuren und in seiner Anwendung etwas unbe-

¹⁾ Vgl. Fr. Lux, „Ueber einschenkige Druckmesser“ (J. Gasbel. **34**, 288).

I. Tabelle zur Reduction der am Aether-Anemometer beobachteten Niveau-Differenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Die Spalte a enthält die beobachtete Niveau-Differenz in mm, b die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15° (reducirt aus der in Lunge's Soda-Industrie I., 316 ff. in englischem Maass gegebenen Tabelle).

a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
mm	m	mm	m	mm	m	mm	m	mm	m	mm	m
0·1	0·575	1·4	2·040	2·7	2·833	5·0	3·855	10·0	5·452	19·0	7·515
0·2	0·771	1·5	2·111	2·8	2·885	5·2	3·931	10·5	5·586	20·0	7·710
0·3	0·944	1·6	2·181	2·9	2·935	5·4	4·006	11·0	5·718	21	7·900
0·4	1·090	1·7	2·248	3·0	2·986	5·6	4·080	11·5	5·846	22	8·086
0·5	1·205	1·8	2·313	3·2	3·077	5·8	4·152	12·0	5·972	23	8·268
0·6	1·341	1·9	2·376	3·4	3·179	6·0	4·223	12·5	6·095	24	8·446
0·7	1·442	2·0	2·438	3·6	3·271	6·5	4·395	13·0	6·216	25	8·620
0·8	1·560	2·1	2·498	3·8	3·361	7·0	4·561	13·5	6·334	30	9·443
0·9	1·636	2·2	2·557	4·0	3·448	7·5	4·721	14·0	6·450	35	10·199
1·0	1·724	2·3	2·615	4·2	3·569	8·0	4·876	15·0	6·677	40	10·903
1·1	1·808	2·4	2·671	4·4	3·616	8·5	5·026	16·0	6·896	45	11·565
1·2	1·889	2·5	2·726	4·6	3·698	9·0	5·172	17·0	7·108	50	12·190
1·3	1·966	2·6	2·779	4·8	3·777	9·5	5·314	18·0	7·314		

II. Tabelle zur Correctur der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

In der Spalte a ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b der Tabelle I. gefundene Zahl multipliciren muss, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstroms zu ermitteln.

a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
t° C.											
-10	1·046	18	0·995	42	0·956	66	0·922	140	0·835	260	0·735
- 5	1·036	20	0·991	44	0·953	68	0·919	150	0·825	270	0·728
0	1·027	22	0·988	46	0·950	70	0·916	160	0·815	280	0·721
2	1·023	24	0·985	48	0·947	75	0·912	170	0·806	290	0·715
4	1·020	26	0·981	50	0·944	80	0·903	180	0·797	300	0·709
6	1·016	28	0·978	52	0·941	85	0·899	190	0·788	320	0·697
8	1·012	30	0·975	54	0·938	90	0·890	200	0·780	340	0·685
10	1·009	32	0·972	56	0·935	95	0·884	210	0·772	360	0·676
12	1·005	34	0·968	58	0·933	100	0·878	220	0·764	400	0·654
14	1·003	36	0·965	60	0·930	110	0·867	230	0·756	450	0·631
15	1·000	38	0·962	62	0·927	120	0·856	240	0·749	500	0·603
16	0·998	40	0·959	64	0·924	130	0·845	250	0·742		

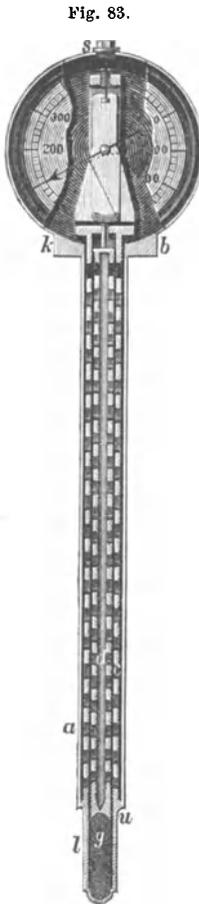
quemen und deshalb in der Praxis wenig benutzten elektrischen Widerstandspyrometer von Siemens¹⁾.

Sehr bequem in seiner Handhabung und in der Technik häufiger angewandt ist Weinhold's Calorimeter²⁾ zur Bestimmung höherer

¹⁾ Proceedings of the Royal Society, 1871 No. 128; Dingl. **201**, 41; **209**, 419; **217**, 291 u. **221**, 468. Der von Siemens Brothers, London zu beziehende Apparat kostet 450, mit Platinschutzrohr 550 M.

²⁾ Post, „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 1. Lfg., S. 70.

Temperaturen (die dazu gehörigen Tabellen gehen von 300 bis 1200° C.). Es findet sich, gleichwie Fischer's Calorimeter¹⁾, die Prinsep'schen Legirungen²⁾ und das eben erwähnte Siemens'sche Widerstandspyrometer im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.



Weitaus am meisten in der Praxis wird das Graphitpyrometer von Steinle und Hartung³⁾ benutzt, welches für Messung mittelhoher Temperaturen, wozu die Quecksilberthermometer nicht mehr ausreichen, besonders geeignet ist. Fig. 83 zeigt eine Form dieses Pyrometers, das je nach den speciellen Anforderungen, welche die Verwendung desselben bedingt, in verschiedener Gestalt ausgeführt wird. Das Schutzrohr *a* trägt mittelst des Ansatzes *k* die Büchse *b*, welche das Zeigerwerk umschliesst und die Scala enthält. Concentrisch im Schutzrohre *a* liegen die siebartig durchlöchernten Röhren *c* und *d*, von welchen die erstere unten mit *a* fest verbunden ist und einen undurchlöchernten Fortsatz trägt, oben aber in dem Ansatz *k* derartig geführt ist, dass ohne Schlottern, aber auch ohne Klemmung eine geringe, gegenseitige Verschiebung der oberen Enden von *a* und *c* stattfinden kann; diese Beweglichkeit ist nöthig, weil beim Gebrauche des Instrumentes diese beiden Röhren verschiedene Temperatur annehmen und sich dësshalb verschieden stark ausdehnen. Der untere, undurchlöchernte Fortsatz *l* des Rohres *c* enthält den Graphitstab *g*, auf welchen sich das innerste Rohr *d* stützt. Bei einer Erwärmung des unteren Theiles dehnt sich *l* merklich aus, während der Graphitstab keine erhebliche Längenausdehnung zeigt; dementsprechend sinkt die Röhre *d* gegen *c* ein wenig abwärts. Auf dem oberen Ende von *d* liegt der kurze Arm eines Winkelhebels, dessen Drehpunkt, wie das ganze übrige Zeigerwerk, auf einer mit dem Rohre *c* fest verbundenen Platte angebracht ist. Durch eine feine Nickelkette wird die Bewe-

¹⁾ Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe“ 1880, 159 u. 401; Fischer's Jahresber. 1885, 1208.

²⁾ Mittelst dieser Gold-Silber- und Gold-Platin-Legirungen, deren Schmelzpunkte (siehe 3. Bd.) man beobachtet, kann man Temperaturen zwischen rund 950 und 1750 auf etwa 20–30° genau ermitteln.

³⁾ Post's chem. techn. Analyse I, 42.

gung des längeren Hebelarms auf die Achse des Zeigers übertragen; eine feine, mit dieser Achse verbundene Spiralfeder verhindert ein todtes Spiel des Zeigerwerkes. Die einander eng umschliessenden Röhren *c* und *d* nehmen immer sehr nahe gleiche Temperaturen an, erleiden also gleiche Ausdehnung und geben deshalb zu keiner Bewegung des Zeigerwerkes Anlass, nur die Ausdehnung des Stückes *l* gegenüber dem Graphitstab *g* bewirkt die Drehung des Zeigers; es braucht also nur der Theil *l* der Einwirkung der zu messenden Temperatur ausgesetzt zu werden. — Soll das Pyrometer in horizontaler Lage verwendet werden, so erhält das Zeigerwerk eine etwas andere Anordnung derart, dass die Achse des Zeigers in die Verlängerung des Röhrenstücks zu liegen kommt und die Dose mit der Scala wieder vertical steht.

Die Indexscheibe des Graphitthermometers ist bis auf 1200° graduirt. Ziemlich genau giebt es die Temperatur bis etwa 450° an¹⁾. Man hat es vor rascher Abkühlung zu hüten, weil es sonst ganz erhebliche Fehler zeigt, die aber nach einigen Stunden zum Theil wieder verschwinden. Ist das Instrument unrichtig geworden, so lässt es sich wieder justiren mit Hülfe eines beigegebenen Schlüssels, dessen eines Ende einen Schraubenzieher bildet, während das andere die Form eines Uhrschlüssels hat. Mittelst dieses Schraubenzieherendes löst man eine Verschlusschraube *s* (Fig. 83), steckt das andere Ende in die dadurch freigewordene Oeffnung und führt durch Drehung den Zeiger in die richtige, der herrschenden Temperatur entsprechende Stellung zurück. Die Verfertiger empfehlen, die Justirung vorzunehmen, während sich der empfindliche Theil des Instrumentes in lebhaft siedendem Wasser befindet; der Zeiger muss dabei natürlich auf 100° gestellt werden.

Ueber alle sonstigen Mittel zur Messung höherer Temperaturen berichtet Fischer in seiner „Chemischen Technologie der Brennstoffe“. (Vgl. auch den Abschnitt „Thonwaaren“ von Prof. Seger in diesem Bande der „Untersuchungs-Methoden“.)

4. Neue analytische und praktische Erfahrungen. Ueber die Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin etc.) durch Absorption mittelst absoluten Alkohols, wodurch eine Trennung dieser für die Leuchtkraft des Leuchtgases bekanntlich sehr wichtigen Bestandtheile von den eigentlich gasförmigen anderen Bestandtheilen der „schweren Kohlenwasserstoffe“ erzielt wird, haben Hempel²⁾ und Dennis berichtet. (Näheres im Abschnitte „Leuchtgas.“)

¹⁾ Fischer, Dingl. **230**, 321.

²⁾ Ber. **1891**, 1162.

Man ist sich in letzter Zeit immer mehr darüber klar geworden, dass die Kupferchlorür-Lösung — einen so äusserst scharfen qualitativen Nachweis des Kohlenoxydes (siehe im Abschnitte „Luft“) sie auch in Verbindung mit Palladiumlösung gestattet — keineswegs das Ideal eines quantitativen Absorptionsmittels ist. Von der mehrfach constatirten Beobachtung ausgehend, dass bei Absorption des Kohlenoxydes statt einer Verminderung eine ganz bedeutende Vermehrung¹⁾ des Gasvolumens eintritt, hat Hempel²⁾ nachgewiesen, dass Kupferchlorür Aethylen absorbiert. Verwendet man eine solche bereits mehrfach zur Prüfung von schwere Kohlenwasserstoffe in nennenswertheren Mengen enthaltenden Gasen gebrauchte Kupferlösung zur Absorption von Kohlenoxyd, so kann eine gewisse Quantität von Aethylen wieder freigemacht werden. Man muss also bei allen Gasen, die mehr als Spuren von schweren Kohlenwasserstoffen enthalten, dieselben erst auf bekannte Weise entfernen, ehe man die Bestimmung des Kohlenoxydes vornimmt.

Diese öfters eintretende Volumenvermehrung ist u. A. auch von Markel, Drehschmidt und Leybold beobachtet worden. Nach letzterem hat man sich sorgfältig davor zu hüten, die Kupferchlorürlösung an offener Luft stehen zu lassen, da sie unter diesen Umständen Sauerstoff absorbiert und diesen bei der Kohlenoxydbestimmung gegen das absorbierte Kohlenoxyd wieder entbindet. Der hierdurch verursachte Minderbetrag kann bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenoxyd betragen, d. h. man wird in sehr vielen Fällen auf diese Weise gar kein Kohlenoxyd oder selbst eine kleine Volumenvermehrung finden. Der Fehler beschränkt sich nicht allein auf die Kohlenoxydbestimmung, sondern macht sich auch bei der Wasserstoffbestimmung des Gasrestes in sehr fühlbarer Weise geltend. Man fülle deshalb zu allen genauen Analysen (von Leuchtgas u. s. w.) die Kupferchlorürlösung heiss in kleine Fläschchen, welche etwas Kupferblech enthalten, bewahre die Flüssigkeit stets wohlverschlossen auf und bedecke das Glasgefäss, aus welchem die Kupferlösung in die Bunte'sche Bürette zur Absorption des

¹⁾ Selbstverständlich ist hierunter nicht die öfters bei Anwendung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in Folge Bildung von gasförmigem Ammoniak auftretende Volumenvermehrung zu verstehen. Man hat ja — auch bei den gewöhnlichen technischen Betriebsanalysen — deshalb stets vor der Ableitung des gefundenen Kohlenoxydes die Absorptionsflüssigkeit durch Wasser zu ersetzen, was bei gewöhnlichen CO₂- und O-Bestimmungen nicht unbedingt nöthig ist. Ebenso versteht sich, dass man sich überzeugen muss, dass die Bürette absolut dicht schliesst.

²⁾ Ber. 1887, 2344. Vergl. auch das auf S. 57 dieses Bandes hierüber Gesagte.

Kohlenoxydes aufsteigen soll, sofort mit einer dicht schliessenden Glasplatte, auch wenn es sich nur um 1—2 Minuten langes unbenutztes Stehen der Flüssigkeit handelt.

Winkler¹⁾ giebt in Anbetracht dieser Uebelstände dem Bedauern Ausdruck, dass wir keine organische Substanz kennen, welche die Fällbarkeit der Kupferchlorürlösung durch Kalihydrat verhindert, sonst hätten wir ein vortreffliches Absorptionsmittel für Kohlenoxyd, welches letzteres sofort in kohlen-saures Salz verwandeln und also eine wirkliche dauernde Bindung des genannten Gases ermöglichen würde²⁾.

Winkler (l. c.) und mit ihm sehr viele andere Chemiker³⁾ ziehen die ammoniakalische Kupferchlorürlösung der salzsauren vor. Winkler empfiehlt, für genaue Bestimmungen von Kohlenoxyd zwei Absorptionspipetten anzuwenden, von welchen die zweite möglichst frische Füllung enthält, und sodann noch das Gas vor der Ableseung in einer besonderen, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Absorptionspipette von Ammoniak zu befreien.

Bei der Bereitung der gebräuchlichen Absorptionsflüssigkeiten für die technische Gasanalyse pflegt zwar eine gewisse Willkür zu herrschen, indem man sich nicht ganz strenge an bestimmte Gewichtsvorschriften hält. Immerhin dient aber die Kenntniss solcher einigermassen zur Richtschnur und geben wir deshalb hier die Vorschrift von Leybold⁴⁾.

Reagentien zur Gasanalyse. Natronlauge 1:3. Alkalische Pyrogallollösung, stets frisch gemischt⁵⁾ aus 3 Vol. Natronlauge 1:3 und 1 Vol. Pyrogallussäure 1:5. Concentrirte Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure. Gesättigtes Bromwasser (Schütteln von destillirtem Wasser mit Brom) für schwere Kohlenwasserstoffe.

Hier möge schliesslich eine beachtenswerthe Notiz von Jurisch⁶⁾ über die Berechnung des Ausnutzungsgrades der Gase Platz

1) Z. anal. Ch. 1889, 269.

2) Versetzt man nach Winkler (l. c.) salzsaure Kupferchlorürlösung, die Kohlenoxyd absorhirt enthält, mit Kalilösung, so scheidet sich Kupferoxydul ab, welches aber fast augenblicklich sich in fein vertheiltes schwarzes Kupfer unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumcarbonat verwandelt.

3) Leybold giebt in seinen trefflichen, auf S. 781 citirten „Beiträgen zur technischen Gasanalyse“ der salzsauren Kupferchlorürlösung den Vorzug.

4) J. Gasbel. 1890, 257.

5) Jedenfalls aber stets möglichst unter Luftabschluss gehalten und bei den im Betriebe regelmässig Tag für Tag stattfindenden Prüfungen hinlänglich oft erneuert. Man überzeugt sich durch eine zeitweise angestellte Sauerstoffbestimmung der Luft von der relativen Frische und Wirksamkeit der Lösung.

6) Chem. Ind. 1890, 46.

finden. Beträgt der Gehalt eines zur Hervorbringung einer chemischen Reaction zu benutzenden Gases (z. B. Kalkofengase) an wirksamen Bestandtheilen (Kohlensäure) vor Eintritt in den Process V Vol. Proc. und nach Austritt aus dem Process v Vol.-Proc., so wird in Fabriken vielfach der Ausnutzungsgrad des wirksamen Gases aus der Proportion

$$V : V - v = 100 : n$$

$$n = \frac{100 (V - v)}{V}$$

bestimmt. Diese Berechnung ist indessen falsch, denn v bezieht sich auf ein anderes Volumen als V , da ja durch die Absorption eines Theiles des wirksamen Gases eine Volumenreduction stattgefunden hat. Es ergibt sich vielmehr der Ausnutzungsgrad y des wirksamen Gases in Proc. der angewendeten Menge aus den Proportionen:

$$V : \frac{100 (V - v)}{100 - v} = 100 : y$$

$$y = 100 \frac{100 (V - v)}{(100 - v) V}$$

Je „reicher“ das betr. Gas, je grösser also die bei dem betr. Prozesse stattfindende Volumenreduction desselben ist, desto grösser ist selbstverständlich der durch die obige falsche Berechnung des Ausnutzungsgrades begangene Fehler.

5. Die Bestimmung von Feuchtigkeit und Russ in Betriebsgasen¹⁾. a) Der Wassergehalt verschiedener Verbrennungsgase (Ziegel-, Potasche-, Hochöfen) ist nach Fischer (l. c.) oft so gross, dass sich ein Theil desselben schon in dem Ansaugrohr verdichtet, so dass eine genaue Bestimmung hier kaum durchführbar ist. Die Brennstoffe enthalten meist so viel Wasser, dass die directe Bestimmung des in den Gasen enthaltenen weniger Werth hat. Ist sie aber erforderlich, so werden 40—50 l des Gases durch eine dünne Schicht Asbest, dann durch concentrirte Schwefelsäure angesaugt, aus deren Gewichtszunahme die Menge des Wasserdampfes sich ergibt. Empfehlenswerth hierfür ist der kleine Apparat von Reischauer (Abbildung l. c.), bei welchem die beiden senkrechten, mit Bimssteinstückchen gefüllten Schenkel unten durch eine in der Richtung des Gasstromes schräg ansteigende Kugel verbunden sind, so dass es leicht ist, die Bimssteinstückchen durch Neigen des Apparates mit der in der Kugel befindlichen Schwefelsäure zu benetzen. Der ganze Apparat steckt in einem hölzernen Halter.

¹⁾ Vergl. Fischer, „Chemische Technologie der Brennstoffe“, 1. Aufl., S. 222 u. 223.

b) Den Russ bestimmt man (in den Rauchgasen etc.) nach Scheurer-Kestner¹⁾, indem man etwa 1 Stunde lang das betreffende Gas durch ein mit einer 20 cm langen Asbestschicht versehenes Verbrennungsrohr saugt, trocknet, den abgesetzten Russ im Sauerstoffstrom verbrennt und hieraus die Menge der gebildeten Kohlensäure berechnet.

6. Erklärung der Begriffe Generatorgas, Gichtgas, Wassergas und Mischgas²⁾. Wer sich mit Analysen von Generatorgas, Wassergas etc. beschäftigen will, muss vor allen Dingen auch vollkommen klare Vorstellungen mit diesen Begriffen verbinden, was bei den jungen in die Praxis eintretenden Chemikern nicht immer der Fall zu sein pflegt.

Wir haben bereits im Abschnitte „Brennmaterialien“ bei dem Capitel „Untersuchung der Rauchgase“ der Vortheile der Gasfeuerung vor der gewöhnlichen Rostfeuerung vorübergehend gedacht und betont, dass man bei ersterer in der Regel mit dem $1\frac{1}{4}$, $1\frac{1}{2}$ bis höchstens 2fach theoretisch berechneten Luftüberschusse auskomme, während man bei Rostfeuerung bis zum 4fachen Ueberschusse kommen und den $2\frac{1}{2}$ fachen Ueberschuss als sehr gute Leistung betrachten kann. Weitere Vortheile der Gasfeuerung sind: ihre viel grössere Reinlichkeit (was namentlich auch für ihre Anwendung in der keramischen Industrie von Bedeutung); die Möglichkeit der Verfeuerung von geringwerthigem Brennmaterial; die leichte Regulirbarkeit der Verbrennung; die Möglichkeit der Vorwärmung der Heizgase und der Verbrennungsluft, sowie je nach Belieben einer mehr oxydirend oder reducirend wirkenden Flamme. Vor über einem halben Jahrhundert untersuchte Bunsen die von Fabre du Faur in Wasseralfingen zur Heizung im Grossen verwertethen kohlenoxydreichen Gichtgase, was dann den Anlass zur Herstellung eines diesen Gasen ähnlichen Gases in besonderen Generatoren gab. Aber erst die vor etwa drei Jahrzehnten begonnenen technischen Vervollkommnungen in der Erzeugung des Generatorgases durch Einführung der Vorwärmung der Heizgase und der Verbrennungsluft (Regeneratoren von Fr. Siemens) hat der Gasfeuerung den Weg in die chemische Grossindustrie geöffnet und heute schon dominirt sie in den Glas- und Gasfabriken und behauptet eine sehr einflussreiche Stellung in der Keramik und Metallurgie.

¹⁾ Dingl. 1870, 34; Fischer l. c.

²⁾ Literatur zur Orientirung für Lernende: Das mehrfach in unserem Werke erwähnte treffliche „Lehrbuch der techn. Chemie“ von Ost (1890, 18—26); für Vorgeschnitrenere und Praktiker: Stegmann, „Gasfeuerung und Gasöfen“; Fischer's „Handbuch der chem. Technologie“ und „Jahresber. der chem. Technologie“ (namentlich die letzteren 10 Jahrgänge).

a) Das Generatorgas¹⁾, im Wesentlichen ein Gemenge von Kohlenoxyd mit Stickstoff, wird in den Generatoren durch unvollständige Verbrennung des Brennmaterials mit sogen. „Primärluft“ erzeugt und am eigentlichen Herde der Verbrennung mit der „Secundärluft“ zu Kohlensäure verbrannt. Es wird also bei der Erzeugung des Generatorgases, bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, bereits fast $\frac{1}{3}$ der Verbrennungswärme des Kohlenstoffes (theoretisch 2417 Calorien von 8083) im Generator frei; dieser Theil geht verloren, wenn das heisse Generatorgas aus dem Generator in langen Kanälen zum Herd der Verbrennung geleitet wird, so dass es sich bis dahin abkühlen kann. Diesen Wärmeverlust gilt es also zu vermeiden, entweder a) bei „heissem Gang“, d. h. hoher Temperatur des Generators und Koksfeuerung durch möglichste Kürzung des Gaskanals, oder b) wo lange Kanäle nicht zu vermeiden sind, durch möglichst kalten Gang des Generators. Dieser kalte Gang kann erzielt werden α) durch Vergasen von Stein- und Braunkohle und von Torf (statt Koks), wobei ein Theil der im Generator erzeugten, oben erwähnten 2417 Calorien zur trockenen Destillation des Brennstoffes verwendet wird, mithin in Form von H, CH₄, C₂H₄ (also von „latenter Wärme“) den Generator verlässt und später, bei Verbrennung dieser Gase im Herde, wieder zum Vorschein kommt oder β) noch wirksamer durch Einführung von Wasserdampf in den Generator, indem man unter den Rost des Generators ein Gefäss mit Wasser bringt, wobei die strahlende Wärme und die herabfallenden Schlacken Wasser verdampfen; der Wasserdampf wird durch die glühenden Kohlen des Generators in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt und die im ersteren latent gemachte Wärme bei der nachherigen Verbrennung wieder frei.

Man unterscheidet demnach zwischen Generatoren mit heissem Gang (z. B. der Schlitzgenerator von Liegel für Koks und der Generator von Gröbe-Lürmann für Steinkohlen) und zwischen solchen mit kaltem Gang (z. B. die Siemens'schen Treppenrost-Generatoren).

Wie ist nun die durchschnittliche chemische Zusammensetzung dieser Generatorgase? Gehen wir von einem idealen Generatorgase aus, das durch Verbrennung von 100procentigem Koks (also chemisch reinem C) in Luft zu CO gebildet wurde, so gäben 100 Raumtheile Luft mit 20,8 Raumtheilen Sauerstoff 41,6 Raumtheile Kohlenoxyd auf 79,2 Raumtheile Stickstoff, oder in Procenten:

34,4 Proc. CO
65,6 - N

¹⁾ Wir folgen hier den Darlegungen im erwähnten Ost'schen „Lehrbuche der techn. Chemie“.

In Wirklichkeit ist dem Generatorgas stets etwas Kohlensäure beigemischt und wenn statt Koks Steinkohle, Braunkohle oder Torf angewendet werden, auch die durch trockene Destillation entstehenden Gase Wasserstoff, Methan, Aethylen und Wasserdampf.

Zwei Proben Generatorgas enthielten nach Ost (l. c.)

I.				II.	
CO	22.8 Vol.-Proc.	32.4 Proc. brennbare Gase	19.5 Vol.-Proc.	27.3 Proc. brennbare Gase	
H	2.2 -		5.7 -		
CH ₄	7.4 -		— -		
C ₂ H ₄	— -		2.1 -		
CO ₂	3.6 -	67.6 Proc. todte Gase	7.7 -	72.6 Proc. todte Gase	
O	0.5 -		— -		
N	63.5 -		64.9 -		
100.0 Vol.-Proc.			99.9 Vol.-Proc.		

Generatorgas II ist, wie aus seinem höheren Gehalt an Kohlensäure und todtten Gasen hervorgeht, schlechter bereitet als I.

Ein Cubikmeter Generatorgas entwickelt bei der Verbrennung etwa 1000 Calorien; die Verbrennungstemperatur ist niedrig in Folge des hohen Gehaltes an Stickstoff, so dass die Flamme durch geringe Abkühlung schon zum Erlöschen gebracht werden kann.

b) Das Gichtgas (Hochofengas) ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Generatorgase, hat aber in Folge grösseren Kohlensäuregehaltes¹⁾ und seiner beträchtlichen Menge Flugstaub wenig Werth (Verwendung zum Heizen der Dampfkessel). Mehr Werth hat das dicht unter der Gicht geschöpfte, H- und CH₄-haltige Gas.

Hierher gehören auch die bei der Koksgewinnung gebildeten, ebenfalls zur Dampfkesselheizung benutzten Gase.

c) Das Wassergas. In mit Koks oder Anthracit beschickten Generatoren wird zunächst durch Einblasen von Luft („Heissblasen“) die zu dem Umsetzungsprocesse



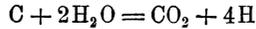
nothwendige hohe Temperatur (1000—1200⁰) erzeugt, wobei (geringwerthiges, im Wesentlichen aus CO und N bestehendes) Generatorgas entweicht und getrennt aufgefangen wird. Alsdann wird umgestellt und Wasserdampf eingeblasen („Kaltblasen“) und das entwickelte Wassergas ebenfalls gesammelt. So wechselt Heiss- und Kaltblasen periodisch mit einander ab.

Das ideale Wassergas würde enthalten:

50 Vol.-Proc. H	oder	6,67 Gew.-Proc. H
50 - CO	-	93,33 - CO

¹⁾ Man hat versucht, das Gichtgas durch Leiten über glühende Kohlen (CO₂ + C = 2 CO) verwendungsfähiger zu machen.

Thatsächlich enthält es stets etwas Stickstoff und Kohlensäure. Man hat zu niedere Temperaturen zu vermeiden, weil sonst die Nebenreaction



sich zu sehr geltend macht.

Ost (l. c.) giebt folgende Tabelle der chemischen Zusammensetzung von Wassergas¹⁾ in verschiedenen Perioden des Kaltblasens:

	Nach 1 Min.	Nach 2½ Min.	Nach 4 Min.
Wasserstoff	44·8	48·9	51·4
Kohlenoxyd	45·2	44·6	40·9
Kohlensäure	1·8	3·0	5·6
Methan	1·1	0·4	0·2
Stickstoff	7·1	3·1	1·9
	100·0	100·0	100·0

Vorläufig geht noch nahezu der vierte Theil der theoretisch erzielbaren Calorien des Brennmaterials bei der Wassergasfabrikation verloren²⁾. Die grossen Vortheile seiner Anwendung überwiegen aber diesen Verlust. In Folge seines hohen Wasserstoffgehaltes und der relativ kleinen Flamme des brennenden Wassergases ist letzteres in hohem Grade geeignet, als rasch und billig herstellbares Schweiss- und Schmelzmittel (Schmelzen von Stahl im Siemens-Martin-Ofen, von Gold und Silber u. dgl.) angewendet zu werden. Einen sehr ausgedehnten Gebrauch findet auch das Wassergas zur Herstellung von carburirtem Leuchtgase. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika hat sich namentlich letztere Fabrikation bei sehr natürlichen Vorbedingungen entwickelt. In Nord-Amerika finden sich reichliche Lager von Anthracit, also einer zur Gasfabrikation ungeeigneten, zur Wassergasfabrikation dagegen sehr geeigneten Kohle. Auf der anderen Seite stehen Erdölrückstände zur Carburirung in grossen Mengen zur Verfügung.

d) Das Mischgas ist ein wasserstoffreiches Generatorgas, welches durch gemeinsames Einblasen von Luft und Wasserdampf in erhitze Kohlen dargestellt wird. Der bei dem Wassergas in zwei Phasen (Heissblasen und Kaltblasen) intermittirend verlaufende Process wird

¹⁾ Ausführlichere Zusammenstellungen der chem. Zusammensetzung von Generatorgas, Gichtgas, Wasser- und Mischgas finden sich im 3. Bd. dieses Werkes.

²⁾ Man kann rechnen, dass 1 kg reiner Kohlenstoff (= 1,2 kg Koks) beim Heissblasen 3,7 cbm Generatorgas mit $3,7 \times 900 = 3330$ Cal. und beim Kaltblasen 1 cbm Wassergas mit 2880 Cal., zusammen 6210 Cal. von 8083 Cal. der Kohle = 77% des idealen Heizwerthes liefern.

also hier zu einem gleichzeitigen und continuirlichen. Das Mischgas ist von grosser zukünftiger Bedeutung für die Kleinindustrie und die Gewerbe, da es ein im Verhältnisse zum Steinkohlengase beträchtlich billigeres Gas für die Gaskraftmaschinen liefert.

Da man durch Mischen von Wassergas und dem beim Heissblasen erhaltenen Generatorgas ein Gemenge gleicher Zusammensetzung erhält, welches thatsächlich für Gaskraftmaschinen verwendet wird, so erscheint nach Fischer¹⁾ die Bezeichnung „Mischgas“ passender als die bisher vielfach übliche „Dowsongas“. Denn das Verfahren von Dowson ist keineswegs neu²⁾ und der von ihm vorgeschlagene Apparat dürfte wohl kaum noch so gebaut werden, wie die Patentschrift an giebt³⁾.

Man kann annehmen, dass das Mischgas rund etwa zur Hälfte aus Stickstoff und etwa zum vierten Theil aus Kohlenoxyd (ca. 22 bis 28 Proc.) und aus 16—20 Proc. Wasserstoff neben einigen Procenten Kohlensäure und wenigen Zehntel-Procenten Methan besteht.

Fischer⁴⁾ fand folgende durchschnittliche Zusammensetzung von Mischgas:

Kohlensäure	7·2 Proc.
Kohlenoxyd	26·8 „
Wasserstoff	18·4 „
Methan	0·6 „
Stickstoff	47·0 „
	100·0 Proc.

Bei den hier besprochenen Gasen (Generatorgas, Wassergas, Mischgas) tritt zu den bekannten Bestimmungen von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd die Ermittlung des Gehaltes an Wasserstoff und Methan, sowie schweren Kohlenwasserstoffen. (Siehe hierüber den folgenden Abschnitt sowie unter „Leuchtgas“.)

7. Allgemeines über die Bestimmung von Wasserstoff, Methan und schweren Kohlenwasserstoffen. Ehe wir zur Besprechung einzelner Apparate und Verfahren übergehen, seien hier einige allgemeine Bemerkungen über die Bestimmung von Wasserstoff und Methan gemacht. Von diesen beiden Bestandtheilen ist die Ermittlung des ersteren die für den technischen Chemiker wichtigere. Denn bei der Prüfung des Generatorgases, namentlich aber des Wassergases und

1) Z. angew. Ch. **1891**, 693.

2) Z. angew. Ch. **2**, 156.

3) Vgl. Fischer's Jahresber. **1887**, 189.

4) Z. angew. Ch. **1891**, 693.

Mischgases, wird es sich in erster Linie um den Wasserstoff handeln, nicht aber um die gegen denselben in beiden letzteren Gasarten völlig zurücktretenden geringen Mengen Methan (siehe die Analysen von Generatorgas S. 799, Wassergas S. 800 und Mischgas S. 801). Im Leuchtgase, in schlagenden Wetterern u. dgl. gewinnt dagegen die Ermittlung des Methangehaltes eine grosse praktische Bedeutung.

Man bestimmt den Wasserstoff entweder nach Hempel ohne Zuführung von Luft durch Occlusion mittelst Palladiumschwammes (siehe S. 815) oder nach Vermischung von Luft mittelst erwärmten Palladiumasbestes (Winkler), welcher u. A. bei dem Orsat-Lunge'schen Apparate zur Anwendung gelangt (s. S. 808), resp. mittelst erhitzten Palladiumdrahtes (nach Bunte), welches Verfahren in Combination mit zwei Bunte'schen Büretten von Leybold (siehe Abschnitt „Leuchtgas“) weiter ausgebildet wurde. — Das Methan ermittelt man in weiter unter beschriebener Weise nach genügender Zufuhr von Luft oder Sauerstoff, event. auch Knallgas oder Wasserstoff¹⁾ durch Explosion in der Hempel'schen Explosionspipette²⁾. Neuerdings hat Winkler³⁾ die Methode Coquillion's⁴⁾ der explosionsfreien Verbrennung von Grubengas mittelst eines elektrisch glühenden Palladiumdrahtes verbessert und führt nach diesem modificirten Verfahren nunmehr die Verbrennung des Methans in einer tubulirten Hempel'schen Pipette aus⁵⁾.

Die schweren Kohlenwasserstoffe (beim Leuchtgase — siehe dieses — die „lichtgebenden Bestandtheile“) endlich bestimmt man am einfachsten durch Bromwasser (nach vorheriger Absorption von Kohlensäure und Sauerstoff) oder (und viel exacter!) durch rauchende Schwefelsäure, wobei nach vollzogener Absorption das Gas von den überschüssigen Dämpfen des Absorptionsmittels durch Schütteln mit

¹⁾ Die zur Entwicklung des event. nothwendigen Wasserstoffes dienende Hempel'sche Wasserstoff-Pipette findet sich im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben und abgebildet.

²⁾ Neuerdings wendet Hempel (Gasanalytische Methoden 2. Aufl., S. 102) statt des Wassers Quecksilberfüllung an, um die bei dem bedeutenden Drucke der Explosion stattfindende Absorption von Kohlensäure zu vermeiden. Ausserdem ist jetzt die zweite Kugel auf einem besonderen beweglichen Fusse befestigt und mit der Explosionskugel durch einen Gummischlauch verbunden. · Beschreibung und Abbildung dieser neuen Pipette siehe im 3. Bd.

³⁾ Z. anal. Ch. **28**, 286.

⁴⁾ C. r. **1877**, 458. Sein Grisoumeter (Winkler, „Industriegase“ **2**, 249) ist im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben und abgebildet.

⁵⁾ Abbildung und Beschreibung dieser neuen Winkler'schen Methode im 3. Bande.

Natron- oder Kalilauge (z. B. in einer Hempel'schen Absorptionspipette) befreit wird, bevor es zur Messung gelangt.

Die Darstellung des Palladiumasbestes für die Wasserstoffbestimmungen erfolgt nach Winkler in folgender Weise: 1 g Palladium löst man in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockene, so dass die anhaftende freie Salzsäure mit möglichster Vollkommenheit entfernt wird, und löst das erhaltene Palladiumchlorür in möglichst wenig Wasser auf. Zu dieser concentrirten Lösung setzt man einige Cubikcentimeter einer kaltgesättigten Lösung von ameisen-saurem Natron und soviel kohlen-saures Natron, dass die Flüssigkeit stark alkalische Reaction annimmt. Sodann bringt man in dieselbe 1 g recht weichen, langfaserigen Amianth, der, wenn man allen unnützen Wasserzusatz vermieden hatte, die gesammte Flüssigkeit aufsaugt, sich damit in eine dickbreiige Masse verwandelnd. Diese lässt man in gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich schwarzes, fein zertheiltes Palladium gleichmässig auf die Asbestfaser niederschlägt. Um dasselbe zum Festhaften zu bringen, muss der so präparirte Asbest bis zur vollkommensten Austrocknung im Wasserbade erhitzt werden, worauf man ihn in warmem Wasser aufweichen, auf einen Glastrichter bringen und durch gründliches Auswaschen von allen anhaftenden Salzen befreien kann, ohne dass deshalb ein Palladiumverlust einträte. Nach erfolgtem Trocknen zeigt das Präparat dunkelgraue Farbe, neigt wenig zum Abfärben und besitzt einen Palladiumgehalt von 50 Proc. Dasselbe ist von hoher chemischer Wirksamkeit, wird aber des sicheren Erfolges halber immer in erhitztem Zustande angewendet.

Nach gleichem Verfahren stellt man den für andere Zwecke¹⁾ erforderlichen Platinasbest her, doch genügt es, diesem einen Platingehalt von 10—25 Proc. zu geben.

Zur Anfertigung der Verbrennungscapillaren verwendet man nach Winkler²⁾ ein gläsernes Capillarrohr von ungefähr 1 mm innerer und 5 mm äusserer Weite, welches man in Stücke von 15—16 cm Länge schneidet. In diese muss der Asbestfaden vor dem seitlichen Abbiegen ihrer Enden eingeführt werden und zwar bewerkstelligt man

¹⁾ z. B. zur Ueberführung des Schwefelkohlenstoffes im Leuchtgase durch Erhitzen eines kurzen, mit Platin-Asbest gefüllten Verbrennungsröhres zur dunklen Rothglut, wobei der sich bildende Schwefelwasserstoff durch ammoniakalische Silberlösung als Schwefelsilber gefällt und letzteres durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Silber übergeführt und als solches gewogen wird. (Schwefelwasserstoff und Acetylen gelangten hierbei schon vor Eintritt des Gases in die Verbrennungsröhre durch ammoniakalische Silberlösung zur Absorption.)

²⁾ „Techn. Gasanalyse“ 1885, 87.

dies in folgender Weise: Einige lose Fasern des Palladiumasbestes legt man auf einer Unterlage von glattem Filtrirpapier auf die Länge von etwa 4 cm neben- und aneinander, befeuchtet sie mit wenigen Tropfen Wasser und dreht sie hierauf, indem man mit dem Finger darüber hingleitet, zum feinen, geraden Schnürchen zusammen, welches im feuchten Zustande die Stärke eines kräftigen Zwirnfadens hat. Dieses Schnürchen fasst man an einem Ende mit der Pincette und lässt es, ohne es zu biegen oder zu knicken, von oben in das vertical gehaltene Capillarrohr gleiten. Hierauf füllt man dieses mit Hülfe der Spritzflasche mit Wasser und befördert durch Aufklopfen oder durch seitliches Abfliessenlassen des Wasserfadens das Asbestschnürchen bis in die Mitte der Röhre. Zuletzt lässt man diese sammt ihrer Füllung an einem warmen Orte trocknen, biegt die beiden Rohrenden auf je 3,5—4 cm Länge rechtwinkelig ab und rundet die Schnittflächen vor der Lampe.

B. Einige wichtigere Apparate und Verfahren der technischen Analyse.

1. Der Fischer'sche Apparat zur raschen Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff¹⁾. Für viele Zwecke der technischen Gasanalyse genügt schon eine Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff, z. B. für die Untersuchung der Rauchgase (S. 774), welche ja bei einigermassen hoher Temperatur keine in Betracht kommende Mengen von Kohlenoxyd neben überschüssiger Luft enthalten können und nur da, wo viel kalte Luft sich ihnen beigemischt hat, solches aufweisen. Ja es wird in vielen Fällen schon die alleinige Bestimmung der Kohlensäure in einem Betriebsgase genügen. So kann man ja gerade bei der regelmässigen Prüfung der Rauchgase aus den gefundenen Volumprocenten Kohlensäure die entsprechenden Procente Sauerstoff sich selbst berechnen, da die Summe beider zwischen 20 und 21 Proc. betragen muss (vgl. S. 776), falls nicht Rücksicht auf nennenswerthe Mengen Kohlenoxyd und andere Gase zu nehmen ist. Hierauf und auf der Möglichkeit, aus dem gefundenen Gehalte der Rauchgase an Kohlensäure durch eine einfache Formel²⁾ den Wärmeverlust derselben zu bestimmen, beruht denn auch die ständige Controle der Rauchgase durch das selbstthätig den Kohlensäuregehalt anzeigende

¹⁾ Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe“ 1880, 250; Z. angew. Ch. 1891, 619.

²⁾ S. 775 dieses Bandes. Die (dort nicht gegebene) Entwicklung der Formel siehe im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“.

Dasymeter von Siegert und Dürr¹⁾. Aber auch bei der ständigen Betriebscontrole der Gasgeneratoren genügt nach Thörner²⁾ eine schnelle und häufige Bestimmung der Kohlensäure³⁾ und es ist nach ihm bei 2—3 Volumproc. Kohlensäure der Generatorbetrieb sehr gut, bei 5—6 Proc. mässig, bei 10 und mehr Proc. sehr schlecht⁴⁾.

Aus dem Gesagten ist der grosse Werth eines handlichen, rasche Bestimmungen von Kohlensäure (und Sauerstoff) gestattenden Apparates für die technischen Gasanalysen leicht ersichtlich. Der Fischer'sche, in Fig. 84 abgebildete Apparat, welcher nur 40 cm hoch, 20 cm breit und so leicht ist, dass man ihn bequem selbst auf weitere Strecken in der Hand tragen kann, entspricht in dieser Beziehung allen billigen Anforderungen und leistet nicht nur der täglichen gasanalytischen Controle der Rauchgas-, Generatorgasfeuerungen etc. der chemischen Grossindustrie gute Dienste, sondern ist auch namentlich sehr practisch für auf Reisen (bei Besuchen von ohne eigene chemische Controle bestehenden Fabriken der Kleinindustrie u. dgl.) auszuführende improvisirte Gasanalysen.

Der untere Theil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette *A*, welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem weiten Cylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in Zehntel, der obere in ganze Cubikcentimeter getheilt. Das dickwandige, gläserne Capillarrohr mit den Glashähnen, die nach Fischer⁵⁾ vollkommen dicht schliessen, ist an beiden Enden festgelegt. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten, während sich in der

¹⁾ D.R.P. 42639; J. Gasbel. 1888, 736; Vertretung Walther Dürr, Ingenieur in München. Das Dasymeter ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben und abgebildet.

²⁾ St. u. E. 1890, 33.

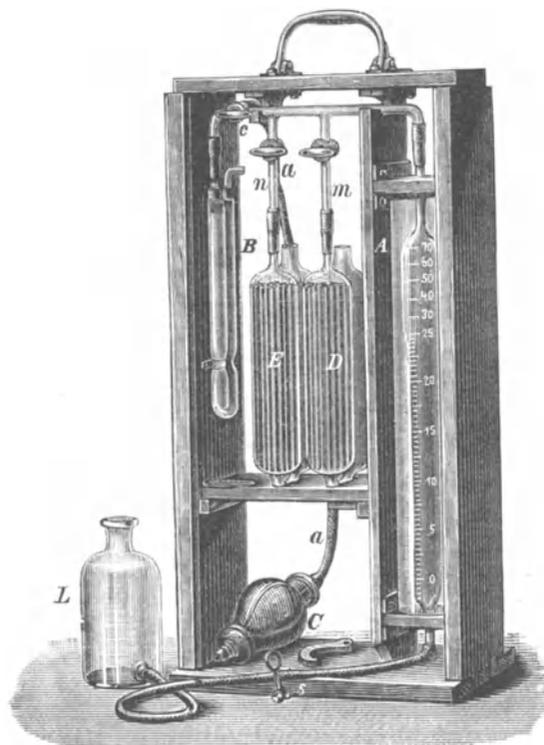
³⁾ Ein von Thörner (l. c.) hierfür angegebener einfacher Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

⁴⁾ Vgl. die Analysen von Generatorgas auf S. 799 und im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“. Nach Leybold (Dingl. 278, 181) erhält man übrigens doch jedenfalls ein besseres Bild des Ganges des Generators, wenn man ausser Kohlensäure auch den (ja in wenigen Minuten zu bestimmenden) Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff ermittelt, wozu er sich der Bunte'schen Bürette bedient. (Leybold's Methode der Bestimmung von Wasserstoff und Methan mit Hülfe der Bunte'schen Bürette siehe bei „Leuchtgas“.)

⁵⁾ „Chem. Technologie der Brennstoffe“ 1880, 247. Bekanntlich bilden nach einiger Gebrauchszeit nicht mehr vollkommen dicht schliessende Hähne eine nicht gar zu selten vorkommende Calamität der technischen Gasanalyse (vgl. S. 63 dieses Bandes).

unteren Biegung — wenigstens nach der älteren Beschreibung Fischer's in seiner „Chem. Technologie der Brennstoffe“ — Wasser befindet, um allen Russ und Staub zurückzuhalten und das angesaugte Gas sicher mit Feuchtigkeit zu sättigen, bevor es zur Messung gelangt. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch einen Gummischlauch *a* mit dem Gummisauger *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase

Fig. 84.



zu füllen. Die Bindung der Gase geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefäßen *D* und *E*. Ersteres enthält Kalilauge, letzteres Pyrogallat. Das andere Ende des U-Rohres ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffes, verbunden.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hatt, stellt man den Hahn *c* so, dass

die Verbindung von dem Gummisauger C^1) durch das Rohr B mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10—15maliges Zusammenpressen von C so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Dieses geschieht am bequemsten in der Art, dass man mit der linken Hand C zusammenpresst, dann mit dem Daumen der rechten Hand den Röhrenansatz r schliesst und nun durch Oeffnen der linken Hand den Ballon aufblähen lässt, den Daumen lüftet, C wieder zusammenpresst u. s. w., bis der Zweck erreicht ist. Nun stellt man den Hahn c wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von s und senkt die Flasche L , so dass sich die Bürette A mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf c durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den drei Glashähnen und der Wassersäule in A eingeschlossen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von D und hebt L mit der linken Hand, so dass beim Oeffnen des Quetschhahnes auf s mit der rechten Hand das Gas in die Flasche D übertritt, senkt L wieder, bis die Kalilauge in D etwa zur Schlauchverbindung unter m reicht und treibt das Gas noch einmal durch Heben von L in das Kaligefäss. Durch Senken der Flasche L und vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes lässt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke m aufsteigen, schliesst den Gashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche L so neben die Bürette, dass das Wasser in beiden Gefässen gleich hoch steht, schliesst den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolumen ab. Der Stand des Sperrwassers giebt direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. In gleicher Weise lässt man das Gas in das Gefäss E zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung giebt die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffes zusammengenommen.

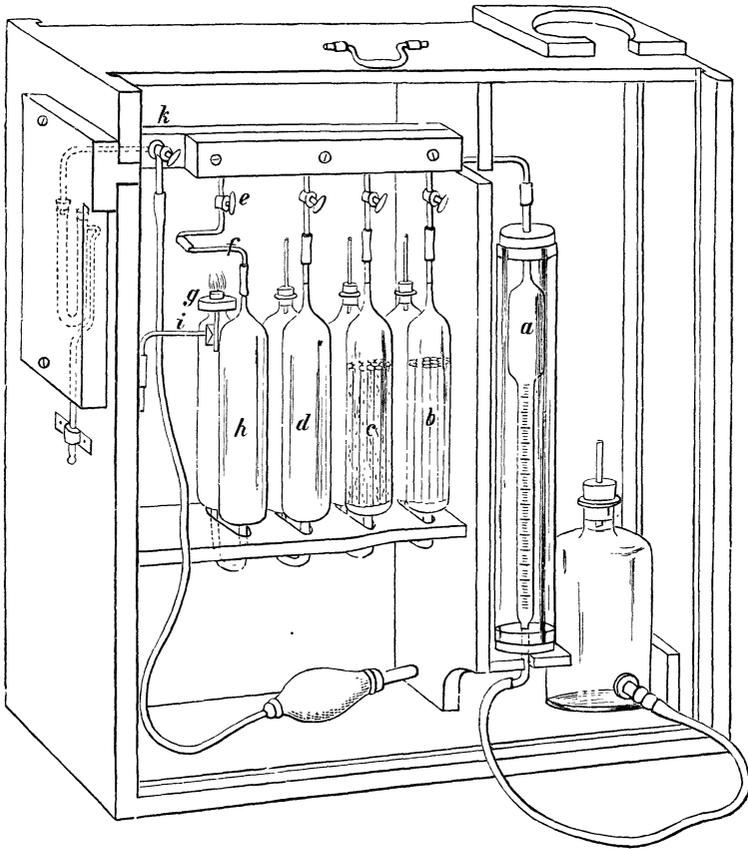
Ist so die Analyse beendet, so stellt man den Hahn c wieder wagerecht, hebt L , öffnet den Quetschhahn und lässt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt c wieder senkrecht, füllt mittelst C die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe.

Der Apparat wird vom Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen für 45 Mark geliefert.

¹⁾ Dieser Gummisauger leistet auch beispielsweise beim Ansaugen der in Glaskugelhöhren einzuschmelzenden Gasproben (siehe S. 785), beim Anfüllen der Bunte'schen Bürette mit dem zu prüfenden Betriebsgase aus der Leitung u. dgl. m. sehr nützliche Dienste.

2. Der Orsat-Lunge'sche Apparat¹⁾ gestattet die Bestimmung von Wasserstoff mittelst Luft und erwärmtem Palladiumasbest (S. 803). Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd gelangen genau wie beim ursprünglichen Orsat'schen Apparate (S. 61) in den Absorptionsgefäßen *b*, *c*, *d* zur Absorption.

Fig. 85.



Gefäß *h* ist bis zu einer am capillaren Halse angebrachten Marke mit reinem Wasser gefüllt. *e* ist ein einfacher Durchgangshahn, an welchen eine zweimal rechtwinkelig gebogene Capillare angeschmolzen ist. Die ebenfalls zweimal im rechten Winkel gebogene Verbrennungscapillare *f*, welche ein Schnürchen von Palladiumasbest (vgl. S. 803) enthält, kann durch das leicht bewegliche, in einer federnden Hülse steckende Spirituslämpchen *g* erwärmt werden.

¹⁾ Lunge, Chem. Z. 1882, 262; Chem. Ind. 1882, 77; Dingl. 245, 512. Dieselbe wird von Dr. R. Muencke, Berlin N.W. zum Preise von M. 90 geliefert.

Hat man Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd¹⁾ zur Absorption gebracht, so bringt man zu dem in der Messbürette *a* befindlichen Gasreste durch Oeffnen des Hahnes *k* und Tiefstellen der Flasche so viel Luft, dass das Gesamtvolumen nahezu 100 ccm beträgt, d. h. nahe den Nullpunkt der Theilung erreicht. Hat man es mit einem besonders wasserstoffreichen Gase zu thun, so saugt man nach der ersten Verbrennung und Feststellung der Volumencontraction nochmals Luft ein und verbrennt nochmals. Oder man führt durch *h* Sauerstoffgas statt Luft ein und verbrennt nur einmal.

Hat man nach Zuführung von Luft (resp. Sauerstoff) das Gesamtvolumen abgelesen, so zündet man des Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungscapillare mässig, so dass man eben gerade für einen Augenblick sie anrühren kann, ohne sich die Finger zu verbrennen. Nun hebt man die Niveauflasche etwas, um das Gas in *a* unter einen geringen Ueberdruck zu bringen, öffnet Hahn *e* und schickt durch weiteres Heben der Flasche, oder besser durch sanftes Oeffnen eines ihr benachbarten Quetschhahnes, nach Hochstellung der Flasche, das gesammte Gas nach *h*, wobei der Palladiumasbest an dem dem Gasstrom entgegengesetzten Ende in lebhaftes Glühen geräth. Hat das Wasser die obere Marke von *a* erreicht, so befördert man das durch dieses einmalige Hinüber- und Herüberführen meistens vollständig von Wasserstoff befreite Gas nach *a* zurück und liest ab. Vorsichtshalber kann man das Hin- und Herführen des Gases noch einmal wiederholen und sich von der Constanz des Volumens überzeugen. Wie schon S. 794 erwähnt wurde, ist die Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferchlorür keineswegs das Ideal einer quantitativen Bestimmung, was man namentlich bei relativ so kohlenoxydreichen Gasen wie den Generatorgasen (siehe ihre chemische Zusammensetzung S. 799 und im 3. Bd. dieses Werkes) zu beachten hat. Man muss deshalb nach beendeter Wasserstoffabsorption und nach Ableseung der Volumencontraction das Gas noch in dem Absorptionsgefässe *b* von seinem, vom Kohlenoxyd herrührenden Kohlensäuregehalte befreien und alsdann die Gesamtcontraction in der Messbürette *a* ablesen.

Beispiel. Ein Generatorgas gab in der Messbürette *a* folgende Ablesungen:

1. Nach Absorption der Kohlensäure	3·2
2. - - des Sauerstoffes	3·2
3. - - - Kohlenoxydes	24·2

¹⁾ Wenn das Kohlenoxyd nur in geringen Mengen (nicht über 2—3 Proc.) vorhanden ist, so kann man zur Bestimmung des Wasserstoffes besser die Absorption durch Kupferchlorür unterlassen und das (seinem Procentgehalte nach durch einen vorherigen Versuch ermittelte) Kohlenoxyd direct mit dem Wasserstoff verbrennen.

- | | |
|--|------|
| 4. Nach Vermischung mit Verbrennungsluft | 0·9 |
| (also $24·2 - 0·9 = 23·3$ Luft hinzugeführt) | |
| 5. Nach Verbrennung des Wasserstoffes | 10·8 |
| (also $10·8 - 0·9 = 9·9$ Contraction) | |
| 6. Nach Absorption der beim Verbrennen aus dem unabsorbirten Kohlenoxyd gebildeten Kohlensäure | 11·4 |
| (also $11·4 - 0·9 = 10·5$ Gesamtcontraction). | |

Man hat also in diesem Generatorgase:

Kohlensäure	3·2 Proc.
Sauerstoff	0·0 -
Kohlenoxyd ¹⁾	21·6 -
Gasrest (Stickstoff, Wasserstoff und etwas Methan)	75·2 -

100·0 Proc.

Wie viel Wasserstoff waren nun in diesem Gasreste? Die Gesamtcontraction des Volumens nach der Verbrennung des Wasserstoffes und nach Absorption der vom unabsorbirten Kohlenoxyd herührenden Kohlensäure betrug = 10,5. Da nun das in diesen 10,5 ccm enthaltene Volumen Kohlensäure ($11,4 - 10,8 = 0,6$ ccm) genau gleich ist dem ursprünglich vor der Verbrennung vorhandenen unabsorbirten Kohlenoxyd (also ebenfalls 0,6 ccm) und da ferner sowohl 2 Volumina Wasserstoff als 2 Volumina Kohlenoxyd je 1 Volumen Sauerstoff zur Verbrennung gebrauchen, um in Form von Wasser resp. Kohlensäure nach vollzogener Gesamtcontraction verschwunden zu sein, so ist klar, dass man durch Multiplication letzterer mit $\frac{2}{3}$ das ursprünglich im Generatorgase vor der Verbrennung vorhandene Gesamtvolumen Wasserstoff + (nach der Absorption des CO) unabsorbirt gebliebenes Kohlenoxyd finden wird.

Die Gesamtcontraction $10,5 \times \frac{2}{3}$ giebt 7,0 ccm oder Vol.-Proc. Wasserstoff + unabsorbirt gebliebenes Kohlenoxyd. Letzteres ist aber gleich dem nachträglich absorbirten Volumen Kohlensäure, also = 0,6 ccm oder Vol.-Proc.

Man hat also gefunden:

Kohlensäure	3·2 Proc.
Sauerstoff	0·0 -
Kohlenoxyd	21·6 -
Wasserstoff ($7·0 - 0·6$)	6·4 -
Stickstoff u. etwas Methan	68·8 -

100·0 Proc.

¹⁾ Es wurden absorbirt: $24,2 - 3,2 = 21,0$ Proc. Kohlenoxyd. Ferner nachträglich noch absorbirt $11,4 - 10,8 = 0,6$ Proc. von der Verbrennung von unabsor-

3. Der Thörner'sche Universal-Apparat zur vollständigen Analyse von Industriegasen¹⁾, welcher alle zur Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, schweren Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, sowie zur elektrolytischen Herstellung von reinem Sauerstoff und Knallgas nöthigen Absorptions- und Entwicklungs-Apparate in compendiöser Form enthält, ist im 3. Bande näher beschrieben.

4. Fischer's Apparat zur Untersuchung von Generator-, Wasser- und Mischgasen²⁾ hat nach mehrfach vorgenommenen Verbesserungen³⁾ seiner ursprünglichen, auf dem Princip des Apparates von Frankland⁴⁾ basirenden Construction⁵⁾ nunmehr folgende Form angenommen.

Es ist sehr wohl zu beachten, dass der Fischer'sche, mit Quecksilberfüllung und beschränkten Mengen von Absorptionsflüssigkeit arbeitende Apparat, was Genauigkeit der Resultate betrifft, nicht den bisher beschriebenen, Wasser als Sperrflüssigkeit und grössere Mengen von Absorptionsmitteln anwendenden Apparaten, sondern den wissenschaftlich vollkommen exacten gasanalytischen Methoden, wie von Bunsen u. s. w. anzureihen ist, mit welcher hohen Genauigkeit eine sehr befriedigende praktische Handlichkeit des Apparates sich vereinigt.

Der Apparat, dessen Zünder gegen früher⁶⁾ verbessert wurde, besteht wesentlich aus dem birnenförmigen Arbeitsbehälter *A* (Fig. 86) und dem mit Standrohr *D* verbundenen Messrohr *M*. Die beiden Quecksilberflaschen *F* und *L* hängen in entsprechend ausgeschnittenen Holzstücken *z*, welche durch Blechstreifen *m* mit Gelenk *x* bzw. Bügel *w* verbunden sind und dadurch leicht und sicher an den mit entsprechenden Einkerbungen versehenen Holzstäben *H* in beliebiger Höhe aufgehängt werden können. Die eine Bohrung des Gummistopfens der Flasche *A* trägt das durch starkwandigen Kautschukschlauch mit *F* verbundene Rohr *a*, durch die andere führt der Zünder *g*. Derselbe besteht aus einem Nickelrohr, durch welches isolirt ein Nickeldraht geführt ist. Oben sind beide Theile mit Ansätzen versehen, welche durch einen

birt gebliebenem Kohlenoxyd herrührende Kohlensäure, die einem gleich grossen Volumen Kohlenoxyd entspricht. Also waren vorhanden $21,0 + 0,6 = 21,6$ Proc. CO.

¹⁾ Chem. Z. **1891**, 767.

²⁾ Z. angew. Ch. **1891**, 694.

³⁾ Z. angew. Ch. **1890**, 592.

⁴⁾ Chem. N. **36**, 249; Dingl. (1878) **227**, 252; J. chem. soc., Serie 2, **6**, 109. Fischer's „Chem. Technologie der Brennstoffe“ **1880**, 233.

⁵⁾ Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe“ **1880**, 239.

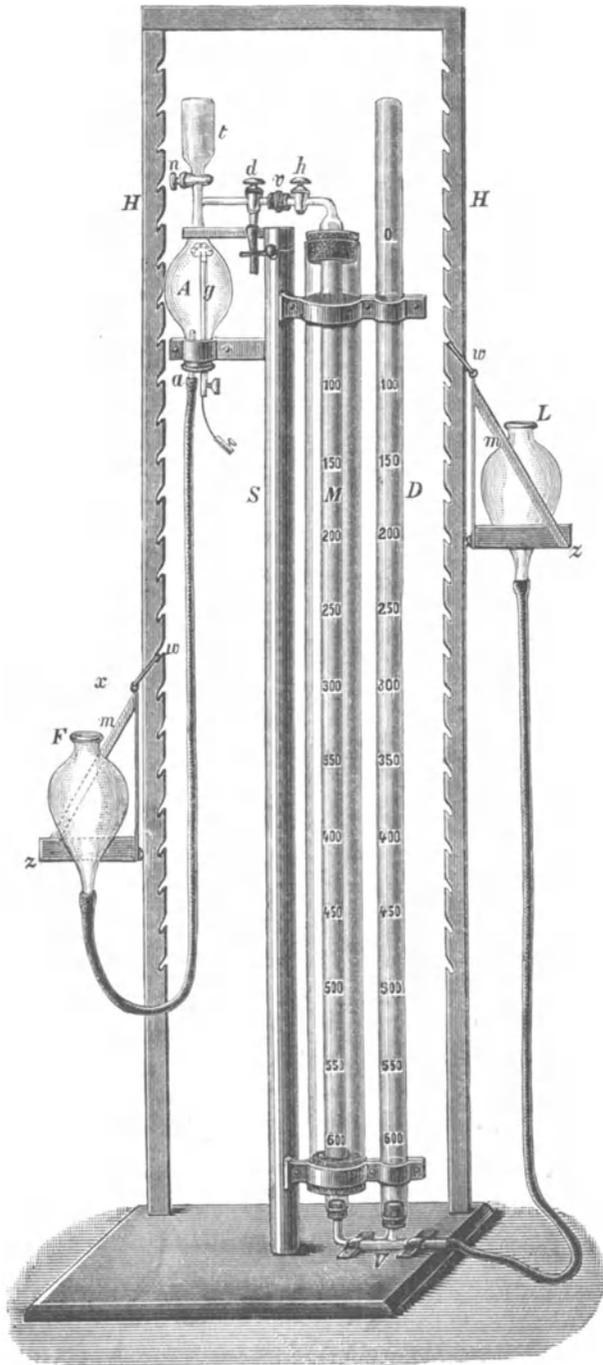
⁶⁾ Z. chem. Ind. **1887**, 6; Z. angew. Ch. **1890**, 591; 2. Aufl. der „Untersuchungs-Methoden“ S. 573, Fig. 62.

spiralförmig gewundenen Platindraht verbunden sind. Unten ist die Vorrichtung mit zwei Klemmschrauben versehen. Damit der Platindraht gleichmässig glüht, ohne abzuschmelzen, empfiehlt es sich, in den Stromkreis einen veränderlichen Widerstand einzuschalten und mit der rasch abnehmenden Stromstärke entsprechend zu verringern; bei Verwendung von 3—4 kräftigen Elementen kann man so den Draht 1—1½ Minuten, also genügend lange, rothglühend erhalten, ohne dass er abschmilzt; wird der Draht hellroth glühend, so ist der Vorsicht wegen der Widerstand zu vergrössern.

Bei Ausführung der Analyse füllt man die Rohre *A*, *M*, *D* durch Heben der beiden Flaschen mit Quecksilber, schliesst die Quetschhähne auf den Schläuchen und die drei Glashähne, so dass das Schlauchende des Dreiweghahnes *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt, steckt das eine ausgezogene Ende der die Gasprobe enthaltenden zugeschmolzenen Glaskugel hinein, bricht die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in Wasser (oder Quecksilber), bricht auch hier die Spitze ab, dreht Hahn *d* so, dass die Verbindung mit Rohr *A* hergestellt ist und saugt die Gasprobe durch Senken der Quecksilberflasche *F* nach *A* herüber. Nun dreht man Hahn *d* und *h* um 90° und treibt durch Heben der Quecksilberflasche *F* und Senken der anderen Flasche *L* die erforderliche Menge des Gases in das Messrohr *M*. Ist im Rohre *A* ein Gasrest und etwaiges übergesogenes Wasser enthalten, so drückt man diese durch Hahn *d* nach aussen. Nun wird die Gasprobe gemessen¹⁾, durch Trichter *t* 0,6—0,8 ccm Kalilauge in das Rohr *A* gelassen, dann die Gasprobe aus *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung der Kohlensäure wieder nach *M*; man lässt dabei aber die Kalilauge nur bis zu einer unmittelbar vor *d* angebrachten Marke steigen, welche bei der Calibrirung des Rohres berücksichtigt werden kann. Ist so Kohlensäure bestimmt und auf Sauerstoff mit Pyrogallol geprüft, so muss Rohr *A* bis Hahn *d* sorgfältig gereinigt werden, da sonst nach der Explosion ein Theil der gebildeten Kohlensäure sofort gelöst wird, so dass die Contraction zu gross ausfällt. Dieses geschieht durch Eingiessen von etwa 5 ccm Wasser in den Trichter *t*, Senken der Flasche *F*, dann Heben derselben, so dass die Flüssigkeit durch Hahn *d* in eine (durch ein kurzes

¹⁾ Das Messen der Gasprobe kann natürlich doppelt ausgeführt werden, um jeden Irrthum auszuschliessen, indem man einmal das Quecksilber im Standrohre *D* auf etwa 0, dann auf 600 einstellt. Die im Rohre *M* eingeschlossene Gasprobe, auf 0° und 1000 mm Quecksilber reducirt, muss dann in beiden Messungen gleich gross sein, sonst hat man entweder falsch ausgemessen, abgelesen oder falsch gerechnet.

Fig. 86.



Glasrohr und längeren Schlauch damit verbundene) Flasche abfließt. Dieses wird 4—5 mal wiederholt¹⁾.

Zur Verbrennung des Wasserstoffes, Kohlenwasserstoffes und Kohlenoxyds saugt man durch Hahn *n* oder *d* die erforderliche Menge atmosphärische Luft in Rohr *M* ein; für 100 Th. Generatorgas genügen 120—130 Th., für Mischgas 150 Th. Luft. Hahn *n* wird dann geschlossen, *d* und *h* so gestellt, dass beim Heben der Flasche *L* das Gasgemisch in den Behälter *A* tritt. Sobald die Platinspirale des Zünders *g* aus dem Quecksilber herausragt, schliesst man den Strom, so dass die Spirale eben rothglühend wird, und treibt rasch den Rest des Gases ein. Die Verbrennung findet dann meist ohne, sonst aber jedenfalls mit völlig gefahrloser Verpuffung statt.

Fig. 87.

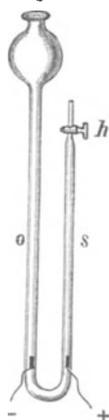


Fig. 88.



Will man nicht mit so grossen Gasmengen arbeiten, so verwendet man Sauerstoff, den man elektrolytisch oder mit Kaliumchlorat herstellt. Dieses kann mit dem auf einem einfachen Fusse befestigten

²⁾ Sollte durch Unachtsamkeit auch etwas Kalilauge über *d* hinaus bis *h* oder gar bis *M* gelangt sein, so lässt man nach beendeter Reinigung von Rohr *A* nochmals Wasser durch Trichter *t* eintreten, hebt *F*, bis alle Luft durch Hahn *n* und *d* (durch letzteren auch etwas Wasser) entfernt ist, worauf man den Quetschhahn auf dem Schlauchansatz schliesst und durch Drehen der Hähne *d* und *h* um 90° das Wasser nach *M* übertreten lässt. Dann hebt man Flasche *L* und senkt *F*, so dass die Gasprobe, das Wasser und auch etwas Quecksilber nach *A* übertritt. Ist dieses geschehen, so lässt man nur die Gasprobe nach *M* zurücktreten, schliesst Hahn *d* nach *M* zu ab, sobald die Flüssigkeit denselben fast berührt, sofort auch *h* und lässt nun das Wasser wieder durch *d* abfließen. Man sorgt dafür, dass das Schlauchende von *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt.

U-Rohre (Fig. 87), welches bis zum Hahn mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt wird, geschehen. Man steckt die Spitze des Rohres *s* (dessen Platinelektrode mit dem positiven Pol einer Taucherbatterie verbunden ist) in das mit Wasser gefüllte Schlauchende *a* und lässt den Sauerstoff nach *A* übertreten und dann von hier in's Rohr *M*. Ist das Schlauchende von *d* völlig mit Quecksilber gefüllt, so kann man den Sauerstoff auch sofort nach *M* übertreten lassen. Wenn man nicht ganz sicher ist, alle Luft aus den Leitungen entfernt zu haben, so treibt man durch Hahn *n* die ersten 5—10 ccm Sauerstoff nach aussen und fängt erst dann den zu verwendenden Sauerstoff auf, was natürlich auch so geschehen kann, dass man die Hähne *d* und *h* nun so stellt, dass der Sauerstoff direct nach *M* geht.

Bei Verwendung von Kaliumchlorat bringt man etwa 5 g desselben in das kurze Reagensrohr *r* (Fig. 88), setzt den Stopfen auf, verbindet *e* mit einem Glasrohr, welches in ein Gefäss mit Wasser taucht (und lediglich als Sicherheitsventil dient), *a* mit dem Schlauchansatz des Hahnes *d* (Fig. 86). Mit einer kleinen Spiritusflamme bringt man die Sauerstoffentwicklung in Gang, lässt das Gas zunächst durch *e* entweichen, dann durch *d* und *n*, schliesst *n* und senkt langsam Flasche *F*, so dass sich in *A* die genügende Menge reinen Sauerstoffs sammelt (der Ueberschuss entweicht durch *e*), von dem man die erforderliche Menge nach *M* überführt. Bei Verwendung von Sauerstoff findet fast stets Verpuffung statt.

Der Apparat ist vom Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen zu beziehen.

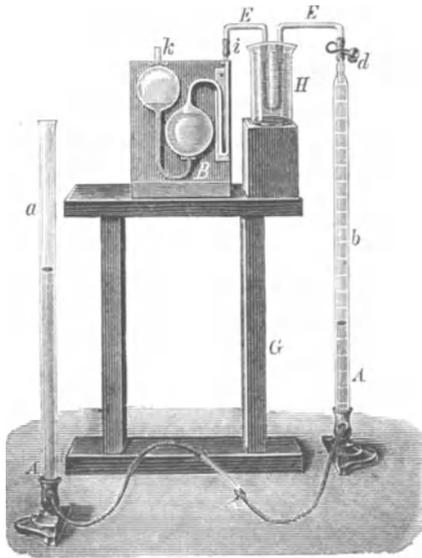
5. Hempel's Methoden zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan¹⁾ beruhen darauf, dass zunächst der Wasserstoff durch Palladiumschwamm absorbiert und hierauf das Methan durch Explosion verbrannt wird. Während reines Palladium sich völlig indifferent gegen ein Gemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff verhält, tritt beim Zusammenbringen dieser Gase mit oxydulhaltigem Palladium zunächst eine partielle Verbrennung des Wasserstoffes unter Freiwerden von Wärme ein, welche das beigemengte metallische Palladium auf die Temperatur bringt, wo es grosse Massen von Wasserstoff durch Occlusion absorbieren kann. Der Vorgang bei dieser Reaction ist also theils Verbrennung, theils Occlusion.

4—5 g Palladiumschwamm werden in Portionen von etwa je 1 g auf dem Deckel eines Platintiegels bis nahe zum Glühen erhitzt, damit er sich oberflächlich mit der zur Reaction nöthigen Oxydulhaut überzieht. Man füllt nun ein U-Rohr (von 4 mm lichter Weite und

¹⁾ „Analyse der Gase“ 1. Aufl., S. 65—79.

20 cm Gesamtlänge) mit 4 g dieses präparirten Palladiumschwammes an, stellt es in ein Becherglas *H* (Fig. 89) und füllt dasselbe mit warmem Wasser, welches man auf 90—100° erhitzt. Dieses heisse Wasser dient anfangs zum Einleiten der Reaction, späterhin zur Abkühlung, damit in Folge zu hoher Temperatur nicht auch das Sumpfgas theilweise verbrenne. Man misst nun das nach Entfernung aller absorbirbaren Bestandtheile restirende Gasmischung von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff in der Hempel'schen Bürette (S. 86) und verbindet mit derselben mittelst der capillaren Röhre *E* das die

Fig. 89.



U-förmige Palladiumröhre enthaltende Becherglas und letzteres ebenfalls durch eine Capillarröhre *E* mit einer bis etwas unter *i* mit Wasser gefüllten Gaspipette, welche lediglich dazu dient, ein wiederholtes Ueberführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Man verwendet dazu sehr zweckmässig gleich die mit destillirtem Wasser gefüllte, weiter unten beschriebene Explosionspipette.

Man treibt nun das Gas nach dem Oeffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *a* drei Mal hin und her durch das Palladium. Hierauf ersetzt man das heisse Wasser im Becherglas durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zwei Mal hin und her, um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt

so mit Sicherheit, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen. Führt man dann das Gas soweit in das Messrohr, dass das Wasser in der Pipette wieder bei i steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt + der Menge Sauerstoff, welche in dem U-Rohre vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt lässt sich aber mit hinreichender Schärfe ein für alle Mal dadurch ermitteln, dass man das mit Palladium gefüllte U-Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschliesst, und es durch Einstellen in Brunnenwasser auf circa 9° abkühlt, dann durch eine Capillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in siedendes Wasser die Temperatur auf 100° bringt. Die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91° , also dem dritten Theil des eingeschlossenen Gasvolumens.

Das Palladium wird nach der Reaction regenerirt, indem man zunächst durch Ueberleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so dass das Palladium sich als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr ausschütten lässt, und dann, wie oben angegeben, durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydirt.

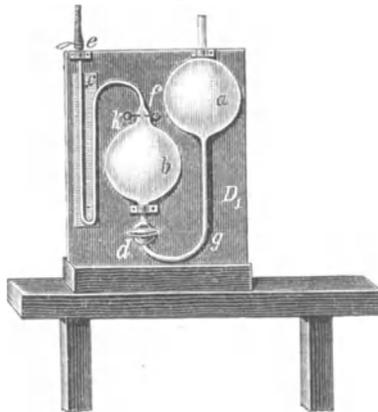
Einen gewissen Vorzug hat dieses an und für sich ja auch chemisch sehr interessante Verfahren dadurch, dass keine Luft dem Gasreste beigemischt werden muss, derselbe also unverdünnt und in seiner ganzen Menge verwendet werden kann. Dagegen versagt das Verfahren nach Drehschmidt leicht bei Gegenwart grösserer oder geringerer Mengen von Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Salzsäure etc.

Das nach Absorption des Wasserstoffs durch Palladium noch übrige Gemenge von Sumpfgas und Stickstoff wird nun in die Explosionspipette (Fig. 90) gebracht. Dieselbe besteht aus den beiden ungefähr 150—200 ccm grossen, durch das Rohr g mit einander communicirenden Kugeln a und b , an welche sich das Capillarrohr c anschliesst. Bei f sind zwei feine Platindrähte eingeschmolzen, die in leitender Verbindung mit den kupfernen Oesen k stehen, bei d befindet sich ein grosser, schwach gefetteter Glashahn. Die Pipette ist mit verdünnter Kalilauge oder Wasser gefüllt.

Man führt nun zunächst das in der Bürette abgemessene, zu untersuchende Gas ein, dann die zu dessen Verbrennung nöthige Luft und zwar so, dass die Capillare c vollständig mit Wasser erfüllt ist. Man verschliesst hierauf den Glashahn d und das Gummistück mit einem starken Quetschhahn und Glasstöpsel, mischt die Gase durch Schütteln und explodirt, indem man die Oesen k mit den Poldrähnen

eines Inductionsapparates in Verbindung bringt und den Strom schliesst. Hierauf öffnet man den Hahn *d* und absorbirt die gebildete Kohlensäure durch Schütteln. War die Pipette statt mit verdünnter Kalilauge mit Wasser gefüllt, so führt man den Gasrest nach der Verbrennung in die Gaspipette mit Kalilauge über und aus dieser in die Bürette. Der dritte Theil der Contraction entspricht dem Volum des Sumpfgases. Der so gefundene Werth, von der Gesamtmenge des zu verbrennenden Gases abgezogen, entspricht dem Stickstoff. Enthält der zu explodirende Gasrest auf 100 Raumtheile nicht brennbaren Gases weniger als 26 Raumtheile brennbares Gas, so mischt man Knallgas zu und zwar in solchem Verhältnisse, dass das zu explodirende Gasgemenge alsdann 26—64 (am besten 26—40) Raumtheile

Fig. 90.



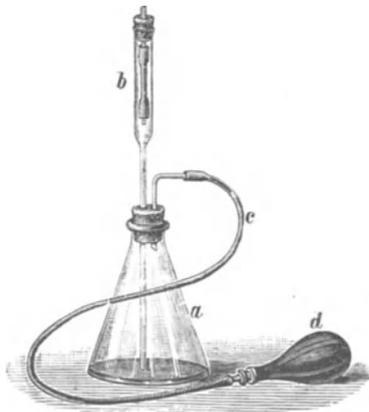
brennbares Gas enthält. Man kann auch statt des Knallgases Wasserstoff und Luft zusetzen. Die Anwendung des Knallgases, welches bei der Explosion vollständig wieder verschwindet, hat aber den Vortheil, dass man sein Volumen nicht genau abzumessen braucht. Bei Wasserstoff muss man nicht nur sein Volumen genau abmessen und die von ihm herrührende Contraction in Rechnung ziehen, sondern man hat auch das angewandte Volumen derart zu bemessen, dass nach der Explosion noch überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist.

Man kann auch, nachdem der Wasserstoff durch Palladium absorbirt wurde, das mit Luft gemischte Sumpfgas mit Kupferoxyd, über welches man es leitet, nach Art der Elementar-Analysen verbrennen, die gebildete Kohlensäure in titrirtem Barytwasser auffangen und den Barytüberschuss durch Normal-Oxalsäure zurückmessen. Man führt den in der Hempel'schen Bürette gemessenen Gasrest zunächst durch einfache Verdrängung in eine mit Wasser gefüllte Bunte'sche Bürette

über, lässt sodann aus dieser das übrige Wasser vollkommen ablaufen, wobei das Gas sich entsprechend mit Luft verdünnt, schliesst die Hähne sofort wieder ab und spannt nun die Bürette, am bequemsten in horizontaler Lage, in ein Stativ, worauf man ihre Ausflussspitze mittelst eines Schlauchstückes mit dem Verbrennungsapparat (siehe Abbildung an citirter Stelle) verbindet, den Aspirator in Gang setzt und mit seiner Hülfe das Gas nach Oeffnung beider Bürettenhähne durch den Verbrennungsapparat befördert. Die nachdringende Luft dient hierbei zum Ausspülen der Bürette und der übrigen Theile des Apparates.

Auf diese Weise wird das Methan (und auch das Kohlenoxyd) von Winkler¹⁾ bestimmt, wenn es sich um relativ geringe Mengen

Fig. 91.



(wie Bestimmung des Methan in den schlagenden Wetterern, des Kohlenoxydes in den Rauchgasen) handelt. Diese sehr genaue Methode, welche die Bestimmung geringster Mengen Methan und Kohlenoxyd gestattet, findet sich im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

6. **Lunge-Winkler's Apparat**²⁾ zur raschen Gehaltsermittlung von Kohlensäure, Salzsäure, schwefliger Säure in Luft verschiedenster Art. Das conische Kölbchen *a* (Fig. 91), dessen bis zu einer im Halse angebrachten Marke ungefähr 125 ccm betragender Inhalt bekannt sein muss und deshalb ein- für allemal durch Einätzung auf

¹⁾ „Lehrbuch der techn. Gasanalyse“ 1885, 93.

²⁾ ibidem S. 76.

der äusseren Wandung verzeichnet wird, dient als Absorptionsgefäss. Dasselbe ist mit einem doppelt durchbohrten, bis zur Marke reichenden Kautschukpfropfen verschlossen, durch welchen das Saugrohr *b* bis auf den Boden führt, während das Ableitungsrohr dicht unter dem Stopfen endet. Das Rohr *b* trägt einen erweiterten Aufsatz, welcher zur Aufnahme eines sich nur nach innen öffnenden Kautschukventils dient. Dieses Ventil stellt man auf die Weise her, dass man ein kurzes Stück schwarzen, starkwandigen Gummischlauchs über einen runden, glatten Holzstab schiebt und sodann in dasselbe mit Hilfe eines scharfen Messers einen etwa 2 cm langen Längsschnitt macht. Man zieht den Schlauch hierauf wieder vom Holzstabe ab, verschliesst sein unteres Ende mit einem kurzen Glasstabe und schiebt in die obere Oeffnung ein beiderseitig offenes Glasrohr, welches durch den einfach durchbohrten Verschlusspfropfen hindurchgeführt wird.

Das Rohr *c* steht durch einen etwa 30 cm langen Schlauch aus bestem, starkwandigem, schwarzem Kautschuk mit der Kautschukbirne *d* in Verbindung. Auch ist dieser Schlauch mit einem 2 cm langen Längsschnitte versehen, wodurch ein Ventil gebildet wird, welches sich beim Zusammendrücken der elastischen Birne nur nach aussen zu öffnen vermag, sich aber bei Aufhebung des Druckes sofort und selbstthätig wieder schliesst. Die Folge hiervon ist, dass die entleerte Birne, ihrer Elasticität nachgebend, die zu ihrer Wiederfüllung erforderliche Luft durch das Ventil *b* entnimmt. Man kann somit durch Zusammendrücken der Kautschukbirne in der hohlen Hand deren Luftinhalt durch das Ventil *c* entleeren und bei Aufhebung des Druckes ein demselben gleiches Volumen Luft oder Gas durch das Ventil *b* an- und durch eine in *a* befindliche Absorptionsflüssigkeit hindurchsaugen.

Die Kautschukbirne *d* hat nicht allein als Druck- und Saugpumpe, sondern auch als Messapparat zu fungiren. Man wählt für den vorliegenden Zweck die mit beinernem Ansatzrohr versehenen, rothen, englischen Spritzen und zwar die mit 1 bezeichnete Grösse, welche sich an allen Verkaufsstätten für chirurgische Artikel vorfindet. Der wirkliche Inhalt dieser Spritzen beträgt etwas über 28 ccm und hiervon lassen sich mit ziemlicher Constanz je 23 ccm durch den Druck der hohlen Hand entleeren. Man hat somit bei einer Gasuntersuchung nur nöthig, die Spritzenfüllungen zu zählen und ihre Zahl mit 23 zu multipliciren, um das Volumen des angesaugten Gases minus dem von der Absorptionsflüssigkeit zurückgehaltenen Theile desselben zu erfahren.

Handhabung. Man verbindet das Rohr *b* durch einen Schlauch mit der Gasentnahmestelle oder begiebt sich gleich selbst mit dem Apparate in die zu untersuchende Atmosphäre und bewirkt zunächst

durch acht- bis zehnmaliges Zusammendrücken der Kautschukbirne *d* die vollkommene Füllung des Apparates mit dem fraglichen Gase. Sodann pipettirt man unter vorübergehender Lüftung des Verschlusspfropfens ein bekanntes Volumen titrirter Absorptionsflüssigkeit in das Gefäß *a*, giebt erforderlichenfalls einen Indicator zu und drückt den Pfropfen wieder fest in den Flaschenhals ein. Das Volumen der angewendeten Absorptionsflüssigkeit ist von dem zu Anfange des Versuchs in dem Kölbchen *a* enthaltenen Gasvolumen in Abzug zu bringen. Jetzt schüttelt man Gas und Flüssigkeit sanft, und ohne den oberen Theil der Flaschenwandung oder gar den Pfropfen zu benetzen, durcheinander, drückt nach beendeter Absorption die Birne kurz zusammen, um ein weiteres Volumen Gas zur Ansaugung zu bringen, schüttelt wieder, saugt auf's Neue an und fährt, während man die Spritzenfüllungen zählt, hiermit so lange fort, bis der Indicator die Vollendung der eingetretenen Reaction kundgiebt.

Die Berechnung des Resultates erfolgt in der beim Reich'schen Apparate¹⁾ angegebenen Weise, jedoch unter Hinweglassung aller Correctionen, weil die Methode überhaupt nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch erheben kann. Wenn

n das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils (entsprechend dem Volumen der normalen Titerflüssigkeit),

m das Volumen des nicht absorbirbaren Gasbestandtheils (entsprechend dem Inhalte des Absorptionsgefäßes minus dem Volumen der Absorptionsflüssigkeit + der Zahl der Spritzenfüllungen \times 23),

n + *m* das Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases bedeutet, so beträgt das Gehalt des Gases an dem absorbirten Gasbestandtheil $\frac{100 \cdot n}{n + m}$ Vol.-Proc.

Die Methode eignet sich besonders zur raschen, wenn auch nur annähernden Bestimmung kleiner Gehalte. Der Apparat selbst zeichnet sich durch Kleinheit, Einfachheit und Billigkeit aus. Die Anwendung desselben zu sogenannten minimetrischen Bestimmungen, welche auf der Herbeiführung eines gewissen Trübungsgrades innerhalb der Absorptionsflüssigkeit beruhen, kann in Anbetracht der damit erreichten, ganz ungenügenden Genauigkeit nach Winkler (l. c.) nicht empfohlen werden.

Beispiele der Anwendung des Apparates. 1. Bestimmung der Kohlensäure (in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-

¹⁾ Winkler's „Techn. Gasanalyse“ 1885, 72; dieses Werk und dieser Band S. 240.

Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft u. s. w.) unter Anwendung von titrirtem Barytwasser zur Absorption und Phenolphthalein als Indicator. Letzteres setzt man in alkoholischer Lösung und nur in geringer Menge zu, so dass die Flüssigkeit eben nur eine deutliche Rothfärbung annimmt. Nach jeder neuen Spritzenfüllung muss andauernd — etwa 20—30 Secunden lang — umgeschüttelt werden; im anderen Falle ist die Absorption eine unvollkommene.

Zur Berechnung giebt Winkler folgendes Beispiel:

Titer des Barytwassers empirisch, annähernd $\frac{1}{10}$ normal. 1 ccm = 0,104 ccm Kohlensäure.

Gesamttinhalt der Absorptionsflasche 128 ccm.

Angewendetes Barytwasser 25 ccm; $n = 0,104 \times 25 = 2,60$ ccm Kohlensäure.

Luftinhalt der Absorptionsflasche $128 - 25 = 103$ ccm.

Zur Entfärbung erforderlich:

19 Spritzenfüllungen à 23 ccm; $19 \times 23 = 437$

m = 540 ccm.

Demnach:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 2,6}{2,6 + 540} = 0,47 \text{ Vol.-Proc.}$$

2. Bestimmung des Chlorwasserstoffs (in der Luft der Salzsäurefabriken, in den Kanal- und Schornsteingasen der Sulfatöfen, in Gasen von der chlorirenden Röstung u. a. m.) unter Anwendung von Normalkalilauge als Absorptionsmittel und wenig Dimethylanilinorange als Indicator. Das Ende der Reaction verräth sich durch einen Farbumschlag von Hellgelb in Roth. Bei Untersuchung sehr verdünnter Gasgemenge verwendet man Zehntel-Normallösung. Verfahren und Rechnung wie bei 1.

3. Bestimmung der schwefligen Säure (in dünnen Röstgasen, in Rauchgasen, im Hüttenrauch u. s. w.) unter Anwendung von normaler Jodlösung als Absorptionsmittel. Zusatz von klarer Stärkelösung als Indicator ist zweckmässig, aber nicht unbedingt nöthig. Die Absorption erfolgt leicht und schnell, langes Schütteln ist nicht erforderlich. Rechnung wie bei 1.

Eisen.

Von

Th. Beckert,

Hütteningenieur und Direktor der Rhein.-Westfäl. Hüttenschule in Duisburg.

Wenn wir von dem rein mechanischen Theil, welcher sich nur mit der Umformung der durch die metallurgischen Prozesse dargestellten Eisenarten beschäftigt, absehen, so zerfällt der Eisenhüttenbetrieb in zwei Hauptzweige, in die Darstellung des Roheisens (Hochofenprocess) und in die Umwandlung desselben in schmiedbares Eisen (Frischprocess).

Die Rohstoffe für den ersten Process sind Eisen- und Manganerze, Zuschläge und Brennstoffe, seine Erzeugnisse Roheisen, Schlacken und Gichtgase, nebensächlich auch Gichtstaub, Gichtschwämme, Sauen u. s. w. Zu den Frischprocessen wird als Rohmaterial fast ausschliesslich Roheisen verwendet, dem in einzelnen Fällen noch Zuschläge hinzutreten. Die Erzeugnisse sind schmiedbares Eisen der mannigfaltigsten Art und Schlacken.

Zu den Erzen rechnen wir ausser den in der Natur vorkommenden eisen- bzw. manganreichen Mineralien, den Eisensteinen und Manganerzen, auch mancherlei Erzeugnisse anderer Prozesse, als Frischschlacken, Walzsinter, Rückstände von der Schwefelsäuredarstellung und der Kupfergewinnung (Kiesabbrände, Auslaugungsrückstände). Die Zuschläge sind fast ausschliesslich Carbonate der alkalischen Erden. An den Brennstoffen interessirt uns neben ihrer Wärmeleistung hauptsächlich die Zusammensetzung der Asche. Die Schlacken sind stets Silicate, z. Th. gemischt mit viel Phosphaten und Eisenoxyduloxyd.

Die Erze, Zuschläge, Brennstoffaschen und Schlacken haben hinsichtlich der analytischen Behandlung soviel Uebereinstimmendes, dass wir dieselben gemeinschaftlich besprechen können. Da ferner auch in den Eisensorten überall dieselben Bestandtheile auftreten (einzelne seltene ausgenommen) und zu bestimmen sind, so zerfällt unser Gegenstand naturgemäss in die zwei Abschnitte: Analyse der Erze und Analyse des Eisens.

I. Analyse der Erze (Zuschläge, Schlacken).

A. Qualitative Untersuchung.

Die in der Natur vorkommenden Eisenerze sind entweder Oxyd bezw. Oxyduloxyd (Rotheisenstein, Magneteisenerz), Oxydhydrat (Brauneisenstein) oder Eisencarbonat (Spath- und Thoneisenstein); seltener sind die natürlichen Silicate (Chamosit, Knebelit) und der Chromeisenstein. Die als Erze verwertheten Rückstände anderer Processe sind entweder Oxyd (Kiesabbrände) oder Silicate mit grossen Mengen Oxyduloxyd (Frischschlacken) oder letzteres allein (Walzsinter, Hammerschlag).

In allen diesen Stoffen bildet das Eisen den Hauptbestandtheil; nach ihm wird man also nicht suchen, sondern höchstens nach dem Vorhandensein der einen oder der anderen Oxydationsstufe. Da die natürlichen Erze überdies nie vollkommen rein sind, sondern immer fremde Stoffe enthalten oder auch mit anderen Mineralien durchsetzt sind, so finden wir in ihnen fast jederzeit Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Baryt, Magnesia, selten Alkalien, deren Nachweis, weil jedem Chemiker bekannt, hier übergangen werden kann. Ebenso verhält es sich mit Wasser und organischer Substanz, welche letztere in Rasenerzen und Kohleneisensteinen stets enthalten ist.

Der Werth der Eisenerze hängt ausser von ihrem Eisengehalt wesentlich auch von der An- oder Abwesenheit gewisser Stoffe ab. Während Mangan einerseits den Werth des Erzes häufig erhöhen wird, drücken die Verunreinigungen, bestehend in Phosphorsäure und Schwefelsäure, Schwefel, Kupfer, Blei, Zink, Antimon und Arsen denselben oft sehr bedeutend herab. Diese Stoffe sind es desshalb gewöhnlich in erster Linie, auf welche eine qualitative Prüfung nothwendig wird. Zuweilen wird man Veranlassung haben, auch nach den mehr gleichgiltigen oder sehr selten auftretenden Stoffen Kobalt, Nickel, Chrom und Titan zu suchen.

Der Nachweis von **Wasser**, welches nicht nur als Feuchtigkeit, sondern oft als Bestandtheil der Mineralverbindung vorhanden ist, kann ebenso wie der von organischer Substanz und Kohlensäure zuweilen zur Charakterisirung des Erzes dienen.

Mangan. Durch Schmelzen einer geringen Menge Erzpulver mit der sechsfachen Menge Soda und einer Kleinigkeit Salpeter auf dem Platinblech erhält man bei Gegenwart des gesuchten Metalls eine mehr oder weniger stark grün gefärbte Schmelze. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich.

Phosphorsäure. Man stellt eine salpetersaure oder eine von überschüssiger Säure freie und mit Ammoniumnitrat versetzte salzsaure Lösung

des Erzes her, erwärmt diese nahezu auf Siedehitze und ein gleiches Volumen Molybdänlösung¹⁾ auf 40—50°, tropft erstere allmählich in die letztere ein und schüttelt dann 5—10 Minuten tüchtig durcheinander, wodurch sich der bekannte gelbe Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon ausscheidet; ist der Gehalt an Phosphorsäure sehr gering, so erfolgt seine Ausscheidung oft erst nach längerem Stehen bei 80°; die Ausscheidung wird durch Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstab beschleunigt, ja oft erst hervorgerufen. Falls zu vermuthen ist, dass das zu untersuchende Erz sehr wenig Phosphorsäure enthält, wie z. B. die zur Bessemereisenerzeugung geeigneten Rotheisensteine, die Eisenspathe, viele Magneteisenerze, so ist es rathsam, mehrere Gramm zu verwenden und die Lösung möglichst einzuengen.

Schwefelsäure wird durch die bekannte Heparreaction nachgewiesen.

Schwefel. Ist das Vorhandensein von Sulfid nachzuweisen, so bedient man sich entweder der Wiborgh'schen Schwefelbestimmung (s. u.) oder man behandelt die mit Soda und Borax gemengte Erzprobe mit dem Löthrohr auf Kohle reducirend, worauf die Heparreaction ebenfalls eintritt.

Kupfer. Man löst eine Probe des Eisenerzes in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, engt durch Eindampfen ein und taucht einen dicken Platindraht in die Lösung, welche bei Gegenwart von Kupfer die Bunsenflamme grün färbt, oder man bringt die Lösung in eine Platinschale und setzt einen eisernen Nagel hinein, auf welchem sich das Kupfer niederschlägt. Ist der Kupfergehalt sehr gering, so empfiehlt es sich, das Kupfer bei 70° aus der sauren Eisenlösung mit Schwefelwasserstoff auszufällen und den Niederschlag vor dem Löthrohr in der Boraxperle zu prüfen.

Blei. Die salzsaure Lösung des Erzes wird nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer Porzellanschale stark eingedampft und dann mit ein Drittel ihres Volumens Alkohol gemischt. Bringt man sie dann in ein kleines Becherglas, so ist eine etwa erfolgte Ausscheidung von schwefelsaurem Blei leicht zu erkennen. Um jeder Verwechslung mit schwefelsaurem Baryt vorzubeugen, prüft man den Niederschlag zweckmässig mit Schwefelammonium.

Zink. Zinkhaltige Erze geben, vor dem Löthrohr mit Soda reducirend behandelt, einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag, der mit Kobaltsolution eine schöne gelblichgrüne, nach völligem Erkalten am deutlichsten auftretende Farbe annimmt. Ist der Zinkgehalt sehr gering, so wendet man am besten die unter B angegebene Methode an.

Antimon. Man löst eine Probe des feingepulverten Erzes in Königswasser, dampft wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, löst, nachdem alle

¹⁾ Bereitung derselben s. unter „Handelsdünger“.

Salpetersäure verjagt ist, den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und bringt die aus einigen Tropfen bestehende Lösung mit einem Stückchen Zink auf den Deckel eines Platintiegels. Selbst die geringsten Spuren Antimon ergeben einen braunen Fleck.

Etwas grössere Mengen erkennt man an dem weissen, beim Daraufblasen verschwindenden Beschlag, welcher sich ergibt, wenn eine Erzprobe mit Soda auf Kohle reducirend geschmolzen wird.

Arsen giebt bei derselben Behandlung mit dem Löthrohr ebenfalls einen weissen Beschlag, der sich aber in weit grösserer Entfernung von der Probe ablagert und weit flüchtiger ist als der Antimonbeschlag. Gleichzeitig entwickelt sich ein starker, knoblauchartiger Geruch nach Arsen-suboxyd.

Kobalt und Nickel. Man fällt die salzsaure Lösung des Erzes mit Ammoniak und Schwefelammonium, zieht den erhaltenen Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure aus und prüft den etwa verbleibenden schwarzen Rückstand in der Oxydationsflamme mit Borax (blaue Perle mit Kobalt, hyacinthfarbige, in der Kälte blassgelbe Perle mit Nickel).

Chrom erkennt man in sehr geringen Spuren am sichersten durch die blaue Färbung der ätherischen Lösung von Ueber-Chromsäure, welche bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Chromsäure in saurer Lösung gebildet wird. Man schmilzt das feingepulverte Erz mit einer Mischung von 6 Th. Soda und 1 Th. chlorsaurem Kali, zieht die Schmelze mit Wasser aus und säuert die Lösung mit Schwefelsäure an. Zur Bereitung von Wasserstoffsperoxyd zerreibt man ein erbsengrosses Stück Bariumsperoxyd mit wenig Schwefelsäure, welche mit 5 Theilen Wasser verdünnt ist, setzt 150 ccm Wasser hinzu und filtrirt. 6—8 ccm des Filtrates werden im Reagensglase mit Aether übergossen und die saure Lösung der Schmelze in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugefügt. Die Aetherschicht färbt sich, falls die geringste Menge Chrom vorhanden ist, deutlich blau. Diese Prüfung setzt die Abwesenheit von Vanadiumverbindungen voraus, da Vanadinsäure mit wasserstoffsperoxydhaltigem Aether geschüttelt eine rothe Färbung giebt.

Man kann auch die oben erhaltene wässrige Lösung der Schmelze mit Essigsäure ansäuern und mit essigsaurem Bleioxyd versetzen (citronengelber Niederschlag).

Titansäure. Man schmilzt eine nicht zu kleine Probe des Erzes mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser, filtrirt von der Kieselsäure ab und bringt die Lösung sammt einigen Stückchen Zink in ein grosses Reagensglas. Bei Gegenwart von Titansäure stellt sich nach einiger Zeit eine violette Färbung der Flüssigkeit ein. Oder man prüft eine Probe des feingepulverten Erzes mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme durch anhaltendes Blasen mit dem Löthrohr.

Bei Gegenwart von Titansäure entsteht eine blutrothe Perle. Zusatz von Zinn beschleunigt das Eintreten der Färbung. Ist diese Prüfung wegen Vorhandenseins anderer Metalle, wie Kobalt u. dgl., in der ursprünglichen Substanz nicht ausführbar, so scheidet man zuerst die Titansäure ab. Man benutzt hierzu einen anderen Theil der Lösung der mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltenen Schmelze. Man reducirt das Eisenoxyd durch wässrige schweflige Säure und kocht die Lösung andauernd im Kohlen-säurestrom. Der etwaige gefällte Niederschlag wird filtrirt und mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme (zweckmässig unter Zusatz von Zinn) vor dem Löthrohr geprüft. Die Phosphorsalzperle ist bei Gegenwart von Titansäure heiss gelb, kalt violett. Die Färbung verschwindet in der Oxydationsflamme. Da eisenhaltige Titansäure, wie schon oben erwähnt, in der Reductionsflamme eine blutrothe Perle giebt, so prüft man auf dieses charakteristische Verhalten durch Zusatz von Eisenvitriol.

B. Quantitative Analyse.

Vollständige, auf alle Bestandtheile sich erstreckende quantitative Analysen der Eisensteine, Zuschläge und Schlacken gehören nicht zu den am häufigsten vorkommenden Arbeiten des Eisenhüttenchemikers. Sie werden in der Regel nur in grösseren Zeitabständen von Durchschnittsproben der einzelnen Erzsorten ausgeführt als Grundlage für die Möllerberechnung, ferner wenn aus der Zusammensetzung der Schlacke die Richtigkeit jener geprüft werden soll oder behufs Abschlusses von Erzankäufen. In den weitaus meisten Fällen, z. B. behufs laufender Controle des Werthes angelieferter Erze, begnügt man sich mit der Feststellung des Gehalts an werthvollen oder schädlichen Bestandtheilen, als Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Zink, Kieselsäure; neben der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes genügt sehr häufig schon diejenige der ersten beiden Metalle, die man dann möglichst auf maassanalytischem Wege ausführt. Obwohl nun die Titrirmethoden als die am meisten angewendeten an der Spitze unserer Darstellung zu stehen hätten, so möge doch die Gewichtsanalyse vorausgeschickt werden, weil in manchen Fällen der Titration ebensolche Trennungen vorauszu gehen haben, wie es in jener der Fall ist.

Probenahme. Beide Arten der Analyse können nur dann zu wirklich brauchbaren, Täuschungen ausschliessenden und niemand benachtheiligenden Ergebnissen führen, wenn die dem Chemiker übergebene Probe auch wirklich dem Durchschnitt des Haufwerks entspricht, welchem sie entnommen wurde. Das zu erreichen ist oft sehr schwierig und erfordert umfängliche Vorarbeiten. Je feinstückiger und gleichartiger die zu probirenden Erze sind, desto leichter ist die Aufgabe; es genügt dann z. B. von jedem ein-

laufenden Eisenbahnwagen eine immer gleiche, vielleicht ein Paar Kilogramm betragende Menge Erz zu entnehmen, in einem grossen Kasten aufzusammeln und nach einer gewissen Zeit (wöchentlich) oder nach der Anfuhr einer im Voraus vereinbarten Anzahl Wagen eine Durchschnittsprobe herzustellen. Hat man es mit grobstückigem Material zu thun (Zuschläge, spanische Rotheisensteine), so ist es ungleich schwieriger, einen richtigen Durchschnitt zu erhalten, da die Stücke oft von einander sehr verschieden sind und es nicht wohl möglich ist, die Stücke verschiedener Zusammensetzung in dem richtigen Mengenverhältniss zu entnehmen. Es ist dann am zweckmässigsten, mit dem Verkäufer Vereinbarung dahin zu treffen, dass irgend eine im Voraus zu bestimmende unterwegs befindliche Wagenladung als Durchschnitt der ganzen Sendung (Schiffsladung) betrachtet werden soll. Diese Wagenladung wird dann gesondert entladen und auf einem Steinbrecher (zweckmässiger, aber auf Eisenhütten selten vorhanden, sind hierfür Walzwerke) möglichst weit zerkleinert; aus ihr entnimmt man dann die Durchschnittsprobe.

Zu diesem Zweck breitet man das im Kasten aufgesammelte oder unter dem Steinbrecher befindliche Material auf einem mit Platten belegten Platz zu einer kreisförmig begrenzten Schicht aus und mischt es über den Kegel, d. h. man wirft mit der Schaufel, vom Rande aus beginnend, das Material in der Mitte auf einen Haufen, an dessen Böschung jede weitere darauf geworfene Menge herabrollt und so sich nach allen Seiten gleichmässig vertheilt. Bildet das Erz einen Kegel, so zieht man es wieder auseinander und verfährt in derselben Weise. Nach dreimaligem Mischen wird die ausgebreitete Erzsicht durch zwei Durchmesser des Kreises geviertheilt, und von diesen Theilen nimmt man zwei gegenüberliegende oder auch bloss einen, um damit in derselben Weise zu verfahren, bis die entnommene Probe etwa 1—2 kg beträgt. Diese zerkleinert man in einem eisernen Mörser bis auf etwa Hirsekorngrosse und behandelt sie in der beschriebenen Weise weiter, bis endlich eine entsprechend grosse dem Analytiker zu übergebende Probe übrig bleibt. Das grösste Korn derselben soll bei Proben von weniger als

	100 g	nicht mehr als	0,5 mm
- - -	100—500 g	- - -	1 mm
- - -	500—1000 g	- - -	2 mm
- - -	1000—2000 g	- - -	3 mm Durchmesser haben.

Für Rasenerze und kalkhaltige Eisensteine ist, wegen der ungleichen Vertheilung des Kalkes, die Probe noch im Achatmörser feinzureiben. Eine gleiche Menge Probematerial erhält der Verkäufer und eine dritte wird für allenfalls nöthig werdende Schiedsproben versiegelt. Diese Proben sind vor dem Einwägen noch soweit zu zerreiben, dass sie durch ein Sieb mit etwa $\frac{1}{2}$ mm weiten Maschen gehen. Für gewisse Bestimmungen ist es zweckmässig, grössere Proben zurückzubehalten.

a) Gewichtsanalyse.

Bestimmung des Wassers bzw. **Glühverlustes**. In der Regel handelt es sich nur um die Bestimmung der Feuchtigkeit, die man mit möglichst grossen, ganz frischen Proben in einem Trockenschrank für Roth- und manganarme Brauneisensteine bei 110° , für manganreiche Brauneisensteine bei 100° und für torfhaltige mulmige Rasenerze bei 90° vornimmt. Soll ausnahmsweise der Gehalt an Constitutionswasser in Brauneisensteinen bestimmt werden, dann erfolgt dies, falls die Erze frei sind von Carbonaten und Eisenoxydul, durch allmählich gesteigertes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht. Findet jedoch in Folge Anwesenheit der genannten Verbindungen eine Abgabe von Kohlensäure oder Aufnahme von Sauerstoff statt, so kann das Wasser nur durch Auffangen im Chlorcalciumrohr oder in einem ähnlichen Apparat bestimmt werden. Man bringt dann 1 g des feingepulverten Erzes in ein Schiffchen, schiebt es in ein Stück Verbrennungsrohr, erhitzt dieses und leitet einen Strom getrockneter Luft über das Erz. Bei Gegenwart von organischer Substanz, wie sie sich z. B. in Rasenerzen stets findet, ist eine genaue Wasserbestimmung überhaupt nicht möglich. Viel häufiger wird die Bestimmung des Glühverlustes, also der Summe von Wasser, Kohlensäure und etwa vorhandener organischer Substanz verlangt, weil man aus diesem und dem Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydulgehalt auf die Menge der schlackenbildenden Bestandtheile des Erzes schliessen kann.

Lösen der Erze. Das beste Lösungsmittel ist rauchende Salzsäure, welche man bei 50° in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln auf das sehr fein gepulverte Erz einwirken lässt. Das Erwärmen erfolgt zweckmässig auf einem Sandbad oder auf der erhitzten Eisenplatte. Die für die Gewichtsanalyse und manche Titrirmethoden erforderliche Oxydation des Eisenoxyduls nimmt man gleichzeitig durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat vor. Falls die Lösung für die darauf folgenden Operationen besser eine schwefelsaure ist, so bedient man sich der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten concentrirten Schwefelsäure und erwärmt bis auf 100° .

Wird der ungelöste Rückstand nicht weiss, sondern bleibt er gefärbt, so verdünnt man die Lösung, filtrirt sie ab und schliesst den Rückstand entweder mit Natriumkaliumcarbonat auf, oder man feuchtet ihn nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit ein Paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure an und verflüchtigt die Kieselsäure mit Flusssäure. Nach dem Abdampfen bis zum Wegrauchen der Schwefelsäure fügt man die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Lösung der Erze in Schwefelsäure wird ausserordentlich erleichtert durch vorhergehende Reduction zu Metall; diese kann sowohl mit Wasser-

stoff oder Leuchtgas als mit Zinkstaub erfolgen. Behufs Ausführung des ersteren Verfahrens bringt man das abgewogene Erz in einem Platin- bzw. Porzellanschiffchen oder auf einem gebogenen Kupferblech in ein Stück Verbrennungsrohr, spannt dieses in eine Klemme, leitet das Gas darüber und erhitzt es mit einem bis zwei Gasbrennern auf Rothglut. Der Gasstrom muss so stark sein, dass am offenen Ende des Rohres eine kleine Flamme brennt. Nach 10—15 Minuten ist die Reduction erfolgt. Das Lösen nimmt man dann in verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) vor, in welche man das im Gasstrom erkaltete Schiffchen möglichst rasch einträgt.

Nach dem zweiten Verfahren von Donath und Jeller¹⁾ wird das feingeriebene Erz in einem Porzellantiegel mit dem ungefähr gleichen Volumen Zinkstaub gemengt, mit etwas ebensolchem bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 5—8 Minuten lang heftig geglüht. Die Reaction ist so energisch, dass man das Erglühen des Inhalts durch die Tiegelwand hindurch bemerken kann. Damit die Reduction vollständig werde, müssen oxydulhaltige Erze vorher durch Befeuchten mit Ammoniumnitrat und nachheriges Glühen in lediglich Oxyd enthaltende umgewandelt werden. Der Eisengehalt des Zinkstaubes ist vorher zu bestimmen.

Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure. Beim Verschmelzen gut bekannter Erze genügt häufig die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes (aus Kieselsäure, Quarzsand, Schwerspath, Thon und unzersetztem Nebengestein bestehend) und des Eisens zur Controle. Man verdünnt dann die auf eine der oben angegebenen Arten hergestellte Lösung, filtrirt und glüht den Rückstand im Platintiegel über der Gebläselampe. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so dampft man zweimal zur Trockne, löst in Säure, filtrirt und glüht. Da die Kieselsäure fast nie vollkommen rein ist, so empfiehlt es sich, sie nach dem Wägen mit Flusssäure wegzudampfen, die Schwefelsäure abzurauchen, den Rest durch kohlen-saures Ammon zu verjagen und den Rückstand kräftig zu glühen. Die Gewichtsabnahme entspricht der reinen Kieselsäure²⁾.

Eisenoxyd und Thonerde. Das Eisenoxyd bestimmt man nie gewichtsanalytisch; auch wenn Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmt werden soll, bedient man sich der Titrirmethoden und nur wenn Thonerde zu bestimmen ist, so fällt man sie mit dem Eisenoxyd gemeinschaftlich aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak, dampft das überschüssige Fällungsmittel weg, filtrirt, glüht und wägt. Der Gewichtsunterschied der beiden Oxyde und des titrimetrisch gefundenen Eisenoxyds entspricht der Thonerde. Ist Phosphorsäure vorhanden, so ist diese gesondert zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

¹⁾ Z. anal. Ch. 1886, 361.

²⁾ Bei Anwesenheit von Schwerspath und Thon schliesst man den Rückstand vor dem Abdampfen mit kohlen-saurem Natronkali auf.

Mangan. Die Bestimmung des Mangans ist in den letzten Jahren der Gegenstand so vielseitiger Studien gewesen, dass ein vollständiger Ueberblick über die zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden die Grenzen des hierfür zu Gebote stehenden Raumes um das Vielfache übersteigen würde. Es sei deshalb gestattet, hier und unter dem Abschnitt „Maassanalyse“ nur eine geringe Zahl der als bewährt gefundenen Methoden zu beschreiben. Die sämtlichen Methoden lassen sich eintheilen in solche, die eine vorhergehende Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde erforderlich machen und in solche, bei denen die Ausfällung des Mangans unmittelbar erfolgt.

Da bei der Gewichtsanalyse nur erstere in Anwendung kommen, so wenden wir uns zuerst zu der

A. Trennung des Mangans von Eisen und Aluminium,
welche meist auf folgenden drei Wegen vorgenommen wird:

a) Acetatmethode. Die salzsaure oxydirte Lösung von 1—2 g Erz (bei sehr geringem Mangangehalt entsprechend mehr) wird zur Trockene verdampft, in möglichst wenig warmer Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung filtrirt. Das vollkommen erkaltete Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon sehr genau, d. h. so weit neutralisirt, dass die Flüssigkeit eben beginnt trübe zu werden. Ist ein wirklicher Niederschlag entstanden, so wird derselbe durch einige Tropfen Salzsäure gelöst und alsdann von Neuem mit kohlensaurem Ammon neutralisirt. Man bereitet sich zu dem Neutralisiren zweckmässig zwei Lösungen von kohlensaurem Ammon, eine ziemlich concentrirte und eine sehr verdünnte, welche letztere man gegen das Ende der Operation zusetzt. Im Anfange kann man das Salz auch als Pulver anwenden.

Ist die Flüssigkeit neutralisirt, so setzt man auf je 1 g gelöstes Eisen $\frac{3}{4}$ g essigsaures Ammon hinzu, erhitzt in einer Porzellanschale zum Sieden und setzt das Kochen etwa 1 Minute fort. Man lässt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen, decantirt die farblose Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas essigsaures Ammon hinzufügt. Der Niederschlag besteht aus basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält ausserdem die etwa vorhandene Thonerde und Phosphorsäure; in ihm kann das Eisen titrimetrisch ermittelt werden.

Bei guter Ausführung der Neutralisation, die übrigens Uebung und Geduld erfordert, genügt es, die Trennung nur einmal auszuführen. Besitzt man noch nicht genügende Uebung, so empfiehlt es sich, die Trennung nach dem Lösen des Eisenoxydniederschlags zu wiederholen und das Filtrat mit dem ersten zu vereinigen. Auf jeden Fall hat man sich davon zu überzeugen, dass der Niederschlag manganfrei ist, zu welchem Zweck man

eine Probe mit Salpetersäure und manganfreiem Bleisuperoxyd kocht, wobei keine Rothfärbung mehr auftreten darf.

Um die Arbeit, welche durch das Auswaschen des gegen das Ende hin leicht durch's Filter gehenden voluminösen Eisenoxyd-Thonerdeacetatniederschlags sehr langwierig wird, abzukürzen, ist es zweckmässig, sich der partiellen Filtration zu bedienen und damit das Auswaschen vollständig zu umgehen. Man fällt zu diesem Zweck nicht in einer Porzellanschale, sondern in einem grossen birnförmigen Kolben¹⁾, den man nach dem Neutralisiren und Verdünnen mit Wasser auf nahezu 1 Liter unmittelbar (also ohne Einschaltung eines Drahtnetzes) über einen sehr grossen Bunsenbrenner bringt. Man braucht nicht zu befürchten, dass der Kolben springt, wenn er diese Behandlung einmal ausgehalten hat; Referent kann dies nach eigener Erfahrung nur bestätigen. Hat der Inhalt etwa $\frac{1}{2}$ Minute lebhaft gekocht, so giesst man ihn in einen bereitstehenden Literkolben, füllt diesen entweder mit kochendem Wasser bis zur Marke auf oder liest den Inhalt an Marken ab, die im Abstand von 1 zu 1 ccm ober- und unterhalb der Hauptmarke auf dem Hals des Messkolbens angebracht sind und filtrirt durch ein grosses trocknes Faltenfilter in einen $\frac{3}{4}$ Literkolben, der oberhalb und unterhalb der Marke ebenfalls, aber von 0,75 zu 0,75 ccm getheilt ist, oder auch in einen Messcylinder, was binnen 1 Minute vor sich geht, so dass die Flüssigkeit dabei nur um wenige Grade abkühlt. Der auf diese Weise in kürzester Frist gewonnene Theil der Flüssigkeit wird zur Fällung des Mangans benutzt, der Rest mit dem Niederschlag weggeworfen.

Bei sehr genauen Arbeiten ist es rathsam, die Temperaturerniedrigung und das Volumen des Niederschlags zu berücksichtigen. Für ersteren Zweck dient nachstehende Tabelle²⁾; letzteres ist für 1 g Eisen zu 0,7 ccm anzunehmen.

100°	95°	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°	45°
100·00	100·37	100·72	101·07	101·40	101·71	102·02	102·31	102·63	102·84	103·08	103·30
—	100·00	100·36	100·69	101·02	101·33	101·64	101·93	102·21	102·46	102·70	102·91
—	—	100·00	100·34	100·64	100·97	101·20	101·57	101·85	102·10	102·33	102·56
—	—	—	100·00	100·32	100·63	100·94	101·23	101·50	101·75	101·98	102·21
—	—	—	—	100·00	100·30	100·62	100·90	101·17	101·42	101·62	101·88
—	—	—	—	—	100·00	100·30	100·59	100·86	101·11	101·34	101·57
—	—	—	—	—	—	100·00	100·28	100·55	100·80	101·03	101·26
—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·27	100·51	100·74	100·97
—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·24	100·47	100·70
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·23	100·45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·22

¹⁾ C. G. F. Müller, St. u. E. 1886, 98.

²⁾ Z. angew. Ch. I, 220.

b) Ammoniumcarbonat-Methode. Die oxydirte salzsaure und von Sulfaten freie Lösung des Erzes wird zur Trockne verdampft (bei vorsichtiger Regulirung der Flamme kann dies direct im Becherglase auf dem Sandbade oder in der Porzellanschale auf dem Drahtnetz geschehen) und der Rückstand in salzsäurehaltigem, warmem Wasser gelöst. Man setzt alsdann Salmiak (auf je 1 g Erz ca. 5 g hinzu) und verdünnt mit Wasser so stark, dass auf je 1 g Erz wenigstens $\frac{1}{4}$ Liter Flüssigkeit kommt. Hierauf neutralisirt man den grössten Theil der freien Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Man setzt letztere so lange hinzu, bis eine beginnende Trübung der Flüssigkeit entstanden ist. Sollte statt dessen ein bleibender Niederschlag entstanden sein, so fügt man einige Tropfen Essigsäure hinzu und wartet die Wiederauflösung des Niederschlages ab. Nunmehr erhitzt man langsam zum Sieden und unterhält das Kochen so lange, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Der sich rasch absetzende, aus basischem Eisen- und Aluminiumchlorid sowie Phosphorsäure bestehende Niederschlag wird, da er sich kaum auswaschen lässt, ohne durch's Filter zu gehen, durch partielle Filtration von der Hauptmenge der Flüssigkeit getrennt. War die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich, so hatte man entweder nicht genügend neutralisirt oder zu viel Essigsäure zum Auflösen des etwa entstandenen Niederschlages gebraucht. Man fügt alsdann vor dem Filtriren unter Umrühren noch wenige Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlages. Ammoniakgeruch darf nicht wahrnehmbar sein oder der Ueberschuss ist wegzukochen.

Das bei richtig geführter Operation schwach saure und farblose Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert (um eine Ausscheidung von Manganoxydhydrat zu verhüten), in einer Porzellanschale über freiem Feuer auf einen kleinen Rest eingedampft und noch heiss mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Ein hierbei etwa noch entstehender Niederschlag (von Eisenoxyd und Thonerde) wird rasch abfiltrirt.

c) Sulfatmethode. Diese von Kessler¹⁾ mitgetheilte Methode hat vor den vorher beschriebenen den Vorzug, dass sich der Niederschlag sehr gut auswaschen lässt. In der oxydirten sauren Lösung wird die freie Säure mit Ammoniak grösstentheils abgestumpft, worauf man mit Ammoniumcarbonat vollkommen neutralisirt, zuletzt unter Umrühren durch tropfenweisen Zusatz aus einer Bürette bis zur beginnenden Trübung. Selbst wenn sich ein kleiner Niederschlag abgesetzt hat, aber die Flüssigkeit noch tiefbraun ist und wenn sie deutlich, aber schwach sauer reagirt, ist kein Ausfallen der Monoxyde zu befürchten. Auf Zusatz von Ammo-

¹⁾ Z. anal. Ch. **11**, 258 u. **18**, 3.

niumsulfat (1 g für 1 g Eisen) fällt jetzt in der Kälte basisches Eisensulfat von brauner Farbe (wie die des Hydroxyds) aus. Ist der Niederschlag heller gefärbt, so deutet das auf ungenaue Neutralisation und Eisen bleibt gelöst. Der sehr voluminöse Niederschlag lässt sich anfänglich schlecht filtriren, aber sehr gut auswaschen und geht nicht durch's Filter. Die Thonerde bleibt zum Theil in der Lösung, kann aber durch nachträglichen Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniumacetat und Kochen vollständig abgetrennt werden. Auch hier ist die partielle Filtration gut anzuwenden.

B. Abscheidung und Bestimmung des Mangan.

a) Fällung als Mangansuperoxyd. Man bedient sich hierzu entweder des Broms, des Bromwassers bezw. nach Wolff der Bromluft oder auch des Wasserstoffsuperoxyds. Man neutralisirt die Filtrate, wenn sie stark sauer sind, nahezu mit Ammoniak oder Natriumcarbonat, concentrirt sie durch Eindampfen bis auf etwa 250 ccm und setzt zu der auf 50° abgekühlten Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd oder ein Paar Tropfen Brom bezw. soviel Bromwasser, bis sie vollkommen gelb erscheint und erwärmt anfangs gelinde, später bis zum Kochen; der Zusatz von Oxydationsmitteln wird wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Bildung einer Spur Uebermangansäure röthlich gefärbt erscheint. Letztere wird durch ein Paar Tropfen Alkohol reducirt, der abfiltrirte Niederschlag anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Vol. HCl auf 99 Vol. Wasser), dann mit reinem Wasser ausgewaschen, geglüht und in Manganoxyduloxyd übergeführt. Hat man grössere Mengen Niederschlag zu glühen, so darf man zuerst nur gelinde erhitzen und erst nach dem Verkohlen des Filters starke Hitze geben.

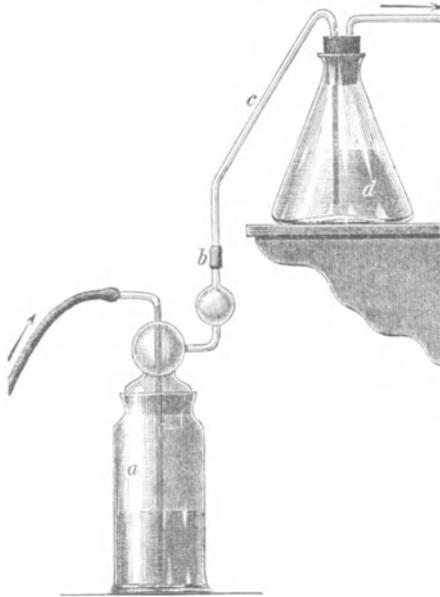
Stammte das Filtrat von einer Fällung mit fixen Alkalien, so kann der Niederschlag nicht durch blosses Glühen für die Wägung vorbereitet werden. Man löst ihn vielmehr in Salzsäure unter Zugabe von etwas Natriumhyposulfit und fällt ihn in einer Porzellan- oder Platinschale kochend mit Natriumcarbonat als kohlen-saures Manganoxydul, das nach sorgfältigem Auswaschen durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und gewogen wird. Dabei ist sowohl das Filtrat als das Waschwasser auf etwa nicht gefälltes bezw. durch's Filter gegangenes Mangan zu prüfen. Durch Eindampfen beider Flüssigkeiten zur Trockne und Lösen in siedendem Wasser ist der kleine, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Rest zu gewinnen, auf einem kleinen Filter zu sammeln und mit der Hauptmenge des Niederschlags zu glühen.

Viel bequemer ist die Wolff'sche Fällungsmethode¹⁾ mit Bromluft. Ein durch Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche *a*, auf deren Boden sich Brom be-

¹⁾ Z. anal. Ch. **22**, 520.

findet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch die möglichst kurze Gummischlauchverbindung *b* in die Röhre *c* ein und streicht durch die sehr stark ammoniakalisch gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in der grossen Erlenmeyer'schen Kochflasche *d* befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittelst einer Rohrleitung in's Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlags sich scharf abgechieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein vertheiltem Niederschlag erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muss nach der

Fig. 92.



Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Ueberschuss von Ammoniak hinzu; dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan (Braunstein) ein etwa 15—20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält und lässt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Gas (Stickstoff?, Brom) austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtrirt dann sofort und benutzt dabei, um anderen Beschäftigungen nachgehen zu können, den Kaysser'schen

Heber mit Kugelventil, der bei der Fällung als Zuleitungsrohr diene, wäscht mit kaltem Wasser aus, glüht und wägt.

Statt Wind durch den Apparat zu treiben, kann man natürlich auch mit der Wasserluftpumpe einen Luftstrom hindurchsaugen.

Das Mangansuperoxyd ist jederzeit durch Kieselsäure, welche das Ammoniak aus den Wänden der Glasgefäße gelöst hat, sowie bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Zink und alkalischen Erden auch durch diese verunreinigt, wesshalb vor der Wägung eine Reinigung des Niederschlags erforderlich ist. Man löst ihn deshalb in Salzsäure und Natriumhyposulfit oder schwefliger Säure, verjagt durch Kochen die schweflige Säure, neutralisirt nahezu mit Ammoniak, setzt einen Ueberschuss von Ammoniumacetat und etwas Essigsäure hinzu und bringt die Lösung in eine Druckflasche, welche von derselben nur bis zu $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ erfüllt werden darf. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, verschliesst und verbindet die Flasche und erhitzt sie 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 80—90°, wodurch Kobalt, Nickel und Zink als Sulfide ausfallen. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Versetzen mit viel Ammoniak wird abermals mit Brom gefällt. Die Kieselsäure, welche von Neuem in den Niederschlag eingegangen ist, wird nach dem Wägen als Manganoxyduloxyd durch Lösen und Eindampfen abgeschieden und in Abzug gebracht.

Chrom ist ohne Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse.

b) Abscheidung als Schwefelmangan. Obwohl wenig beliebt, verdient dieses Verfahren wegen der Genauigkeit der Trennung des Mangan von den alkalischen Erden (und wegen der Freiheit des Niederschlags von Kieselsäure) doch vielfach den Vorzug vor der Fällung als Superoxyd; die Verbindung muss aber als grünes Sulfid gefällt werden.

Die essigsäure Lösung des Manganoxyduls wird nach der Abscheidung der Sulfide von Kobalt, Nickel und Zink kochend heiss mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak und, ohne Unterbrechung des Kochens, ebenfalls im Ueberschuss mit gelblichem Schwefelammonium versetzt, wodurch sofort wasserfreies grünes Mangansulfid ausfällt. Nach weiterem, einige Minuten andauerndem Kochen und Absitzen wird sofort filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält zwar noch kleine, aber unbedeutende Mengen Mangan. Diese können nur durch Abdampfen der Lösung, Verjagen der Ammonsalze, Lösen in Salzsäure und Fällern mit Brom gewonnen werden.

Der noch feuchte Sulfidniederschlag wird mit dem Filter in den Tiegel gebracht, das Papier bei niedriger Temperatur verbrannt, an der Luft zu Oxyduloxyd oxydirt und endlich bis zu gleichbleibendem Gewicht etwa 30 Minuten stark geglüht.

Das schwefelammoniumhaltige Filtrat wird mit Salzsäure erwärmt und

vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Dann können in der Flüssigkeit die alkalischen Erden wie gewöhnlich bestimmt werden.

Kalk und Magnesia finden sich in den Filtraten von der Manganfällung. Kalk wird in bekannter Weise als Oxalat, Magnesia als Phosphat bestimmt.

Baryt ist in den Eisenerzen fast stets als Schwerspath, sehr selten als Witherit, in Manganerzen (Psilomelanen) häufiger als Vertreter des Manganoxyduls, in den Hochofenschlacken als Schwefelbarium enthalten. Im ersten und letzten Fall finden wir ihn beim unlöslichen Rückstand bezw. der Kieselerde und trennen ihn von ihr durch Aufschliessen mit Natriumcarbonat. Im zweiten und dritten Falle wird er nach dem Ausfällen des Kalkes mit Schwefelsäure abgeschieden.

Alkalien. Die Bestimmung dieser nimmt man, wie es bei Silicaten stets geschieht, in der durch Aufschliessen mit Flusssäure von der Kieselsäure befreiten Substanz vor; alle Fällungen sind mit Ammonsalzen zu bewirken, so dass man schliesslich nach dem Verjagen der letzteren die fixen Alkalien übrig behält und als Sulfate gemeinsam wägt. Die Trennung erfolgt mittelst Platinchlorid. Man wird kaum in die Lage kommen, sie zu bestimmen, es sei denn in Brennmaterialaschen (bes. von Holzkohlen) oder in Hochofenschlacken vom Holzkohlenbetriebe.

Von den nur in geringen Mengen vorkommenden Verunreinigungen der Eisenerze scheidet man die Metalle

Kupfer, Blei, Arsen und Antimon vor ihrer Trennung gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff ab. Zu diesem Zweck werden 10 g Erz in rauchender Salzsäure unter wiederholtem Zusatz von conc. Salpetersäure bei 50° gelöst und schliesslich (auf dem Wasserbad) zur Trockne eingedampft. Wollte man in der mit Salzsäure aufgenommenen und vom Rückstand abfiltrirten Lösung die Fällung unmittelbar vornehmen, so würde bei der vorhergehenden Reduction des Eisenoxyds so viel Schwefel abgeschieden werden, dass bei der weiteren Behandlung der Schwefelmetalle unangenehme Störungen unvermeidlich sind. Man reducirt deshalb zweckmässig vorher mittelst Natriumhypophosphit (in fester Form verwendet) in Siedehitze und leitet nach dem Erwärmen auf 70° Schwefelwasserstoff in ziemlich raschem Strom ein. Den abfiltrirten und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag digerirt man mit erwärmtem Schwefelnatrium und trennt so die Schwefelmetalle der fünften von denen der sechsten Gruppe. Die letzteren löst man unter Zusatz von Kaliumchlorat in Salzsäure, setzt Weinstein säure hinzu und fällt die Arsensäure mit Magnesiummischung und Ammoniak als arsensaure Ammoniakmagnesia; nach 24stündigem Stehen wird die Lösung abfiltrirt, der Niederschlag geglüht und gewogen. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat fällt man das Antimon von Neuem mit Schwefelwasserstoff und führt den Niederschlag

durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Abdampfen und Glühen in antimonisaures Antimonoxyd über. Ist nur eins der beiden Metalle vorhanden, so vereinfacht sich das Verfahren in entsprechender Weise.

Lundin¹⁾ hat eine Methode zur Arsenbestimmung angegeben, welche sich auf die Flüchtigkeit des Arsenchlorids gründet.

Schwefelblei und Schwefelkupfer löst man in Salpetersäure, setzt ein Paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, dampft stark ein und lässt nach Zusatz von Alkohol das Bleisulfat absitzen; es wird als solches gewogen. Aus der Kupfersulfatlösung kann das Metall entweder wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verbrennen des noch feuchten Filters bei sehr niedriger Temperatur und Glühen des Niederschlages in Kupferoxyd übergeführt und gewogen oder noch besser und einfacher elektrolytisch abgeschieden werden. Für Laboratorien, die nicht auf elektrolytische Arbeiten eingerichtet sind, ist Ullgreen's höchst einfacher Apparat²⁾ zu empfehlen; er besteht aus einer kleinen Platinschale, einem 100 mm langen, 30—40 mm weiten und an einem Ende mit Schweinsblase zugebundenen Stück Glasrohr und einem 25 mm breiten Streifen Zinkblech. Der letzere wird so gebogen, dass das eine Ende auf dem Arbeitstisch aufliegt und die Platinschale trägt, während das andere tief in das Glasrohr taucht, in welchem sich gesättigte Kochsalzlösung befindet. Bringt man nun die Kupferlösung in die Schale und taucht das in eine Bürettenklemme gespannte Glasrohr in erstere so tief ein, dass die Blase noch 6—8 mm vom Schalenboden entfernt bleibt, so beginnt sofort die Ausscheidung des Kupfers; nach 1—2 Stunden ist sie vollendet, wovon man sich durch Prüfung mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser versichert. Das Auswaschen der Schale mit Wasser muss ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen und so lange fortgesetzt werden, bis keine Bläschen mehr sich an der Schale entwickeln. Nach zweimaligem Ausspülen mit 95 proc. Alkohol und darauf mit Aether trocknet man die Schale 5 Minuten im Luftbad und wägt.

Zink, Kobalt und Nickel. Von diesen drei Metallen erfordert besonders das erstere unsere Aufmerksamkeit, da es in manchen Eisenerzen (Brauneisenstein, Kiesabbrände) so stark auftritt, dass beim Verschmelzen derselben recht unangenehme Störungen durch Bildung von Gichtschwämmen vorkommen. Trotzdem ist die in den Erzen enthaltene Zinkmenge noch gering, und ihre Bestimmung gehört nicht zu den leichtesten Aufgaben. Der gewöhnlich eingeschlagene Weg besteht darin, dass man das Zink nach der Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde aus erwärmter essigsaurer Lösung nach der Acetat- oder der Sulfatmethode durch anhaltendes

¹⁾ St. u. E. 1884, 485.

²⁾ Z. anal. Ch. 7, 442.

Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt. In saurer Lösung sollen Kobalt und Nickel gelöst bleiben, doch ist dies nicht vollkommen der Fall und eine scharfe Trennung von dem Zink hat ihre bedeutenden Schwierigkeiten. Man muss sich dann durch wiederholte Fällung des aufgelösten Schwefelzinks helfen. Ist der Niederschlag endlich rein weiss, so löst man ihn in Salzsäure, fällt in kochender Lösung mit Natriumcarbonat und führt das Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd über oder man trocknet das Schwefelzink, verbrennt das Filter, bringt Niederschlag und Filterasche in ein Schiffchen, schiebt es in ein glühendes Verbrennungsrohr, leitet Schwefelwasserstoff darüber und wägt als Schwefelzink, wodurch man sehr genaue Resultate erhält. Die lästige Abscheidung des Eisens kann man umgehen, wenn man das Erz mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Cyankalium in einem kleinen Tiegel aus Eisen schmilzt. Das Eisenoxyd wird zu Metallschwamm reducirt; das Zink bildet Cyanzink, welches beim Behandeln der Schmelze mit Wasser im überschüssigen Cyankalium sich löst und durch Filtriren vom metallischen Eisen getrennt werden kann. Säuert man dann die Lösung mit Essigsäure an, so kann die Trennung von Kobalt und Nickel wie beschrieben vorgenommen werden. In den Filtraten von der Zinkfällung werden Kobalt und Nickel sowie Mangan durch Schwefelammonium niederschlagen. Der Niederschlag wird wieder gelöst und die Trennung in der Weise vorgenommen, wie sie oben beim Mangan beschrieben ist.

Phosphorsäure. Die zur Bestimmung der Phosphorsäure heute allein in Anwendung stehende Methode ist die der Abscheidung mit Molybdänsäure als Ammoniumphosphordodekamolybdat, $12 \text{ Mo O}_3, \text{ PO}_4 (\text{NH}_4)_3$, welche bei sachgemässer Ausführung Ergebnisse hat, die zu den schärfsten der analytischen Chemie gehören. Trotzdem wird nicht selten mit Recht Klage geführt, dass die Bestimmungen verschiedener Chemiker beträchtliche Unterschiede aufweisen. Um vor Fehlern sicher zu sein, ist es nöthig, die Bedingungen zu kennen, unter denen die Abscheidung erfolgt; eine genaue Zusammenstellung derselben und die Bestätigung früherer Untersuchungen von Fresenius und vielen Anderen lieferte Hundeshagen¹⁾, nach welchem die Voraussetzungen für die vollständige Fällung folgendermaassen präcisirt werden können:

1. Freie Salzsäure, Schwefelsäure, sehr grosse Mengen freier Salpetersäure (mehr als 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) und Salze mehrbasischer Säuren (Schwefel- und Borsäure) verhindern die vollständige Ausfällung der Verbindung.

2. Freie Salpetersäure in geringeren Mengen (26 bis 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) verzögert die Abscheidung.

¹⁾ Z. anal. Ch. 28, 141.

3. Noch geringere Mengen freier Salpetersäure als 26 Moleküle und Salze einbasischer Säuren (Chloride, Bromide) wirken nicht störend.

4. Ammoniumnitrat beschleunigt die Abscheidung derart, dass bei Anwesenheit von mehr als 0,5 g dieses Salzes die Verbindung schon nach einigen Minuten ausfällt, wenn nicht bloss sehr geringe Mengen Phosphorsäure vorhanden sind.

5. Hohe Temperatur beschleunigt die Ausfällung. Selbst falls in 100 ccm Flüssigkeit nur 50 mg Phosphorsäure enthalten sind, entsteht bei Siedehitze der Niederschlag augenblicklich, besonders wenn man kräftig rührt oder die Gefässwände mit dem Glasstab reibt. Der in der Hitze erzeugte Niederschlag ist krystallinisch, setzt sich rascher ab und lässt sich besser auswaschen als der in der Kälte entstandene.

6. Die angewendete Menge der Molybdänsäure muss doppelt so gross sein, als die zur Bildung der Verbindung erforderliche, also 24 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure betragen.

7. Kaltes Wasser, sehr verdünnte Säuren und Ammonsalzlösungen lösen den Niederschlag in geringem Maasse.

Ferner ist zu beachten, dass vor der Fällung die Kieselsäure vollständig abgeschieden sein muss, weil diese mit Molybdänsäure einen ganz ähnlichen Niederschlag giebt wie die Phosphorsäure, so dass bei Anwesenheit der ersteren zu viel gefunden wird, und dass die Lösung nicht niedrigere Oxydationsstufen des Phosphors enthält, welche sich der Fällung entziehen. Sie sind vorher zu Phosphorsäure zu oxydiren. Der bei 130 bis 150° getrocknete Niederschlag hat die Formel $12 \text{ MoO}_3, \text{ PO}_4 (\text{NH}_4)_3$ und enthält 3,781 Phosphorsäure = 1,651 Proc. Phosphor.

Die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung erfolgt in nachstehender Weise:

Man löst, je nach dem Phosphorsäuregehalt 1—10 g Erz (Thomaschlacken 0,5 g, Minette, Bohnerze, Rasenerz, Puddelschlacke 1 g, andere Brauneisenerze, Rotheisenerze, Magantitane mit mittlerem Phosphorsäuregehalt 5 g, Erze für Bessemerroheisen 10 g) in conc. Salzsäure, dampft zweimal zur Trockne, nimmt das Eisen mit 10—20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 auf, verdünnt, filtrirt und wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus; die Lösung soll bei 1 g Erz nicht über 20 ccm, bei grösseren Mengen nicht über 50 ccm betragen. Man setzt nun Ammoniak bis zur Neutralisation und 1 g Ammoniumnitrat hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt (je nach der Menge der Phosphorsäure) mit 25—50 ccm Molybdänsäurelösung (deren Bereitung in dem Capitel über Handelsdünger beschrieben ist). Nach halbstündigem Stehen bei 70—80° ist die Ausscheidung vollendet. Man kann nun filtriren und mit salpetersäurehaltigem Wasser (50 ccm Säure spec. Gew. 1,4 auf 1 Liter) bis zum Verschwinden der Eisenreaction auswaschen. Da der Niederschlag aber Spuren Eisen mit

Hartnäckigkeit zurückhält, ist es rathsam, nach v. Reis¹⁾ die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest abzuhebern und dann erst den Niederschlag mit salpetersaurem Waschwasser auf's Filter zu bringen und beim Waschen die Filterränder besonders zu berücksichtigen. Dann reinigt man den Niederschlag noch durch Auftröpfeln von 15 ccm Citratlösung (10 g Citronensäure mit 100 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,91 auf 1 Liter verdünnt) mittelst einer Pipette und löst ihn endlich mit wenig verdünntem und erwärmtem Ammoniak. Die Lösung wird im Fällungsgefäß aufgefangen, um auch die darin zurückgebliebenen Reste aufzunehmen und das Filter mit 2 $\frac{1}{2}$ procentigem Ammoniak ausgewaschen. Dann setzt man Salzsäure zur Lösung, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur noch langsam wieder löst, fügt 2 ccm Magnesiamischung und $\frac{1}{3}$ des ganzen Volumens Ammoniak hinzu, rührt $\frac{1}{2}$ Minute gut um und lässt 15 Minuten absitzen. Bei sehr geringen Phosphorsäuremengen dauert dies länger; auf jeden Fall hat man zu warten, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar ist. Man filtrirt nun, wäscht mit verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, bringt das feuchte Filter in einen Platintiegel, verbrennt es bei sehr niedriger Temperatur, glüht, bis der Niederschlag weiss ist (zuletzt kurze Zeit heftig) und wägt das Magnesiumpyrophosphat. Sollte dieselbe nicht ganz weiss sein, so feuchet man sie mit wenigen Tropfen Salpetersäure an, verdunstet diese sehr vorsichtig, glüht wieder und wägt.

Anstatt den Molybdänniederschlag in Magnesiumpyrophosphat überzuführen, kann man ihn auch nach Finkener direct wägen. Zu diesem Zweck sammelt man die ammoniakalische Lösung desselben nebst den Waschwassern in einem geräumigen Porzellantiegel, dampft ein, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, setzt verdünnte Salpetersäure zu bis zur vollständigen Fällung des Salzes und dampft weiter ein. Der hinterbleibende dickliche Rückstand wird nun über einem Schälchen aus Asbestpappe oder über einem Drahtnetz erst ganz gelinde und wenn er nicht mehr schäumt, stärker (auf 130—150°) erhitzt. Sobald ein über den Tiegel gedecktes kaltes Uhrglas nach einer halben Minute keinen Beschlag mehr zeigt, sind alle Ammonsalze vertrieben. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen. Der Niederschlag hat dann den oben angegebenen Gehalt an Phosphorsäure.

Schwefelsäure und Schwefel. Man löst das Erz in conc. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium. Falls das Erz keine Schwefelverbindung enthält, ist es besser, die feingepulverte Probe mit Salpeter und Soda (siehe unten) zu schmelzen und in der wässrigen Lösung der Schmelze nach Abscheidung der Kieselsäure

¹⁾ St. u. E. 1888, 827.

die Schwefelsäure zu bestimmen. Man umgeht hierdurch das Ausfällen der Schwefelsäure in einer sauren Eisenlösung, worin der schwefelsaure Baryt etwas löslich ist. Auch ist letzterer häufig mehr oder weniger mit Eisenoxyd verunreinigt, wenn er aus einer stark eisenhaltigen Lösung gefällt wird.

Ist neben löslichen schwefelsauren Salzen auch noch Schwefel in Form von Schwefelmetall vorhanden und eine Gesamtschwefelbestimmung nöthig, so ist es entschieden am einfachsten, 5 g des feingepulverten Erzes mit gleich grossen Mengen (aber nicht mehr) Kaliumnitrat und Natriumcarbonat langsam zu erhitzen und bei nicht zu hoher Temperatur (am besten über einer Spirituslampe) $\frac{1}{2}$ Stunde zu schmelzen.

Titansäure. Nach Ledebur¹⁾. 2—5 g Erz werden in Salzsäure gelöst, zweimal scharf zur Trockne gedampft, mit wenig erwärmter Salzsäure aufgenommen, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wird nun mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser aufgeweicht, reichlich mit Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, mit concentrirter Salzsäure unter ganz gelindem Erwärmen gelöst, mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die beiden vereinigten Filtrate enthalten gewöhnlich alle Titansäure. Zweckmässig ist es aber, die Kieselsäure durch Kochen mit Natronlauge, in der sie sich vollkommen klar lösen muss, auf ihre Reinheit zu prüfen. Die vereinigten Filtrate werden nun mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass sich alles in Sulfat umwandelt, eingedampft bis Schwefelsäure abzurauchen beginnt und nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt behufs Lösung der auskrystallisirten Salze. Man reducirt jetzt das Eisenoxyd mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfid, erwärmt gelinde, neutralisirt mit Natriumcarbonatlösung soweit, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, erhitzt in dem mit einem Uhrglas bedeckten Kolben zwei Stunden zum Sieden und ersetzt dabei das verdunstende Wasser sowie das Reductionsmittel, sobald der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, damit die Oxydation des Eisens verhindert wird. Alle Titansäure fällt aus, mit derselben auch Phosphorsäure und etwas Eisen. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird filtrirt und das Filtrat durch längeres Kochen geprüft, ob noch Titansäure ausfällt. Den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag schliesst man mit Natriumkaliumcarbonat auf, behandelt die Schmelze mit Wasser, worin sich Natriumphosphat löst, während Natriumtitanat und Eisenoxyd zurückbleibt. Diesen gut ausgewaschenen Rückstand behandelt man mit mässig starker Schwefelsäure bis unter Erwärmen alles Eisen gelöst ist, verdünnt mit reichlich viel Wasser, reducirt mit schwefliger Säure und fällt durch Kochen

¹⁾ Z. anal. Ch. 28, 98.

die Titansäure abermals aus. Sie muss jetzt rein weiss sein, wird abfiltrirt mit kaltem Wasser gewaschen, gegläht und gewogen.

Chrom. Das gewöhnliche, sehr umständliche Verfahren zum Aufschliessen des Chromeisensteins ist von E. Donath¹⁾ durch das nachstehende ersetzt worden: Der mit der fünffachen Menge Bariumsuperoxyd auf's feinste zusammengeriebene Chromit wird im Porzellantiegel $\frac{1}{2}$ Stunde gegläht. Die stark gesinterte grüngelbe Masse löst sich in salzsaurem Wasser nach einigen Stunden vollkommen auf und enthält in der gelbrothen Lösung alles Chrom als Chromsäure. Aus der Lösung fällt man den Baryt mit sehr geringem Ueberschuss von Schwefelsäure, neutralisirt das Filtrat vollkommen mit Natriumcarbonat und lässt es dann in heisse, ebenfalls mit Natriumcarbonat versetzte Chamäleonlösung einfließen. Sämmtliche Metalloxyde bis auf Chromoxyd fallen aus, welch letzteres sofort in lösliches Chromat übergeführt wird. Den Chamäleonüberschuss zersetzt man durch einige Tropfen Eisenvitriollösung und filtrirt die alkalische Chromatlösung ab, die mittelst Eisendoppelsalz titirt oder durch essigsaures Bleioxyd als Bleichromat gefällt, gegläht und gewogen wird.

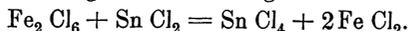
b) Maassanalyse.

Eisen. Die maassanalytische Bestimmung des Eisens erfolgt entweder durch Reduction oder durch Oxydation mittelst einer Titreflüssigkeit. Da die meisten Eisenerze Oxyd oder doch etwas oxydhaltig sind (selbst die Spathe sind davon nicht immer frei), auch beim Lösen die Oxydation nur durch besondere Vorsichtsmaassregeln ausgeschlossen werden kann, somit jeder Zeit dem Titiren eine Reduction vorausgehen muss, falls eine Oxydations-Methode in Anwendung kommen soll, so zieht Verfasser das oben zuerst genannte Verfahren, d. h. die Zinnchlorür-Methode, allen anderen vor. Da aber auch die Chamäleon-Methode und die Kaliumbichromat-Methode viele Anhänger haben, so mögen auch diese beschrieben werden. Wir wenden uns zuerst zur

Zinnchlorür-Methode. Man bedarf hierzu 1. eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zum Titrestellen, die aus 10,04 g weichem, metallisch reinem Draht durch Lösen in Salzsäure, Oxydiren mit Kaliumchlorat und Verjagen jeder Spur freien Chlors in Siedhitze erhalten wird. Man verdünnt sie auf 1 Liter; 2. eine Zinnchlorürlösung, von der 1 ccm nahezu 1 ccm Eisenchloridlösung reducirt. Sie wird durch solange andauerndes Erhitzen granulirten Zinns mit concentrirter Salzsäure, bis kein Wasserstoff sich mehr bildet und durch Verdünnen mit 9 Vol. verdünnter Salzsäure (1 : 2) erhalten; 3. eine Lösung von Jod in Jodkalium, die etwa

¹⁾ Dingl. 263, 245.

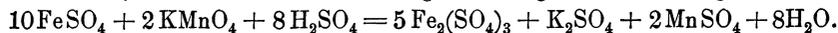
10 mg Jod in 1 ccm enthält. 1 Vol. derselben entspricht ungefähr $\frac{2}{5}$ Vol. Zinnchlorür. Man stellt nun einmal den Wirkungswerth der Jodlösung zum Zinnchlorür und dann die des letzteren zum Eisenchlorid fest. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:



Der Titre ist ein empirischer, weil Zinnchlorürlösung nicht unveränderlich ist. Man schützt sie vor rascher Oxydation dadurch, dass man sie in einer Standflasche mit Tubus und Abflussvorrichtung am Boden aufbewahrt, die oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche mit der Leuchtgasleitung in Verbindung steht. Die Titration findet in fast siedender, stark saurer Lösung statt. Da gegen das Ende hin die Reaction langsam verläuft, so muss man dem Zinnchlorür zur Einwirkung Zeit lassen. Manche Chemiker begnügen sich mit dem Eintritt der Entfärbung als Index; sicherer und genauer ist es, einen geringen Ueberschuss an Zinnchlorür zuzusetzen und nach dem Verdünnen und Abkühlen unter Zusatz von Stärkekleister denselben mit Jodlösung zurückzumessen.

Da bei dieser Methode zweckmässig etwas grössere Eisenmengen verwandt werden, so löst man 2,5—5 g Erz in Salzsäure, prüft mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul, oxydirt, wenn nöthig, mit Kaliumchlorat, füllt auf 100 ccm auf und verwendet je 20 ccm, also 0,5 bez. 1 g Erz für jede Probe, von denen eine als Vorprobe behandelt wird, d. h. man schreitet beim Zusatz der Tritreflüssigkeit von ccm zu ccm fort, bis die Entfärbung eingetreten, ohne Rücksicht darauf, ob man nicht zuletzt mit nur einigen Zehnteln hätte auskommen können. Bei den anderen Proben giebt man dann auf einmal soviel ccm zu, als sicher verbraucht werden und titrirt mit Zehnteln zu Ende, endlich mit Jodlösung den geringen Ueberschuss zurück.

Chamäleon-Methode. Die intensiv rothe Lösung des Kaliumpermanganats (Chamäleon) wird durch Reduction bekanntlich entfärbt. Jeder geringste Rest unreducirten Salzes färbt aber die Flüssigkeit noch deutlich roth. Benutzt man zur Reduction ein Eisenoxydulsalz, z. B. Ferrosulfat, so verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:



Kennt man nun den Gehalt der Lösung an Permanganat, so lässt sich aus der zur Oxydation des Eisensulfats verbrauchten Menge auf die Menge des Eisensalzes schliessen. Bei der Anwendung verfährt man so, dass man eine Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Röthung versetzt und nun aus der verbrauchten Menge den Wirkungswerth des Reagens bestimmt. Man kann dann mit seiner Hilfe jede unbekante Menge Eisen oxydiren und berechnen.

Die gewöhnlich zur Anwendung kommende Lösung enthält 5 g Kaliumpermanganat im Liter. Dieselbe wird meist als sehr veränderlich ange-

sehen, so dass ihr Wirkungswerth nach Verlauf mehrerer Tage immer von Neuem festgestellt werden müsste; in Wirklichkeit hält sie sich viele Monate lang unverändert, wenn sie nach der Bereitung gekocht und dann vor Licht geschützt aufbewahrt wird. Durch das Kochen geht die Veränderung, welche sich sonst auf lange Zeit erstreckt, auf einmal vor sich und setzt sich nicht weiter fort. Es steht deshalb nichts im Wege, anstatt eines empirischen Titres derselben den normalen bzw. $\frac{1}{10}$ normalen Titre (1 ccm = 5,6 mg Fe) zu geben. Die Berichtigung desselben wird dann natürlich nach dem Kochen vorgenommen.

Die Titrestellung erfolgt mit Eisendraht, der ganz rein (99,6 % Fe) sein muss, mit Eisenoxydulammonsulfat, mit Oxalsäure oder mit Ammoniumoxalat. Der Eisendraht muss in einer Kohlensäureatmosphäre und unter gänzlichem Ausschluss der Luft in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden, andernfalls dem Titrieren eine Reduction (s. u.) vorauszugehen hat. Man löst 1,004 mg Draht, füllt auf 100 ccm auf und benutzt jedesmal 20 ccm. Der Durchschnitt ergibt den richtigen Titre. Damit nicht Ausscheidung von Mangansuperoxyd erfolgt, ist die Lösung gehörig anzusäuern.

Das Eisenoxydulammonsulfat, auch Eisendoppelsalz genannt, ist zum Titrestellen bequemer zu verwenden, da es nur in Wasser gelöst und angesäuert zu werden braucht. 1 g Eisen ist in 7,0014 g desselben enthalten; für technische Analysen genügt es, seinen Eisengehalt zu $\frac{1}{7}$ anzunehmen. Ist das Salz nach der Vorschrift von Fresenius¹⁾ bereitet, so ist es sehr haltbar.

Oxalsäure wird durch Chamäleon in heisser Lösung zu Kohlensäureoxydirt; sie ist, weil leicht rein darzustellen (vgl. S. 158) und unveränderlich, bei geeigneter Aufbewahrung, sehr gut zu verwenden. 1,125 g der krystallisirten Verbindung entsprechen 1 g Eisen. Ebensogut lässt sich Ammoniumoxalat anwenden, von dem 1,2685 g gleichwerthig sind mit 1 g Eisen.

Die Ausführung der Eisenbestimmung erfolgt am besten und richtigsten in schwefelsaurer Lösung; wenn irgend möglich, löst man daher das Erz in Schwefelsäure und zwar, da ohnehin meist eine Reduction erforderlich ist, ohne Abschluss der Luft. Gelingt die Lösung auf diese Weise nicht, so löst man in Salzsäure und verjagt dieselbe durch Eindampfen mit Schwefelsäure. Diese Lösung von 0,5—1 g Erz wird dann mittelst eines Stückchens eisen- und kohlenstofffreien Zinks zweckmässig unter Beigabe eines Stückes Platindraht oder -blech reducirt, bis mit Rhodankalium keine Reaction mehr eintritt, mit ausgekochtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und in Mengen von je 20 ccm titirt.

Die Titration einer Eisenchlorürlösung in Gegenwart freier Salzsäure

¹⁾ Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse. 6. Aufl. Bd. 1, S. 133.

erfordert gewisse Vorsichtsmaassregeln, damit nicht etwas Chamäleon unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Wasser zerlegt ($\text{KMnO}_4 + 8\text{HCl} = \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 5\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$), der Eisengehalt also zu hoch gefunden wird. Entschliesst man sich zur Anwendung dieses Verfahrens, so kann man auch Nutzen ziehen von der rasch verlaufenden Reduction mittelst Zinnchlorür und braucht nicht das ungleich langsamer wirkende Zink anzuwenden. Man löst dann das Erz in Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt Zinnchlorürs bis zur Entfärbung zu und nimmt den Ueberschuss desselben mit 60 ccm einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid (1:20) weg. Hat man dann noch 60 ccm einer sauren Mangansulfatlösung¹⁾ (1 g kryst. Salz auf 2 ccm conc. Schwefelsäure und 13 ccm Wasser), von welcher 65 ccm 1 g Eisen entsprechen, zugesetzt und stark verdünnt, so kann man mit derselben Genauigkeit wie in schwefelsaurer Lösung arbeiten.

Kaliumbichromat-Methode. Die Unannehmlichkeit, Chamäleon nicht ohne weiteres bei salzsaurer Eisenlösung verwenden zu können, seine grosse Empfindlichkeit gegen organische Stoffe, die in manchen Erzen vorkommen (Rasenerze) und gegen andere Kohlenwasserstoffe (aus Eisen), wodurch die Ergebnisse ebenfalls ungenau ausfallen, hat der gegen diese Einflüsse unempfindlichen Bichromatlösung vielfach Eingang verschafft. Sie verwandelt in saurer Lösung Eisenoxydul gleichfalls in Oxyd nach folgender Gleichung: $6\text{FeO} + 2\text{CrO}_3 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Ein ihr anhaftender Uebelstand ist die Nothwendigkeit der Tüpfelprobe, da in der durch Chromsalz grüngefärbten Lösung das Ende der Reaction nicht erkannt werden kann. Man löst das Erz in Salzsäure, reducirt mit Zink oder Zinnchlorür unter Beseitigung des Ueberschusses mit Quecksilberchlorid, verdünnt hinlänglich, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titrirt, wobei man zunächst (in der Vorprobe) nach Zusatz von je 1 ccm einen Tropfen Eisenlösung mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung in Berührung bringt; sobald derselbe nicht mehr im geringsten grün wird, sondern rein gelb bleibt, ist die Oxydation beendet. In einer zweiten und dritten Probe titrirt man gegen das Ende hin mit $\frac{1}{10}$ ccm fertig.

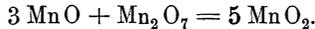
Die Titrelösung, welche sich unverändert beliebig lange aufbewahren lässt, stellt man aus geschmolzenem und zerfallenem Kaliumbichromat her, von dem 4,9203 g in 1 Liter Wasser gelöst werden. 1 ccm oxydirt dann 5,6 mg Eisen. Die Richtigkeit des Titers wird vor der Verwendung zweckmässig mittelst Eisenlösung controlirt.

Eisenoxyd neben Eisenoxydul. Auf Grund der Kenntniss vorstehender Methoden ist es leicht, die beiden Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander zu bestimmen. Man hat nur nöthig, das Erz unter Aus-

¹⁾ Zimmermann, Ber. 1881, 779.

schluss des Sauerstoffs zu lösen und in der Lösung einmal mittelst Chamäleon oder Bichromat das Oxydul und ein zweites Mal mit Zinnchlorür das Oxyd festzustellen, oder man löst eine Portion unter Luftabschluss behufs Bestimmung einer Oxydationsstufe und in einer zweiten, nachher zu reducirenden oder zu oxydirenden den Gesamteisengehalt.

Mangan. Alle Titrations-Methoden für Mangan gründen sich auf nachstehende von Guyard zuerst für den vorliegenden Zweck verwendete Reaction



Da jedoch das Mangansuperoxyd infolge seines stark sauren Charakters grosse Neigung hat, mit Manganoxydul salzartige Verbindungen, z. B. nach der Formel $\text{MnO}, 5 \text{ MnO}_2$ zu bilden, so verläuft die Umsetzung niemals genau nach der oben gegebenen Gleichung; man kann deshalb den Wirkungswerth der Titreflüssigkeit nicht berechnen, sondern nur empirisch feststellen.

Der Titration mit Chamäleon geht bei einer Anzahl Methoden eine Abscheidung von Mangansuperoxyd voraus, das dann wieder in entsprechende Lösung gebracht wird; bei anderen wird unmittelbar der durch Ausfällung des Eisenoxyds gewonnenen Manganolösung die Titreflüssigkeit zugesetzt, bei einer dritten Klasse ein Ueberschuss derselben zurücktitirt. Im Nachstehenden sei nur die brauchbarste und vom Verein deutscher Eisenhüttenleute als Normalmethode angenommene beschrieben.

Die modificirte Volhard'sche Methode von Nic. Wolff¹⁾ ist eine der am angenehmsten auszuführenden, da jede Filtration wegfällt. Der Grundprincip ist, dass alles Mangan als Oxydul und alles Eisen als Oxyd in salzsaurer Lösung vorhanden ist. Das Eisenoxyd wird mit Zinkoxyd und das Mangan bei Gegenwart des Eisenniederschlags aus der auf 80° erwärmten Flüssigkeit durch Chamäleonlösung gefällt.

Die Titerlösung enthält 9 g Kaliumpermanganat im Liter; man löst es unter Erwärmen und filtrirt durch ausgewaschenen Asbest. Sie ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Verliefe die Reaction genau nach der Gleichung, so müsste für eine genau abgemessene Menge (z. B. 30 ccm) Titerlösung nach dem Reduciren durch Salzsäure und Neutralisiren mit Zinkoxyd genau $\frac{2}{3}$ (also 20 ccm) zur Fällung des Mangansuperoxyds verbraucht werden. Zahlreiche, mit verschiedenen starken Titerlösungen, zu verschiedenen Zeiten und in mehreren Laboratorien vorgenommene Untersuchungen haben aber ergeben, dass auf 100 ccm reducirter Titerlösung nur 66 ccm — anstatt 66,66 ccm — verbraucht werden. Hiernach wird der Mangantiter der Lösung berechnet, nachdem ihr Mangangehalt mittelst Oxalsäure oder Eisen festgestellt ist.

Hätten wir z. B. für 0,6285 g reine krystallisirte Oxalsäure oder für

¹⁾ St. u. E. 1891, 377.

0,5588 g reines Eisen 36,3 ccm Titerlösung gebraucht, so finden wir den Mangangehalt von 100 ccm derselben nach der Proportion:

$$36,3 : 100 = 0,1096^1) : \alpha. \quad x = 0,3019.$$

100 ccm Titerflüssigkeit enthalten somit 0,3019 g Mn.

Der Mangan-titer ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$66 : 100 = 0,3019 : x. \quad x = 0,4575 \text{ (Titer).}$$

Multiplicirt man mit diesem Titer die für 1 g Probesubstanz verbrauchten Cubikcentimeter, so erhält man den Mangangehalt in Procenten.

Ausführung: Von Erzen und Schlacken, die mit Salzsäure einen manganfreien und gegen Kaliumpermanganat indifferenten Rückstand geben, löst man dreimal je 1 g bei 0—20 Proc., 0,5 g bei 20—50 Proc. Mangangehalt in je einem Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt mit 20 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew., giebt je ca. 3 g Kaliumchlorat hinzu und kocht, bis das Chlor ausgetrieben ist. Erze und Schlacken, die obige Eigenschaften nicht besitzen, löst man in einer bedeckten Porzellanschale, giebt Kaliumchlorat hinzu und dampft soweit zur Trockne, bis die Kieselsäure körnig geworden ist, behufs guter Filtration. Man digerirt den Rückstand mit Salzsäure, filtrirt in einen 1 Liter-Erlenmeyer, wäscht aus, schliesst den Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat auf, behandelt die Schmelze wie die ursprüngliche Substanz und bringt das Filtrat von der Kieselsäure zu dem ersten. Die Flüssigkeit ist durch Abdampfen auf ca. 100 ccm einzuengen.

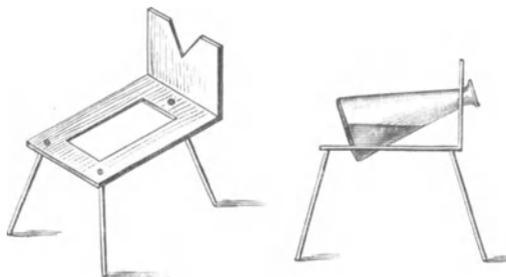
Bei Substanzen, die neben wenig Eisen soviel Phosphor (oder Arsen) enthalten, z. B. Thomasschlacke, dass die Phosphor- oder Arsensäure nicht vollständig mit niedergeschlagen wird, setzt man eine genügende Menge manganfreies Eisenoxyd, oder man giebt gleich beim Lösen der Probe etwa 0,5 g Eisenerz von bekanntem Mangangehalt, der später abzuziehen ist, hinzu. Nachdem man sich mit Ferridcyankalium mittelst einer Tupfprobe von der Abwesenheit von Eisenoxydul überzeugt und wenn nöthig nochmals mit Kaliumchlorat oxydirt hat (an Stelle des Kaliumchlorats kann auch Barium- oder Wasserstoffsperoxyd verwandt werden), kocht man nochmals kurze Zeit auf, um etwa noch vorhandenes Manganoxyd in Oxydul überzuführen und giebt dann in Wasser fein aufgeschlämmtes Zinkoxyd (indifferent gegen Kaliumpermanganat: Zink. oxyd. v. sicc. par. bei Luftzutritt unter Umrühren gut ausgeglüht) in kleinen Portionen unter jedesmaligem guten Umschütteln hinzu, bis eben alles Eisenoxyd aus-

¹⁾ Nach den Formeln $5(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}) + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
 $= 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
 und $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
 $+ \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

entsprechen 628,5 g kryst. Oxalsäure bzw. 588,8 g reines Eisen 109,6 g Mangan.

gefällt ist. Dieser Punkt markirt sich dadurch, dass der Niederschlag plötzlich gerinnt. Obschon alsdann die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch bräunlich gefärbt erscheint, so wird dieselbe doch in der Regel nach tüchtigem Umschütteln wasserklar. Wenn nicht, so fügt man vorsichtig in kleinen Portionen Zinkoxyd unter Umschütteln und Erwärmen zu, bis die Lösung wasserhell ist. Der Niederschlag darf nicht viel Zinkoxyd enthalten, also nicht hell gefärbt erscheinen, sondern er muss die dunkelbraune Farbe des Eisenoxydhydrats besitzen. Ein geringer Ueberschuss von Zinkoxyd (namentlich compacte Stückchen) beeinflusst das Resultat nicht, ein grösserer aber führt zu einem zu niedrigen Ergebniss. Ausserdem ist die Flüssigkeit milchig getrübt und in dieser lässt sich die Endreaction schlecht beurtheilen. Die Trübung nimmt man durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Erwärmen und Umschütteln weg. Man bringt alsdann das Volumen der Flüssigkeit auf ca. 400 ccm (welches bei allen Titrationen annähernd eingehalten wird), erwärmt auf

Fig. 93.



ca. 80° und lässt nun schrittweise zur Vorprobe No. 1 so lange je 5 ccm Titerlösung z. B. $5 \times 5 = 25$ ccm zufließen, bis dieselbe nach wiederholtem Umschütteln geröthet bleibt. Man nimmt dann Vorprobe No. 2, setzt auf einmal 20 ccm und dann schrittweise je 1 ccm hinzu, bis ebenfalls bleibende Röthung eingetreten ist, z. B. bei 23 ccm. Zu der maassgebenden Probe No. 3 lässt man sofort 22 ccm Titerlösung fließen und titirt alsdann mit je 0,2 ccm zu Ende, bis die Flüssigkeit die Röthung angenommen hat, welche 0,1 ccm in 400 ccm Wasser erzeugt, und welche man sich bei jeder neuen Titerlösung einprägt, indem man 400 ccm Wasser mit 0,1 ccm derselben färbt. Die Nüance der Färbung ist zwar in Wasser etwas verschieden von der der Probe, doch lässt sich bei einiger Uebung die Intensität der Färbung leicht beurtheilen. Hat man bei Probe No. 3 22,6 ccm bis zur erforderlichen Röthung verbraucht, so werden 22,5 ccm der Rechnung zu Grunde gelegt.

Nach jedesmaligem Zusatz von Titerflüssigkeit und nachfolgendem Umschütteln lässt man den Niederschlag ein wenig; d. h. nur soviel ab-

sitzen, dass man die Farbe der überstehenden Flüssigkeit beurtheilen kann. Das Absetzen geht besonders rasch vor sich, wenn man den Kolben in einem Stuhl von vorstehend abgebildeter Gestalt schräg legt.

Die Ausführung dreier Proben ist nur dann erforderlich, wenn der Mangengehalt ganz unbekannt ist. Kennt man die Grenzen, in denen er sich bewegen kann, so genügen deren zwei, und man geht sofort um nur je 1 ccm vorwärts. (Bei Betriebsproben mit bekannten Erzen genügt unter Umständen sogar nur eine Probe.) Wenn das Verfahren auch umständlich aussieht, so führt es doch rasch zum Ziel.

Diejenigen Metalle, welche neben dem Eisen in den Erzen vorkommen, beeinflussen das Ergebniss der Titration entweder gar nicht oder nicht erheblich, da sie meist in nur geringen Mengen vorhanden sind.

Kupfer wird durch Zinkoxyd vollständig als Oxydhydrat gefällt und ist somit ohne Einfluss. Nickel und Blei erhöhen das Resultat, wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind. Blei muss deshalb vorher aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder mit Nickel und Kobalt zusammen abgeschieden werden.

Kobalt und Chrom erhöhen das Resultat, auch wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind. Zur Abscheidung des Kobalts (Nickel, Blei) übersättigt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, säuert wieder mit Salzsäure an, filtrirt, wobei Schwefelkobalt (-Nickel und -Blei) zurückbleiben, verjagt den Schwefelwasserstoff, oxydirt mit Kaliumchlorat, fällt mit Zinkoxyd und titrirt.

Zur Abscheidung des Chroms fällt man das Mangan zunächst nach der Chloratmethode aus, löst den gewaschenen Manganniederschlag in Salzsäure, kocht, neutralisirt mit Zinkoxyd und titrirt.

Wolfram bleibt als Wolframsäure bei dem Rückstand und wird abfiltrirt.

Die Analyse der Zuschläge wird genau in derselben Weise vorgenommen, wie die der Erze; zuweilen ist es erforderlich, in ihnen die

Kohlensäure zu bestimmen, was durch Ermittlung des Gewichtsverlustes erfolgt, den das Untersuchungsobject im Fresenius-Will'schen Apparat beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure erleidet.

Bei der Untersuchung von Schlacken bedient man sich ebenfalls der beschriebenen Methoden. Sind sie saure Silicate (Bessemerschlacken), so müssen sie mit kohlenurem Natronkali aufgeschlossen werden. Frischschlacken lösen sich sehr schwer und nur theilweise in Säuren; sie werden ebenfalls durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Die Bestimmung des in Hochofenschlacken auftretenden Schwefelcalciums und Schwefelbariums wird durch Schmelzen mit der oben erwähnten Mischung von Soda und Kaliumchlorat ermöglicht oder nach der Landolt'schen Schwefelbestimmungsmethode für Eisen ausgeführt.

II. Analyse des Eisens.

Alle Eisensorten (Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen) enthalten neben Eisen jederzeit Kohlenstoff, Silicium und Mangan, von welchen drei Stoffen der Charakter der Legirung abhängt, sowie ferner Schwefel, Phosphor und Kupfer als Verunreinigungen. In den meisten Fällen wird es auch möglich sein, Calcium, Magnesium, Aluminium, Kobalt, Nickel, Blei, Antimon, Stickstoff u. s. w. in Spuren nachzuweisen; dieselben haben jedoch in den geringen vorkommenden Mengen keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Metalls, so dass ihre Bestimmung in der Technik kaum je erforderlich wird. Chrom und Wolfram bilden jedoch wichtige Bestandtheile mancher Stahlsorten, sowie der zu ihrer Herstellung verwendeten Legirungen und erheischen deshalb Berücksichtigung (s. Kap. Eisenlegirungen). Da somit die Bestandtheile der Eisensorten sämmtlich bekannt sind, so kommt man auch nicht in die Lage, eine qualitative Untersuchung vornehmen zu müssen, es sei denn, dass es gilt, die Anwesenheit eines der beiden zuletzt genannten Metalle nachzuweisen.

Quantitative Untersuchung.

Probenahme. Für schmiedbares Eisen und graues Roheisen gestaltet sich dieselbe sehr einfach, da man durch Bohren, Hobeln oder Abdrehen leicht Späne von genügender Feinheit herstellen lassen kann. Stehen Werkzeugmaschinen nicht zur Verfügung, so spannt man das Probestück in einen Schraubstock und erzeugt die Späne mittelst der Feile, wobei sie auf einem untergelegten Bogen reinen Papiers aufgefangen werden. Es ist darauf zu achten, dass die zu benutzende Feile gehörig hart, aber nicht spröde ist, damit sich nicht Theilchen ihrer Zähne der Probe beimischen. Sehr hartes Metall (weisses Roheisen und gehärteter Stahl) lassen sich zwar mit Hilfe äusserst harter Specialstahle ebenfalls zerkleinern; da derartige Werkzeuge aber nicht überall in Gebrauch sind, so schlägt man ebensogut mit einem schweren Hammer von dem auf dem Ambos liegenden Stück kleine Theilchen ab und zerstösst sie in einem Stahlmörser zu feinen, durch ein Sieb mit $\frac{1}{2}$ mm weiten Maschen gehenden Körnchen. Da Stahlblöcke inhomogen sind, so können wirklich genaue Analysen nur dann erhalten werden, wenn erstere durch Schmieden oder Walzen auf kleinen Querschnitt gebracht sind. Auch Masseln weissen Roheisens und des Ferromangans zeigen verschiedene Zusammensetzung aussen und innen, wesshalb die Stückchen von verschiedenen Stellen entnommen werden müssen. Die Zerkleinerung hat bis auf den bei den Erzen angegebenen Grad zu erfolgen und niemals dürfen beim Durchsieben grössere Stückchen zurückgelassen werden, sondern alles ist durch's Sieb zu treiben.

Da Späne von grauem Roheisen sich leicht von dem viel leichteren Graphitpulver trennen und in Folge dessen Unterschiede im Kohlenstoffgehalt bis zu 0,2 Proc. auftreten können, so feuchtet man sie zweckmässig mit Alkohol an, schüttelt sie 5 Minuten lang tüchtig durcheinander, wobei der Graphit an den Eisentheilen haftet und nimmt vor dem Trocknen die einzelnen abzuwägenden Portionen aus der Masse. Eine wirklich genaue Durchschnittsprobe ist bei grauem Roheisen überhaupt nicht zu erhalten, doch macht sich dieser Uebelstand hauptsächlich nur in Betreff des Kohlenstoffs geltend.

Silicium. a) Abdampfmethode. Je nach dem Siliciumgehalt wägt man 1 g (von grauem Roheisen), 2 g (von Weisseisen und Bessemerflusseisen), oder 5 g (von Schweisseisen und Thomasflusseisen) ein, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt, filtrirt, schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Soda, löst in Salzsäure, dampft abermals zur Trockne, löst, filtrirt und glüht. Dieses umständliche Verfahren giebt gute Resultate, ist aber zeitraubend. Man hat es deshalb auf verschiedene Weise abzukürzen versucht, meist behufs Vermeidung des Aufschliessens und wiederholten Abdampfens, was erforderlich ist, da die Kieselsäure stets geringe Mengen Eisen zurückhält.

Vielfach erfolgt die Lösung in Salzsäure und die Oxydation mit Kaliumchlorat. Das Eindampfen geht dann zwar rascher vor sich als das der salpetersauren Lösung, man erleidet aber nach Blum¹⁾ Verluste durch Bildung von Chlorsilicium, so dass die Gehalte bis zu 0,02 Proc. zu niedrig ausfallen.

Die Reinigung der Kieselsäure kann umgangen werden, wenn man sie nach der ersten Filtration glüht, wägt, unter Zusatz von ein Paar Tropfen Schwefelsäure mit Fluorwasserstoff wegdampft, den Rückstand über dem Gebläse kräftig glüht und zurückwägt. Ist derselbe irgend erheblich, so wird er zweckmässig einige Male mit etwas Ammoniumcarbonat behandelt, um sicher sämmtliche Schwefelsäure auszutreiben.

b) Methode von Brown (nach Ledebur). 1 g Eisen wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht so lange erhitzt, bis alles Lösliche sich gelöst hat. Alsdann setzt man 35—40 ccm, im Verhältniss von 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure nach Ledebur, oder 25—30 ccm im Verhältniss von 1 : 3 verdünnter Schwefelsäure nach Brown, hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Sand- oder Wasserbade, bis die Salpetersäure verjagt ist. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man vorsichtig 40—50 ccm Wasser, erwärmt bis zur völligen Lösung des weissen Eisensalzes und filtrirt heiss. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, bis im ablaufenden Waschwasser kein Eisenoxyd mehr nachweisbar ist. Alsdann

¹⁾ St. u. E. 1885, 510.

wäscht man etwa vier Mal mit heisser Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und schliesslich wieder mit heissem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salzsäure. Das noch feuchte Filter wird im Platintiegel bei niedriger Temperatur verbrannt, dann geglüht, bis die Kieselsäure rein weiss erscheint, was bei Untersuchung von graphitreichem Roheisen 2—3 Stunden zu dauern pflegt.

Diese Brown'sche Methode wendet man nur dann an, wenn man in der betreffenden Probe lediglich das Silicium bestimmen und deshalb auf das Filtrat verzichten will.

Titan. Behufs Titanbestimmung im Roheisen löst man 15 g desselben in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, dampft ein, glüht behufs Zerstörung der Kohlenstoffverbindungen und Austreibung der Salpetersäure, löst in Salzsäure, verdünnt und filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser und schliesst dann den Rückstand durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat auf. Das Abscheiden der Kieselsäure, die Prüfung derselben auf Reinheit, das Ausfällen der Titansäure aus den Filtraten u. s. w. wird genau in derselben Weise vorgenommen, wie es oben bei der Erzanalyse beschrieben ist.

Kohlenstoff. 1. *Gesamtkohlenstoff.* Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs, die jederzeit in der Oxydation desselben zu Kohlensäure, Auffangen und Wägen dieser besteht, sind folgende erprobte Methoden zu empfehlen:

a) Unmittelbare Verbrennung des Eisens nach Särnström¹⁾ in Schwefelsäure und Chromsäure und Ueberleiten der Gase über glühendes Kupferoxyd, damit auch sich entwickelnde Kohlenwasserstoffe verbrannt werden. Der hierzu erforderliche Apparat besteht aus einem Lösungskolben mit Hahntrichter und Gasableitungsrohr im doppelt-durchbohrten Stopfen, dem 50 cm lang mit Kupferoxyd und dahinter mit Bleichromat gefüllten Verbrennungsrohr, sowie den Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure, d. s. Röhren mit glasiger Phosphorsäure bezw. Natronkalk. Die Ausführung erfolgt nach A. Brand²⁾ in folgender Art: In den Kolben bringt man mit dem zerkleinerten Eisen (von Roheisen 1 g, von Stahl 3—5 g, von Schmiedeeisen 5—10 g) für jedes Gramm desselben 2,5 g krystallisirte Chromsäure, schliesst den Apparat, füllt ihn mit kohlenstofffreier Luft und lässt dann aus dem Hahntrichter das Lösungsmittel (für je 1 g Eisen 50 ccm auf die Hälfte verdünnte Schwefelsäure mit 2,5 g Chromsäure) einfliessen. Die Schwefelsäure löst das Eisen und die Chromsäure oxydirt neben anderem auch den weitaus grössten Theil des sich entwickelnden Wasserstoffs. Erst nach beendeter Lösung erwärmt

¹⁾ Jern. Kont. Ann. 1884, 385, auszugsw. Bg. u. H. Z. 1885, 82.

²⁾ St. u. E. 1887, 175.

man den Kolben, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, zuletzt bis zum Sieden und treibt dadurch alle gelösten Gase aus. Wollte man schon während der Lösung erwärmen, so würde der von der Chromsäure in der Hitze abgegebene Sauerstoff mit dem nicht oxydirten Wasserstoff explodiren. Die Anwendung der oben erwähnten Absorptionsröhren an Stelle des Kaliapparates gestattet die Ausgleichung von Druckschwankungen durch Zurücktreten von kohlensäurefreier Luft. Am Schluss der Verbrennung leitet man 4—5 l Luft durch den Apparat und wägt die Natronkalkröhren.

b) Abscheidung des Kohlenstoffs nach Mc. Creath mittelst Kupferammoniumchlorid und nachfolgende Verbrennung α) mit Sauerstoff im Verbrennungsofen, β) mit Chromsäure nach Ullgren.

Als Lösungsmittel dient neutrales Kupferammoniumchlorid (300 g auf 1 l), wovon 50 ccm für 1 g Eisen erforderlich sind. Man bringt das Eisen in der oben angegebenen Menge in einen Erlenmeyerkolben, giesst das Lösungsmittel darauf und schüttelt nun recht häufig um, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf 40—50°. Das Eisen löst sich unter Abscheidung von Kupfer sehr rasch auf; später geht auch das letztere wieder in Lösung und binnen 25—30 Minuten hat man nur Kohlenstoff, Silicium-, Phosphor- und Schwefeleisen u. s. w. als Rückstand. Scheidet sich beim Lösen oder nachher basisches Eisensalz aus, so bringt man dasselbe vor dem Filtriren mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung. Man filtrirt nun auf ein Asbestfilter, prüft das zuerst Durchlaufende durch Verdünnen mit Salzsäure und Wasser bis zur Durchsichtigkeit auf etwa durch's Filter gegangene Kohletheilchen, wäscht zuerst mit Kupferammoniumchlorid, dann mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, hierauf mit Alkohol, zuletzt mit Aether und trocknet bei sehr niedriger Temperatur. Nach den Untersuchungen von A. Brand¹⁾ ist die Methode nicht durchaus zuverlässig, da selbst das neutrale Lösungsmittel noch immer Verluste durch Entwicklung von Kohlenwasserstoff verursacht. Bei kohlenstoffreicheren Eisensorten, vor allem bei Roheisen sind dieselben allerdings so gering, dass sie innerhalb der in der Arbeit begründeten Fehlergrenzen liegen, aber in sehr kohlearmem Eisen findet man doch soviel zu wenig, dass Methode a) vorzuziehen ist.

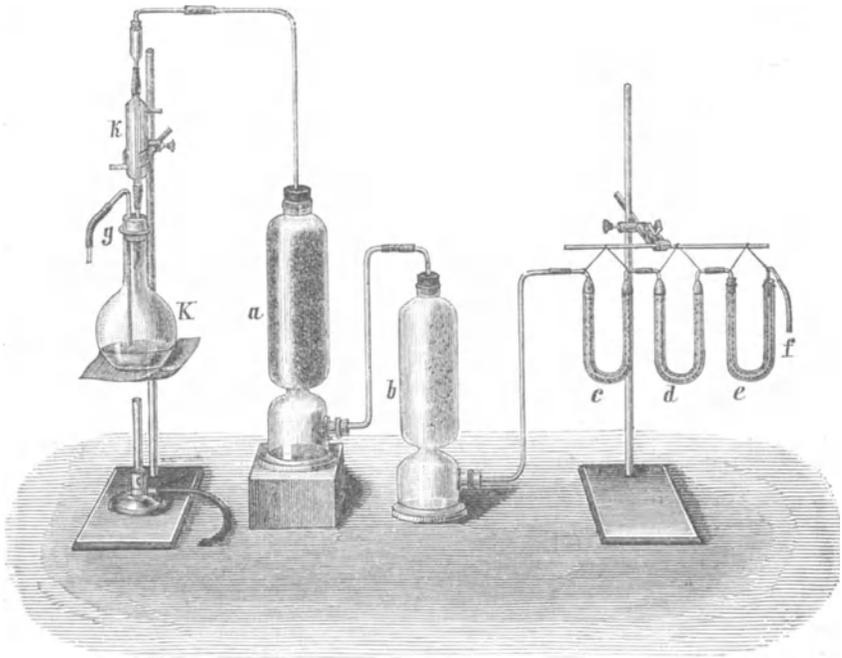
α) Verbrennung mit Sauerstoff. Den Asbest mit dem Kohlenstoff bringt man in ein Platinschiffchen, wischt die letzten Reste mit etwas feuchtem Asbest aus dem Trichter und verbrennt nun genau wie bei der Elementaranalyse. Um nicht durch zurückgehaltene Spuren von Chlor, das sich durchaus nicht leicht vollständig auswaschen lässt, sowie durch die aus dem Schwefeleisen gebildete Schwefelsäure zu hohe Er-

¹⁾ St. u. E. 1887, 173.

gebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, hinter das Kupferoxyd eine Lage Bleichromat und eine Silberspirale in das Verbrennungsrohr zu schieben. Das mittelst Phosphorsäure getrocknete Kohlensäuregas wird in Kaliapparaten oder Natronkalkröhren aufgefangen; die letzten Reste treibt man durch mehrere Liter gereinigter Luft in die Absorptionsapparate.

β) Verbrennung mit Chromsäure. Hierfür filtrirt man den Kohlenstoff zweckmässig in einen 75 mm langen aus einem 15 mm weiten Glasrohr hergestellten Trichter, den man sammt feuchtem Inhalt in den

Fig. 94.



Verbrennungskolben bringen kann. Die zu verwendende Vorrichtung ist entweder die von Ledebur¹⁾ oder die von Classen, welche letztere jedoch wegen der grossen leeren Räume in den Cylindern *a* und *b* (Fig. 94) nachträglich ein viel länger andauerndes Durchleiten von Luft erforderlich macht und somit zu Fehlern Anlass geben kann. Das Verfahren wird unter Anwendung der Classen'schen Einrichtung wie folgt ausgeführt:

In das Kölbchen *K*, welches während der Operation bei *g* mit einem Glasstab verschlossen ist, bringt man die Kohle sammt Asbestfilter, übergiesst mit etwa 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und fügt, nach dem

¹⁾ Post, chem.-techn. Analyse, S. 216.

Erkalten, 8 g krystallisirte Chromsäure hinzu. Die Kohlensäure passirt zuerst den aufwärts gerichteten kleinen Kühler *k* (welcher zur Condensation des Wasserdampfes dient), dann den mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthaltenden Cylinder *a* und die Chlorcalciumflasche *b*; *c* und *d* sind die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmten Natronkalkröhren, *e* ein mit Natronkalk, resp. Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr.

Man erhitzt das Kölbchen *K*, bis eine starke Gasentwicklung eintritt, und steigert nach und nach die Temperatur derart, dass in dem Kühler *k* weisse Dämpfe sichtbar werden. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gasentwicklung wahrnehmbar ist; dann nimmt man die Lampe fort, verbindet *f* mit einem Aspirator, saugt ein wenig an und ersetzt den Glasstopfen bei *g* durch ein Kalirohr, nachdem man vorher die rechtwinklig gebogene Glasröhre in die Flüssigkeit heruntergedrückt hat. Das Durchsaugen von Luft wird eine Zeit lang fortgesetzt und schliesslich werden die Röhren *c* und *d* zurückgewogen.

2. *Graphit*. 5 g Eisen werden in verdünnter Salzsäure im Becherglase auf dem Drahtnetz gelöst, wobei man die Temperatur bis zum Sieden steigert. Nach beendeter Lösung wird der Rückstand durch ein Asbestfilter filtrirt. Man wäscht mit heissem Wasser, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, dann mit verdünnter Kalilauge 4—5 mal (bis das Filtrat völlig farblos ist), hierauf mit Alkohol, bis die Kalilauge verdrängt ist (Prüfung auf Platinblech) und schliesslich einige Mal mit Aether. Letzterer wird mit Wasser verdrängt und der Kohlenstoff im Ullgren-Classen'schen Apparate bestimmt, oder man verjagt den Aether durch Trocknen und verbrennt im Sauerstoffstrome.

3. *Gebundener Kohlenstoff*. Der Unterschied zwischen dem Gehalt an Gesamtkohlenstoff und dem an Graphit giebt den gebundenen Kohlenstoff; auf diese Weise pflegt man ihn im Roheisen stets zu bestimmen. Für schmiedbare Eisensorten, wohl auch für Weisseisen (also für jedes graphitarme Eisen) besteht noch ein anderes, rein empirisches aber bewährtes Verfahren, die Eggertz'sche colorimetrische Kohlenstoffprobe. Sie beruht auf der Erscheinung, dass beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure der gebundene Kohlenstoff sich mit löst und die Flüssigkeit, je nach seiner Menge, mehr oder weniger dunkelbraun färbt. Die Farbe wird durch Eisenchlorid verändert; die Salpetersäure muss daher chlorfrei sein. Die Farbe des Eisennitrats macht man durch Verdünnen auf mindestens 8 ccm unschädlich. Von den im Eisen häufiger auftretenden Stoffen sind Phosphor, Schwefel und Kupfer ohne jeden Einfluss auf die Farbe; Silicium und Wolfram geben unlösliche Säuren, die, wie auch etwa vorhandener Graphit abfiltrirt werden. Schwache Färbungen, wie sie zuweilen von Mangan, Vanadin und Nickel erzeugt werden könnten, ver-

schwanden beim Verdünnen auf 8 ccm. Nur Chrom und Kobalt geben so intensive Färbungen, dass bis auf 40 ccm verdünnt werden muss, um sie unschädlich zu machen; sie sind aber fast nie in so grosser Menge zugegen, dass man ihren Einfluss zu fürchten hätte.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgt nun derart, dass man die Farbe der Lösung des zu probirenden Eisens durch Verdünnen in Uebereinstimmung bringt mit der einer auf ganz gleiche Weise und zu gleicher Zeit hergestellten Lösung von Normalstahl mit bekanntem Kohlenstoffgehalt. Die gelösten Kohlenstoffmengen stehen dann im umgekehrten Verhältniss zu dem Volumen der Flüssigkeiten.

Das zweckmässigste Verfahren ist nach Eggert's neuesten Untersuchungen¹⁾ folgendes: 0,1 g Normalstahl mit 0,8 Proc. Kohlenstoff und 0,1 g des zu untersuchenden Eisens (bei weissem Roheisen nur 0,05 g) werden je in einem Probirröhrchen von 15 mm Weite und 120 mm Länge nach und nach mit wenig Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen, bis das Aufschäumen vorüber ist. Dann setzt man den Rest der Säure zu; die erforderliche Menge beträgt für 0,25 Proc. Kohlenstoff 2,5 ccm, für 0,3 Proc. 3 ccm, für 0,5 Proc. 3,5 ccm und für 0,8 Proc. 4 ccm, für weisses Roheisen aber 7 ccm. Etwas zu viel Säure schadet nicht, wohl aber zu wenig, weil damit die Lösung zu dunkel ausfällt. Ist der Kohlenstoffgehalt ganz unbekannt, so beginnt man mit 2,5 ccm Salpetersäure und setzt mehr zu, sobald man aus der Farbe der Lösung und aus der Menge der abgeschiedenen Kohlesubstanz erkennt, dass mehr erforderlich ist. Die bedeckten Probirröhrchen bringt man nun in ein kleines mit durchlöchertem Deckel versehenes Wasserbad, das im Sieden erhalten wird. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden ist die Lösung beendet, was am Aufhören jeder Gasentwicklung erkannt wird. Häufig bemerkt man an der Glaswand einen rothgelben sublimatähnlichen Beschlag von basischem Eisennitrat, den man durch Schütteln ablöst. Macht er die Flüssigkeit unklar, so muss man ihn durch Filtriren abscheiden. Früher löste man bei 80°, wobei der Beschlag nicht entsteht; die Lösung dauert dann aber 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden. Nach erfolgter Lösung setzt man die Röhren in ein mit kaltem Wasser gefülltes und durch eine Pappkappe vor Tageslicht (welches die Lösungen rasch bleicht) geschütztes Becherglas zum Abkühlen und giesst sie dann in 15 mm weite und in 0,05 ccm getheilte, 30 ccm fassende Messröhren aus. Die Normallösung wird (einschliesslich des Spülwassers) soweit verdünnt, dass auf je 0,1 Proc. Kohlenstoff 1 ccm Flüssigkeit kommt. Die Probelösung erhält so lange Wasserzusatz, bis Farbengleichheit hergestellt ist. Die Mischung muss sorgsam nach jedesmaligem Zusatz von Wasser erfolgen. Die Farbenvergleichung, die wichtigste Ope-

¹⁾ St. u. E. 1882, 444 nach Jern. Kont. Ann. 1881, 5.

ration, ist am leichtesten bei Ausschluss jeder seitlichen Beleuchtung auszuführen; zu diesem Zweck setzt man die Röhren in eine kleine, nur hinten und vorn offene, an der dem Licht zugewandten Seite 26 mm, an der entgegengesetzten 120 mm weite und innen schwarz gestrichene Holzkiste, die in der oberen Wand 2 Bohrungen für die Gläser hat.

Auf diese Weise würde man den Kohlenstoff nur von $\frac{1}{10}$ zu $\frac{1}{10}$ Proc. bestimmen können, was heute nicht mehr genügt; für schärfere Bestimmungen benutzt man deshalb entweder mehrere Normaleisensorten mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt oder man verdünnt die angegebene Normallösung auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{20}$ normal. Ersteres Verfahren ist vorzuziehen. — Lösungen von weissem Roheisen werden durch Ausscheidung einer humusartigen Substanz bald unklar; die Ablesung muss deshalb rasch erfolgen. In gehärtetem Stahl kann der Kohlenstoffgehalt nicht nach der Eggertz'schen Probe bestimmt werden, da die Härtungskohle hellere Lösungen ergibt als die Cementkohle; durch Erhitzen bis zur Braunwärme wandelt sich aber erstere in letztere um und die Ergebnisse der Probe sind dann richtig.

Britton ändert Eggertz' Probe dahin ab, dass er eine grosse Anzahl Normallösungen (15 für 0,02—0,30 Proc. Kohlenstoffgehalt) herstellte und nun die immer auf dasselbe Volumen verdünnte Probelösung mit diesen verglich. Da Eisenlösungen nicht haltbar sind, so verwendete er solche von gebranntem Zucker in Alkohol bzw. von gebranntem Kaffee; aber auch diese verändern sich mit der Zeit. Eggertz stellt jetzt durchaus haltbare Normallösungen aus Metallsalzen her. Neutrales Eisenchlorid löst man in Wasser mit 1,5 Proc. Salzsäure von 1,15 spec. Gew. versetzt, neutrales Kobalt- und Kupferchlorid in solchem mit 0,5 Proc. Salzsäure zu Flüssigkeiten, die 0,01 g Metall im ccm enthalten. Nimmt man von ihnen 8 ccm Eisenchlorid, 6 ccm Kobaltchlorid, 3 ccm Kupferchlorid und 5 ccm Wasser mit 0,5 Proc. Salzsäure, so erhält man eine Lösung von vollkommen derselben Farbe, wie die eines kohlehaltigen Eisens in verdünnter Salpetersäure, die 0,1 Proc. Kohlenstoffgehalt pro ccm entspricht. Diese Lösung kann man mit 0,5 Proc. Salzsäure haltendem Wasser weiter verdünnen, zu welcher Normalfarbe man will; der Wasserzusatz ist nahezu proportional dem Kohlenstoffgehalte.

Mangan. Die oben für die Manganbestimmung in Erzen angegebenen Methoden sind sämtlich auch auf Eisen anwendbar, ja, z. Th. waren sie ursprünglich nur für dieses bestimmt und sind erst nachträglich durch entsprechende Abänderung für Erze brauchbar gemacht worden. Es kann deshalb hier lediglich auf den betr. Abschnitt verwiesen werden.

Der Mangangehalt des Roheisens beträgt häufig, z. B. in Giessereieisen, weniger als 1 Proc., öfter, z. B. in Puddel-, Thomas- und Bessemerroheisen 2—4 Proc., in Spiegeleisen 5—20 Proc., in Ferromangan selbst

bis 90 Proc. Hierauf muss man bei der Einwage Rücksicht nehmen. Die Manganmengen sind fast immer so gross, dass man mit 1 g Substanz genug hat; von sehr manganreichen Sorten wird man nur $\frac{1}{2}$ g in Arbeit nehmen. Vom schmiedbaren Eisen enthalten die Flusseisensorten immer mindestens einige Zehntelprocente, auch bis nahe 1 Proc., so dass 1 g ebenfalls als ausreichend zu erachten ist. Nur Schweisseisen ist so manganarm, dass man mehrere Gramm (2—3) einwiegen wird.

Das Eisen bringt man mit Salzsäure in Lösung; ist der Rückstand irgend erheblich, wie z. B. bei grauem Roheisen, so wird man ihn aufschliessen; bei weissem Roh- und schmiedbarem Eisen ist es nicht erforderlich. Immer aber muss man, sofern man eine Gewichtsanalyse ausführt, die lösliche Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne abscheiden. Bezüglich des weiteren Verfahrens bei der Gewichtsanalyse kann lediglich auf das oben bei der Erzuntersuchung Gesagte verwiesen werden.

Was die Maassanalyse anlangt, so bedient man sich zweckmässig ebenfalls der Volhard-Wolf'schen Methode und nimmt

bei Roh- und schmiedbarem Eisen 1 g,

bei hochmanganhaltigem Spiegeleisen und Ferromangan 0,5 g,

bei mehr als 50 proc. Ferromangan nur 0,3 g in Arbeit.

Wir bringen die Probe in eine mit Uhrglas bedeckte Porzellanschale oder in einen kleinen (75 mm Bodendurchmesser) hohen Erlenmeyerkolben, geben 15 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 hinzu, lösen, zuletzt unter Erhitzen, und dampfen scharf zur Trockne. Die trockene Masse nehmen wir in 20 ccm Salzsäure auf, versetzen mit 3 g Kaliumchlorat, überzeugen uns von der Abwesenheit von Eisenchlorür, erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs, verdünnen, filtriren in einen 1 Liter-Erlenmeyerkolben, waschen mit salzsäurehaltigem Wasser aus, fällen mit Zinkoxyd und verfahren nun genau so, wie es oben beschrieben ist.

Phosphor. Bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen wird nach denselben Grundsätzen verfahren, wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den Erzen; man hat aber seine Aufmerksamkeit noch auf folgende beiden Punkte zu richten: 1. dass das Silicium in Form von Kieselsäure abgeschieden und 2. dass der Phosphor auch vollständig zu Phosphorsäure oxydirt werde.

a) Roheisen. Die einzuwägende Menge richtet sich nach dem Phosphorgehalt und beträgt zweckmässig bei Thomasroheisen 0,5 g, bei Giesserei- und Puddelroheisen 1—2 g, bei Bessemerroheisen 5 g.

Glühmethode. Man löst die Einwage in 25 bzw. 50 oder 80 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, zuletzt unter Erhitzen in einem Erlenmeyerkolben oder in einer mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale bzw. Kasserole, dampft zur Trockne und zersetzt das Nitrat durch Er-

hitzen auf dem Drahtnetz oder über der freien Flamme, wodurch nicht nur die Kieselsäure unlöslich, sondern auch aller Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird. Nach dem Erkalten löst man in 10—20 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf, dampft zur Syrupconsistenz ein, setzt 10 ccm Salpetersäure und nach einigen Minuten heisses Wasser hinzu, filtrirt, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, neutralisirt mit Ammoniak, fügt 25 ccm Ammonnitratlösung (bestehend aus 1100 g Ammonnitrat, 300 g Ammoniak vom spec. Gew. 0,91 und 1000 g Wasser) hinzu, erhitzt die etwa 100 ccm ausmachende Flüssigkeit zum Kochen und fällt mit 25 ccm Molybdänlösung. Man erhält die Lösung etwa 15 Minuten auf 80—90°, setzt 150 ccm ammoniakalisches heisses Waschwasser (2½ Proc.) zu, lässt 15 Minuten abklären, hebert die klare Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ab, bringt diesen und den Niederschlag auf's Filter, wäscht einmal mit verdünnter Salpetersäure (1:1) aus, löst den Niederschlag mit 10 ccm 50 proc. Citratlösung (s. o. S. 841), wäscht mit ammoniakalischem Wasser nach und fällt mit 2 ccm Magnesiamischung, wie bei der Erzanalyse angegeben ist. Sollte die Lösung von reducirter Molybdänsäure grün gefärbt sein, so wird diese durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd wieder oxydirt.

Oxydationsmethode¹⁾ nach v. Reis. Anstatt durch Glühen kann die vollständige Oxydation des Phosphors auch mit Kaliumpermanganat erfolgen. Man löst wie oben angegeben, in Salpetersäure, setzt 25 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 g in 1 Liter) und soviel Chlorammoniumlösung, dass 8—10 g Salz darin enthalten sind, zu, behufs Lösung des ausfallenden Mangansuperoxyds, kocht, bis die Flüssigkeit klar ist, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und verfährt nun weiter, wie bei der Glühmethode angegeben ist.

b) Flusseisen, Schweisseisen, Stahl. Da der Siliciumgehalt dieser Eisensorten (etwa mit Ausnahme des Werkzeugstahls und mancher Bessemermetalle) sehr gering ist, so kann man das Abscheiden der kleinen Menge Kieselsäure, also auch das Abdampfen zur Trockne unterlassen. Die Eisenlösung wird vielmehr nach dem Behandeln mit Kaliumpermanganat und Chlorammonium sofort mit Molybdänsäure versetzt und die Lösung des Niederschlags auf dem Filter mit 15 ccm der verdünnteren (10 proc.) Citratlösung vorgenommen. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie oben beschrieben.

Schwefel. Dieses Element findet sich in den Eisensorten stets in so geringer Menge (bezeichnet im Schweisseisen ein Gehalt von 0,04 Proc. doch schon die Grenze der Brauchbarkeit), dass an die zu seiner Bestimmung in Anwendung stehenden Methoden besonders hohe Anforderungen

¹⁾ St. u. E. 1887, 401; 1888, 827.

bezüglich der Genauigkeit gestellt werden müssen. Die Eggertz'sche Schwefelprobe, welche auf der Färbung von Silberblechen durch den beim Lösen des Eisens sich entwickelnden Schwefelwasserstoff beruht, ist zwar nie als eine vollkommen ausreichende Methode angesehen, aber doch viel verwandt worden, wenigstens als Vorprobe für genaue Untersuchungen und zur Betriebscontrole; neue Untersuchungen von Möller¹⁾ haben aber dargethan, dass sie auch hierfür werthlos ist.

Die beiden nachstehenden Methoden von Wiborgh und von Johnston und Landolt sind heute wohl die verbreitetsten; sie geben aber nicht ganz genaue Resultate, wenn man den im Rückstand bleibenden Schwefel unberücksichtigt lässt. Bei Wiborgh's Methode ist dies auch, der kleinen Einwage wegen, nicht anders möglich.

a) Wiborgh's colorimetrische Schwefelprobe²⁾. Diese soll denselben Zwecken dienen wie die Eggertz'sche Methode und beruht auch auf denselben Grundlagen; sie führt aber zu richtigeren Ergebnissen, weil sämtliches Eisen in Lösung geht. Das beim Lösen des Metalls in Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelte Gas (Wasserstoff mit Schwefelwasserstoff u. s. w.) muss Zeugläppchen durchdringen, die mit einem Metallsalz getränkt sind, welches erstere nach der Umwandlung in Sulfid intensiv färbt. Kreisrunde Stückchen (80 mm Durchmesser) von weissem, feinem und dichtem Baumwollenzeug werden in einer Lösung von 5 g Cadmiumacetat in 100 ccm Wasser eingeweicht und dann auf einem reinen Leinentuch an der Luft getrocknet. Dieses Salz zersetzt sich äusserst leicht, giebt sehr gleichmässige Farbentöne (entstehen Flecken, so ist die Probe zu wiederholen) und lässt auch keine Zersetzung des Sulfids durch die freiwerdende schwache Säure befürchten. Ein Durchdringen von unzersetztem Schwefelwasserstoff ist nicht anzunehmen, da bei geringeren Mengen nur die eine Seite des Zeugs gefärbt wird und selbst bei grossen Schwefelgehalten von Doppellappen der zweite stets rein weiss bleibt.

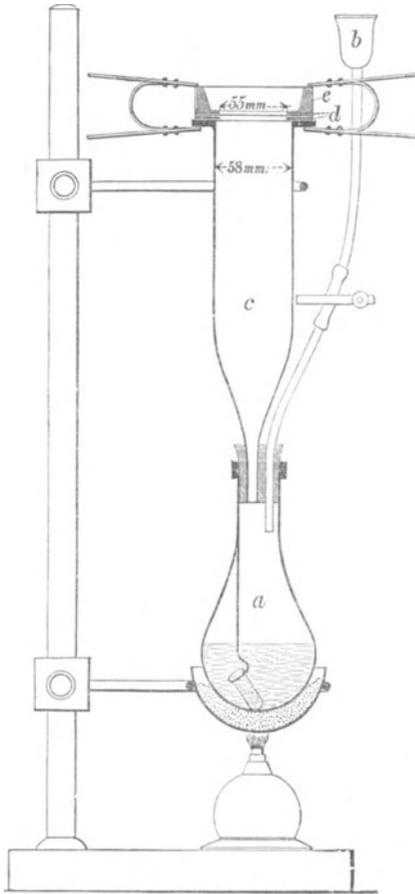
Der Apparat Wiborgh's (Fig. 95) besteht aus einem weithalsigen Kölbchen *a* mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in dem einerseits ein Hahntrichter *b*, andererseits ein nach oben hin auf 58 mm erweiterter Cylinder *c* steckt, auf dessen oberer Mündung zwischen Gummi (*d*) und Holzringen (*e*) das Zeugläppchen festgeklemmt wird. Der lichte Durchmesser der ersteren ist 55 mm. In das zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllte Kölbchen bringt man in einem Wägeröhrchen das Eisen, setzt den Stopfen auf und lässt nun durch den Trichter je nach Bedarf Säure einfliessen. Vor, während und nach der Auflösung wird das Wasser bezw. die Lösung in gelindem Kochen erhalten, Anfangs um die Luft aus dem Kölbchen zu

1) St. u. E. 1886, 581.

2) St. u. E. 1886, 230.

entfernen und zuletzt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Ist dies geschehen, so ist auch die Probe beendet und man hat nur noch nöthig, die Farbe des Zeuglappchens mit einer vorrätigen Farbenscala zu vergleichen. Die erforderliche Gleichmässigkeit in der Färbung wird nur erreicht,

Fig. 95.



wenn das ausgezogene untere Ende von *c* genau in der Mittelachse des weiten Theiles liegt.

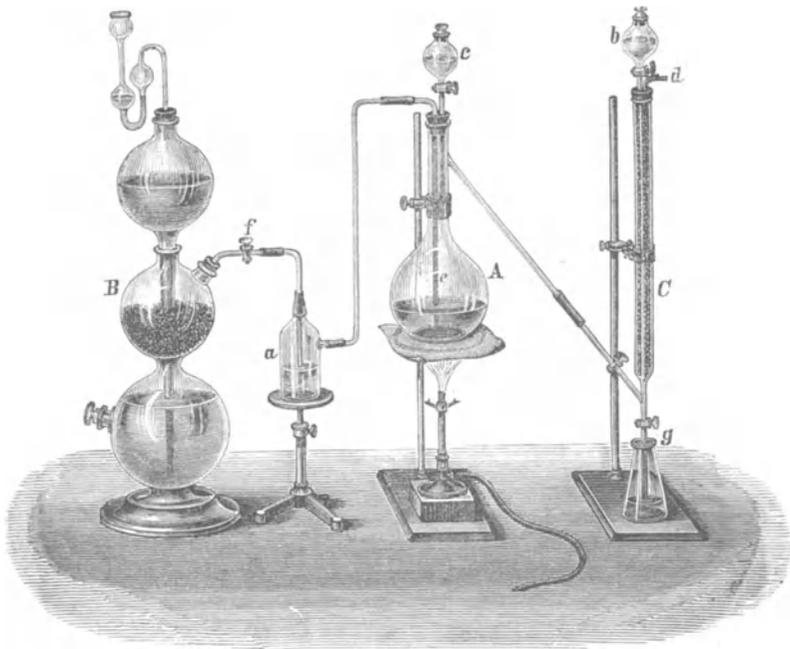
Die Farbenscala stellt man sich her durch Lösen verschiedener Gewichtsmengen eines und desselben Eisens, das auf anderem Wege genau auf seinen Schwefelgehalt untersucht ist. Die Farbenunterschiede sind am schärfsten beim Verflüchtigen geringer Schwefelmengen, weniger deutlich bei grösseren. Man kann aber nach der Methode Schwefelgehalte von 0,0025—2 Proc. bestimmen, wenn man entsprechend mehr oder weniger einwiegt, z. B. 0,8 g im ersteren, 0,02 g im letzteren Falle. Wiborgh hat 7 Farbenstufen aufgestellt, die man erhält, wenn man von einem Eisen mit 0,50 Proc. Schwefel 40, 80, 175, 267, 400, 629 oder 800 mg in Behandlung nimmt. Dieselben Färbungen erhält man mit 100 mg Eisen von 0,02, 0,04, 0,08, 0,12, 0,20, 0,28 und 0,40 Schwefel.

b) Methode von Johnston und Landolt. 5 g feingepulvertes Eisen werden in den ungefähr $\frac{1}{2}$ l fassenden Kolben *A* gebracht und

mit so viel Wasser übergossen, dass das zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte Glasrohr in dasselbe eintaucht. Man prüft zunächst, ob der Apparat dicht ist, indem man Hahn *f* öffnet und den im Ansatzstücke des Rohrs *C* befindlichen Hahn schliesst. Nun lässt man aus *b*, während der Hahn bei *g* geschlossen ist, langsam Bromsalzsäure über die in *C* enthaltenen Glasperlen fließen, so dass letztere ganz durchtränkt werden, und dann aus dem Trichter *c* nach und nach 5—10 ccm starke Salzsäure in

den Kolben eintreten. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von der Bromsalzsäure zu Schwefelsäure oxydirt. Man lässt zeitweise — namentlich wenn die Bromlösung entfärbt wird — die im unteren Theil des Glasrohres *C* angesammelte Flüssigkeit in den unterstehenden Becherkolben abfließen und neue Bromlösung oben hinzutreten. Hat die Gasentwicklung im Kolben *A* nachgelassen, so lässt man von Neuem Salzsäure hinzu und erwärmt schliesslich den Kolben unter gleichzeitigem Hindurchleiten von Kohlensäure, welche in Flasche *a* mittelst Quecksilber-

Fig. 96.



chloridlösung von Schwefelwasserstoff befreit wird. Man erwärmt nach und nach bis zum Sieden, lässt schliesslich die ganze Bromlösung aus *C* in den Becherkolben fließen, wäscht die Glasperlen mit Wasser nach und verdampft die erhaltene gesammte Flüssigkeit in einer Porzellanschale. Nach der Verjagung des Broms und der Salzsäure wird mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

Man kann die Glasröhre *C* auch durch eine gewöhnliche Bürette mit seitlichem Zuflussrohr oder im Nothfall auch durch einen Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmungsapparat ersetzen. Der Stopfen, in welchem Trichter *b* sitzt, soll von Kork, nicht von Gummi sein. Er trägt zwei

Durchbohrungen, von denen die zweite ein langes, gebogenes Glasrohr enthält, um die Bromdämpfe in den Schornstein oder in ein mit Salzsäure gefülltes Gefäss, in welches die Röhre eben eintaucht, zu leiten.

Der Ersatz der Röhre *C* mit Glasperlen durch U- oder Kugelrohre ist nicht zu empfehlen, weil in ihnen der Schwefelwasserstoff mit den Bromdämpfen sich nach der Gleichung $H_2S + Br = 2HBr + S$ zersetzt und der dabei ausgeschiedene Schwefel sich an den Glaswänden niederschlägt, von denen er nicht vollständig wiederzugewinnen ist; der Schwefelwasserstoff muss vielmehr sofort in die oxydirende Flüssigkeit eintreten, wie in dem abgebildeten Apparat.

Die lästige Bromsalzsäure kann sehr gut auch durch Wasserstoffsperoxyd, das mit Salzsäure haltbar gemacht ist, ersetzt werden.

Bei sehr genauen Bestimmungen ist der im Rückstand verbleibende Schwefel zu berücksichtigen. Man filtrirt zu diesem Zwecke die im Lösungskolben befindliche Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, trocknet und schliesst ihn durch Schmelzen mit Salpeter und Soda oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (s. unten bei c) auf. Die Lösung der Schmelze vereinigt man mit der Bromsalzsäure, verdampft zur Trockene behufs Abscheidung der Kieselsäure, nimmt mit Wasser und wenig Salzsäure auf, filtrirt, wäscht aus und fällt im Filtrat mit Chlorbarium.

c) Kupferchlorid-Methode nach Meinecke¹⁾: 5 g Eisen und etwa 50 g Kupferammoniumchlorid werden mit 250 ccm heissem Wasser übergossen, 15 Minuten erwärmt und wiederholt umgeschüttelt, mit 10 ccm Salzsäure versetzt und nahe auf Siedehitze gehalten, bis das ausgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst ist. Nun wird sofort auf ein Asbestfilter filtrirt und mit salzsäurehaltigem heissem Wasser ausgewaschen. Man bringt jetzt das Filter nebst Rückstand in eine Schale, spült den Trichter mit möglichst wenig Wasser nach, setzt eine Messerspitze Kaliumchlorat, 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 10 ccm Salzsäure, spec. Gew. 1,19 hinzu und dampft zur Trockene. Nach dem Aufnehmen mit Salzsäure filtrirt man, wäscht mit heissem Wasser aus und fällt im Filtrat mit Chlorbarium. Dieses Filtrat ist fast frei von Eisen, wenn man es mit grauem Roheisen oder schmiedbarem Material zu thun hat. Weisses und besonders Thomasroheisen giebt aber eine eisenhaltige Lösung, aus welcher das Bariumsulfat ebenfalls eisenhaltig ausfällt. Die Ursache ist das im Rückstand gebliebene Phosphoreisen. Man muss dann nach dem ersten Abdampfen und Abfiltriren der Kieselsäure mit dem Chlorbarium abermals zur Trockene dampfen und kann erst nach dem Wiederlösen des Rückstandes und Abklären der Flüssigkeit filtriren.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1888, 376.

Kupfer. Man fällt dasselbe aus der sauren Eisenchlorürlösung mit Schwefelwasserstoff und wägt als metallisches Kupfer. Hat man auch eine Schwefelbestimmung auszuführen und wählt die Methode b, so hat man in der dabei erhaltenen Lösung schon die geeignete Chlorürlösung und kann nach dem Abfiltriren des Kohlenstoffs sofort mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff beginnen.

Arsen. Obwohl dasselbe bis heute selten bestimmt wird, verdient es doch beachtet zu werden, da es im Thomasmittel zuweilen in grösserer Menge auftritt als Phosphor. Man wählt zweckmässig die Destillationsmethode und benutzt den Kolben für die Schwefelbestimmung b. In diesen bringt man 10 g Eisen, setzt 50 ccm Wasser und allmählich 80 ccm concentrirte Salzsäure hinzu. Die Gase leitet man in ein Becherglas, welches mit 50 ccm phosphorsäurefreiem Wasserstoffsperoxyd und 50 ccm Ammoniak beschickt ist. Dann destillirt man allmählich $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit über unter fortwährendem Kühlhalten der Vorlage. Nach erfolgter Concentration des Destillats wird mit Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag braucht 24—48 Stunden zum Absitzen. Die Wägung erfolgt als pyroarsensaure Magnesia.

Kobalt und Nickel. Fällt man das Mangan als Sulfür, so enthält der Niederschlag auch diese beiden Metalle. Die Trennung erfolgt, wie oben bei der Erzanalyse beschrieben wurde.

Eisenlegirungen.

Von

Alfred Ziegler in Pilsen.

Es sollen im Nachfolgenden, wie der Titel des Werkes sagt, wirklich brauchbare, schnell und für den technischen Betrieb mit genügender Genauigkeit ausführbare Untersuchungsmethoden der Eisenlegirungen und der entsprechenden Stahlsorten gegeben werden. Da es sich nun gerade bei der Eisenanalyse oft um hundertstel, ja tausendstel Procente der zu bestimmenden Substanz handelt, so dürften die hier angegebenen und nach langjähriger Erfahrung wohlgeprobten Methoden unter Umständen auch theoretischen Ansprüchen genügen. Wie wohl schon aus dem allgemeinen Theil der Eisenanalyse zu ersehen, handelt es sich hierbei hauptsächlich um Bestimmung wesentlicher Bestandtheile, welche die Eigenschaften eines Stahles bedingen und demnach auch im Rohmateriale genau bekannt sein müssen.

So sind die wesentlichen Bestandtheile der zu behandelnden Legirungen: Kohlenstoff (gebunden oder als Graphit, oder beide Arten nebeneinander vorkommend), Mangan, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kupfer bezw. noch Aluminium, Chrom, Wolfram und Titan.

Nachfolgende Vergleichungstafel enthält Beispiele des Gehaltes der zu besprechenden Legirungen; jedoch sind die Zahlen nicht als mögliche Grenzwerte aufzufassen.

No. I.	Kohlenstoff	Mangan	Silicium	Phosphor	Schwefel
	%	%	%	%	%
Ferromangan	3·3—5·9	48·5—90	0·2—4	0·3—0·5	0·016—0·03
Manganstahl	3·6	12·4	0·7	—	—
Ferromangansilicium .	—	19—20	11·8—12·3	0·09—0·11	0·05—0·11
Ferrosilicium	1·9	0·45—3·87	9·92—16·7	0·06—0·14	0·08—0·11
Ferroaluminium	0·55—2·2	0·5—0·7	0·84—2·2	—	—
Metall. Aluminium . .	—	—	0·96	—	—
Ferrochrom	—	4·45	0·07—1·55	0·07	—
Chromstahl	—	—	—	—	—
Ferrowolfram	—	0·24	1·48	—	—
Metall. Wolfram	—	—	—	—	—
Wolframstahl	—	—	—	—	—
Ferrotitan	—	—	1·06	—	—

Gewöhnlich werden die Roheisensorten, wie Bessemerroheisen, Spiegeleisen, Weisseisen, Alteisen u. s. w. und die Eisenlegirungen, wie Ferromangan, Ferromangansilicium, Ferrosilicium, Ferroaluminium, Ferrochrom, Ferrowolfram und Ferrotitan nach garantirtem Gehalte verkauft, und bietet so die „Garantie“ einen gewissen Anhalt für die Analytiker. Jedoch ist es in allen Fällen zu empfehlen, Doppelbestimmungen zu machen, da etwa während der Analyse vorkommende Unregelmässigkeiten (Verunreinigungen) sich sonst jeder Controle entziehen. Ferner kann nicht dringend genug darauf hingewiesen werden, dass eine genaue Durchschnittsprobenahme zur unerlässlichen Regel werde. Manche Fabrikanten meinen sehr mit Unrecht, die Analyse einer oft nur wenige Gramme betragenden Probe könne ihnen etwas nützen.

Die Wichtigkeit der Analyse der Eisenlegirungen ist nach Durchsicht folgender Beispiele der Einwirkung fremder Beimengungen auf die Eigenschaften der Gebrauchseisensorten leicht zu ermessen. So ist das chemisch reine Eisen practisch unverwerthbar und wird auch nur zu wissenschaftlichen Zwecken hin und wieder hergestellt.

Das, was wir im gewöhnlichen Leben Eisen, bezw. Stahl nennen, ist also an und für sich schon eine Legirung verschiedener Metalle mit Eisen, theilweise in Verbindung mit Kohlenstoff, welch letzterer ja ähnlich wie gewisse Metallzusätze die Härte des Eisens bedingt und geradezu ein Hauptunterscheidungsmerkmal der Eisensorten ist.

Besagte Beimengungen wirken in verschiedenen Eisensorten verschieden.

Wolfram macht im Allgemeinen Eisen sehr hart und fest (Werkzeug- und Diamantstahl) und erzeugt feinen, gleichmässig graulichen Bruch.

Kupfer %	Kobalt u. Nickel %	Aluminium %	Chrom %	Wolfram %	Titan %
0·09	0·07	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	6·8—10	—	—	—
—	—	98·14	—	—	—
—	—	—	29—49	—	—
—	—	—	2—4	—	—
—	—	—	—	40·66	—
—	—	—	—	75—91	—
—	—	—	—	9	—
—	—	—	—	—	30

Zinn, Wolfram, Titan und Chrom machen härter, vermindern jedoch die Schweissbarkeit beim Schmiedeeisen und verdrängen im Roheisen den Kohlenstoff.

Zinn legirt sich leicht mit Eisen (Weissblechfabrikation).

Arsen und Antimon vermindern die Festigkeit und machen rothbrüchig; härten etwas.

Aluminium und Magnesium erhöhen die Festigkeit und Gussfähigkeit.

Calcium soll die Festigkeit vermindern und macht „hadrig“ (unschweissbar).

Kupfer vermindert im Allgemeinen die Schweissbarkeit; kann bei Gehalt von 0,5 Proc. Rothbruch bewirken, macht aber das graue Eisen härter und in Säuren schwerer löslich.

Mangan, leichtflüssige Schlacke bildend, wirkt der Reduction fremder Stoffe entgegen und macht das Eisen dichter und fester. Ferner begünstigt dieses Element die Aufnahme von Kohlenstoff bis über 5 Proc. in nur gebundenem Zustande und ermöglicht so die Bildung des 4—20 Proc. Mangan enthaltenden, schön krystallinischen Spiegeleisens. Mangan macht Stahl dünnflüssiger und ertheilt bei geringerem Kohlenstoffgehalte dem Roheisen strahliges Gefüge (Weissstrahleisen = Weissstrahl). Manganhaltiges Roheisen, was sich nicht zur Giesserei eignet, ist höchst werthvoll für die Stahlfabrikation (Martinstahl).

Silicium wirkt kohlenstoffausscheidend und Gas austreibend, macht Eisen härter, aber weniger fest und leicht erstarrend (dickflüssig). Enthält Schmiedeeisen 0,4 Proc. Silicium, so ist es unverwendbar als solches (faulbrüchig).

Phosphor vermindert Elasticität und Festigkeit, steigert die Härte, macht dünnflüssig (Kunst- und Geschirrguss), aber spröde (kaltbrüchig). Kohlenstoffarmes Schmiedeeisen darf bis zu 0,75 Proc., kohlenstoffreiches noch nicht 0,5 Proc., Stahl nicht mehr wie 0,06—0,1 Proc. Phosphor enthalten. Schon 2—3 tausendstel Proc. verringern den Widerstand des Stahles gegen Schlag.

Schwefel vermindert den Kohlenstoffgehalt des Eisens und wirkt auf chemische Bindung des übrigbleibenden Kohlenstoffes. Er macht Roheisen dickflüssig, somit unbrauchbar für scharfkantige Güsse und vermindert die Festigkeit.

Schmiedbares Eisen verliert durch Schwefelgehalt ebenfalls seine Festigkeit und wird rothbrüchig. 0,01 Proc. Schwefel übt einen wesentlichen Einfluss zum Nachtheil des Schmiedeeisens aus; 0,04 Proc. machen Schmiedeeisen und Stahl unbrauchbar.

Eine Eisenlegirung aus 500 Theilen Stahl, mit einem Theil Silber legirt, soll sich besonders zu chirurgischen Instrumenten eignen.

Bei dem in neuerer Zeit mehr als je an Boden gewinnenden Martinstahlverfahren sind die Eisenlegirungen als corrigirende Zusätze ebenso wichtig als beim Tiegelschmelzprocesse.

Ehe wir nun weiterschreiten, sei eine allgemeine Reactionstabelle vor Augen geführt, welche zeigt, von welchen Reagentien die erwähnten Metallgemische in einer der Analyse förderlichen Weise zersetzt werden. (Siehe S. 870 u. 871.)

Anmerkungen zur Reactionstafel.

Die Tabelle giebt im Wesentlichen nur die für die Analyse zweckdienlichen Daten der Lösung oder Zersetzung an die Hand.

Unter Lösen ist eben ein Lösen bis auf die in dem entsprechenden Lösungsmittel unlöslichen Bestandtheile, wie Kohlenstoff oder Kieselsäure zu verstehen. Der verschiedene Gehalt der betreffenden Legirungen bedingte oft allgemeine Ausdrücke.

Wo nicht ausdrücklich bemerkt, ist im ganzen Abschnitte unter:
verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch von 1 Volumen concentrirter Säure und 3 Volumen Wasser,
unter verdünnter Salpetersäure ein Gemisch von 225 Volumen Säure von 1,4 spec. Gew. und 275 Volumen Wasser, also Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.,
unter verdünnter Salzsäure eine Mischung von 1 Volumen concentrirter Säure mit 3 Volumen Wasser,
unter Königswasser eine Mischung von 4 Volumen Wasser mit 1 Volumen concentrirter Salpetersäure und 3 Volumen concentrirter Salzsäure,
unter Kupferammonchlorid eine Lösung von 300 g des Salzes in einem Liter Wasser verstanden.

Die speciellen Angaben über die Analyse u. s. w. der behandelten Legirungen folgen in derselben Reihenfolge wie in der Reactionstafel.

Wir sehen aus der eben gegebenen Tafel, dass entweder reine Lösung oder durch vorherige Schmelzung vermittelte Lösung (was ja immer die erste Arbeit der Analyse ist) erzielt werden kann. Bei manchen der zu untersuchenden Stoffe stehen beide Einleitungswege offen.

Halten wir nun fest, dass die technische analytische Untersuchung als Ziel die höchste, in einer gewissen, oft gegebenen Zeit zu erreichende Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile hat, so werden nach aufmerksamer Betrachtung eines anschliessend gegebenen Typus der Stahluntersuchung mit Hilfe der Reactionstabelle die im besonderen Falle zu wählenden Methoden sich von selbst ergeben und kann ich mich, um Wiederholungen zu vermeiden, in den späteren speciellen Fällen auf die bereits Eingangs erworbene Kenntniss stützen.

No. II.	Wässrige Lösung von:				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	Königswasser	Kupferammonchlorid
Ferromangan	löst	löst unvollkommen	löst	löst leicht	zersetzt schwer oder nicht
Manganstahl	löst	löst langsam	löst	löst leicht	zersetzt sehr langsam
Ferromangansilicium	löst nicht oder schwer	zersetzt	löst	löst leicht	zersetzt fast nicht
Ferrosilicium	zersetzt	zersetzt	zersetzt	zersetzt leicht	zersetzt in der Wärme langsam
Ferroaluminium	löst	zersetzt	löst leicht	zersetzt	zersetzt
Metall. Aluminium	löst langsam	zersetzt oberflächlich langsam	löst leicht	zersetzt	—
Aluminiumstahl	löst	löst	löst leicht	löst leicht	zersetzt
Ferrochrom	lösen nicht oder nur theilweise				zersetzt theilweise
Chromstahl	löst	löst unvollkommen	löst	löst	zersetzt unter bestimmten Umständen vollständig
Ferrowolfram	zersetzt	zersetzt	zersetzt	zersetzt vollständig	zersetzt nur theilweise
Metall. Wolfram	zersetzen unvollständig			zersetzt sehr langsam	—
Wolframstahl	zersetzt	zersetzt	zersetzt	zersetzt ziemlich gut	zersetzt langsam
Ferrotitan	—	—	—	—	zersetzt nicht oder schwer
Würfelnickel	löst sehr langsam	löst leicht	löst langsam	löst langsam	—
Nickelstahl (ca. 4% Ni)	löst langsam	löst leicht	löst ziemlich langsam	löst schnell	zersetzt
Nickelstahl (hochproc.)	löst sehr langsam	löst ziemlich langsam	löst langsam	löst ziemlich schnell	zersetzt
Kupfer	löst fast nicht	löst leicht	löst sehr langsam	löst langsam	—
Kupferstahl (ca. 4% Cu)	löst sehr langsam	löst ziemlich rasch	löst langsam	löst ziemlich rasch	zersetzt

Anmerkung: Bei kalter Einwirkung der drei ersten Säuren (im bekannten Verdünnungsgrade) auf schwer oder nicht löst.

Reactionstafel.

Schmelzen mit:				
Na HSO ₄	$\begin{cases} 6 \text{ Na HO} \\ 3 \text{ Na NO}_3 \end{cases}$	Na NO ₃	$\begin{cases} 240 \text{ Na}_2 \text{ CO}_3 \\ 160 \text{ KNO}_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 4 \text{ Na Cl} \\ 1 \text{ Na}_2 \text{ CO}_3 \\ 1 \text{ KClO}_3 \end{cases}$
zersetzt. Schmelze bis auf Si O ₂ in Wasser löslich	zersetzt	zersetzt	—	—
"	zersetzt	zersetzt	—	—
"	—	—	—	—
"	zersetzt es ähnlich wie Ferro- chrom und Ferro- wolfram	—	—	—
"	"	—	—	—
—	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf Si O ₂ in Wasser löslich	—	—	—	—
"	zersetzt; so gut wie alles Chrom in Alkalichromat überführend	zersetzt ähnlich $\begin{cases} 6 \text{ Na HO} \\ 3 \text{ Na NO}_3 \end{cases}$	zersetzt grösstentheils	zersetzt grösstentheils
"	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf Si O ₂ und den grössten Theil Wolframsäure H ₂ O löslich	zersetzt; so gut wie alles Wolfram in wolfram- saurer Alkali über- führend	zersetzt ähnlich $\begin{cases} 6 \text{ Na HO} \\ 3 \text{ Na NO}_3 \end{cases}$	—	—
"	"	"	—	—
"	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf Si O ₂ in kaltem Wasser löslich	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf Si O ₂ in Wasser löslich	zersetzt oberflächlich	—	—	—
"	zersetzt	—	—	—
"	zersetzt	—	—	—
"	zersetzt oberflächlich	—	—	—
"	zersetzt	—	—	—

die entsprechenden Stähle bleibt im Wesentlichen anscheinend eine Legirung von Fe mit Ni bezw. Cu, die sich kalt

Typus einer Stahlanalyse.

Der gesammte **Kohlenstoff** kann

1. durch directe trockene Verbrennung im Sauerstoffstrom oder durch directe nasse Verbrennung mit Chromsäure;
2. a) durch nasse oder
b) trockene Verbrennung des aus dem Stahle mittelst Kupferammonchlorid abgeschiedenen Kohlenstoffgehaltes, und der gebundene C
3. auf colorimetrischem Wege nach Eggertz bestimmt werden.

Mangan ermittelt man am zweckmässigsten nach Ausfällen des vorher oxydirten Eisens durch Zinkoxyd in schwefelsaurer (neutraler) Lösung, etwas modificirt nach Volhard durch Titiren mit Permanganatlösung von bekanntem Wirkungswerthe.

Silicium wird im Verlaufe der Mangananalyse als Kieselsäure abgeschieden; deren Reinheit durch Behandeln mit $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ erwiesen (siehe auch später die specielle Beschreibung dieser Methoden bei der Analyse des Wolframstahls).

Phosphor wird nach Zerstören aller Kohlenstoffverbindungen in salpetersaurer Lösung nach der bekannten Sonnenschein'schen Doppelfällung bestimmt.

Schwefel durch Ueberführen in Schwefelwasserstoff mittelst Salzsäure und nachherige Oxydation dieses Gases zu Schwefelsäure unter Berücksichtigung des ungelösten Rückstandes als BaSO_4 gewogen und berechnet.

Kupfer fällt man durch Schwefelwasserstoff aus, löst, übersättigt unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln mit Ammoniak und ermittelt den Gehalt durch Farbenvergleichung mit ähnlich behandelter Normalkupferlösung sehr genau.

Allgemeines über die Analyse.

Die Legirungen des Eisens werden, soweit möglich, am besten in gepulvertem und gebeuteltem Zustande analysirt. Das Pulvern geschieht im „Diamantmörser“, das Beuteln durch ein in einer Pulverflasche hängendes, durch den Stöpsel befestigtes, ausgewaschenes und gut trockenes Leinwandbeutelchen, welches ausser der Probe zur Beförderung des Beutelns noch einen kleinen Gummistopfen enthält. Selbstverständlich muss durch wiederholtes Pulvern alles der Durchschnittsprobe durch die Leinwand gesiebt werden.

Das Lösen und Abdampfen bezw. Abrauchen geschieht in anfangs bedeckter Porzellanschale.

Das Schmelzen mit NaHSO_4 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$ eventuell auch mit NaNO_3 im genügend grossen Platintiegel, während die Zersetzung durch $\text{NaHO} + \text{NaNO}_3$ nur im Silbertiegel über reducirender (russender) Flamme geschehen darf.

Ein gutes Laboratorium legt, um leistungsfähig zu sein, 3—500 Mk. (nach dem jetzigen Platinpreise) für Platin- und Silbergeräte an, da die geringen Zinsen dieses Kapitals weit durch die Vortheile rascheren und sichereren Arbeitens überholt werden.

Die Zersetzung mit Kupferammonchlorid geschieht am besten mit nicht zu saurem reinen Salze (Lösung von 300 g Kupferammonchlorid in 1 l oder 340 g Kupferchlorid und 214 g Chlorammonium in 1850 ccm Wasser; die Lösung wird zweckmässig vor der Operation am Wasserbade erwärmt) in mit Kautschuk verschlossenem Erlenmeier-Kolben unter häufigem Schütteln in einer Kohlensäureatmosphäre. Und zwar nimmt man 50 ccm der Lösung auf 1 g Substanz. Man kann den Zersetzungskolben mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschliessen, durch dessen eine Oeffnung die Kohlensäure aus einem constanten Kohlensäureentwicklungsapparate (durch Sodalösung gereinigt) einströmt, die zweite Oeffnung nimmt ein bis auf den Boden der Zersetzungsflasche reichendes gebogenes Glasrohr auf, durch welches nach geschehener Zersetzung durch zeitweises Verschliessen der dritten Oeffnung mit dem Daumen die zu filtrirende Flüssigkeit direct auf das bereit stehende Asbestfilter gedrückt wird.

Filtrirt wird unter Anwendung der Picard'schen Filtrirschleife.

Die richtige Auswahl der Gefässe und sonstigen, womöglich nur zu einem Zwecke gebrauchten und erprobten Vorrichtungen bedingt geradezu ein vollkommenes Arbeiten. Jene Eisenlegirungen, welche sich wie gewöhnlicher Stahl oder eine Roheisensorte gegen Lösungsmittel verhalten, können wie diese analysirt werden.

Nach diesem nothwendig etwas ausführlich gehaltenen, allgemeinen Theile kann zur Beschreibung der speciellen Analyse der einzelnen Eisenlegirungen übergangen werden.

Ferromangan, welches beim „Erblasen“ manganreiche Erze, hohe Temperatur und viel basische Zuschläge verlangt, kann betrachtet werden als ein bis 45 und mehr Procent Mangan enthaltendes weisses Roheisen. Es ist eine graubraun röthlich silberweisse, amorphe, ziemlich harte Legirung, wird daher zur Analyse gepulvert. Einwage: $\frac{1}{2}$ —1 g.

Es kann im Allgemeinen wie Stahl analysirt werden.

Höher procentige Sorten lösen sich in den gewöhnlichen Säuren nur schwierig, wesshalb man zur Beschleunigung einen schwer löslichen Rückstand noch mit Salpetersodaschmelze und nachher wieder mit

Säure behandelt. Nur bei der Kohlenstoffbestimmung stellen sich Schwierigkeiten ein, indem diese Legirung durch Kupferammonchlorid je nach Gehalt nicht oder fast nicht zersetzt wird. Man wird daher Kohlenstoff mittelst der directen trockenen oder nassen Verbrennung in gebeuteltem Zustande bestimmen müssen, obgleich diese Methoden weit gleichmässiger Resultate ergeben, wenn man den Kohlenstoff durch Kupferammonchlorid vom Eisen u. s. w. vor der Verbrennung getrennt hat. O. Pettersson und A. Smitt haben in D. chem. Ber. 1890, 23, 1401 eine Methode der Kohlenstoffbestimmung angegeben, welche bei allen durch Alkalibisulfat zersetzbaren Eisenlegirungen sehr wohl anwendbar ist. 0,4—0,8 g der Substanz werden (bei Stahl am besten in Form dünner Blättchen) in schmelzendem KHSO_4 aufgeschlossen. Hierbei entweicht SO_2 und CO_2 , während der Graphit in glänzenden Blättchen zurückbleibt. Ausführlicheres bietet die erwähnte Abhandlung.

Manganstahl ist von gewöhnlichem Stahl äusserlich kaum zu unterscheiden und gilt für diesen im Allgemeinen das über die Analyse des Ferromangan Erwähnte; jedoch ist dieser Stahl u. U. schon, wenn auch langsam, durch Kupferammonchlorid zersetzbar.

Ferromangansilicium hat als Mittelglied zwischen Ferromangan und Ferrosilicium dementsprechende physikalische Uebergangseigenschaften. Lässt sich besser pulvern als bohren. Die Analyse leitet man durch Lösen mit Königswasser ein und verfährt wie mit Stahl. Kohlenstoff muss ebenfalls wie beim Ferromangan bestimmt werden.

Ferrosilicium hat ein mehr grauliches Aussehen, ist nicht so dicht wie seine beiden Vorgänger, in Folge dessen mürber und lässt sich gleich gut bohren wie pulvern. Es ist, da es im Hochofen unter Anwendung von sehr viel Brennstoff, sehr wenig basischen Zuschlägen und sehr hoch erhitztem „Winde“ erblasen wird, anzusehen als ein bis 16 Proc. enthaltendes graues Roheisen. Behufs Analyse zersetzt man Ferrosilicium mit Königswasser, dampft am Wasserbade zur Trockene ein, nimmt mit verdünnter Schwefelsäure auf, dampft ein, raucht etwas ab, löst heiss in Wasser, filtrirt und hat dann die Kieselsäure am Filter, während das Filtrat zur Manganbestimmung nach Volhard benützt werden kann. Auch durch schmelzendes Natriumbisulfat kann man die Bestimmung von Si und Mn erreichen. Da sich diese Legirung in der Wärme mittelst des Kupferdoppelsalzes langsam zersetzen lässt, so kann die Kohlenstoffbestimmung auf diesem Wege mit darauffolgender Verbrennung erzielt werden.

Ferroaluminium, d. h. die Legirung von Eisen bzw. Stahl mit Aluminium, erscheint gewöhnlich in 2 Hauptformen im Handel:

1. Als ein Product, welches in seinen äusseren physikalischen

Eigenschaften dem Ferrowolfram fast gleich, eine Mischung eines Roh-eisens mit Aluminium ist und als solche sich ziemlich leicht pulvern lässt.

2. In der Form des meist 10procentig angewandten viel reineren „Stahlaluminiums“, einer stahlähnlichen Substanz, welche sich gut bohrt.

Aus der Reactionstafel geht hervor, dass sich diese Legirung auf verschiedene Weise lösen oder zersetzen lässt. Unter den vielen vorgeschlagenen Arten der Analyse möchte ich folgende als die einfachsten empfehlen:

a) für beide Arten von Ferroaluminium anwendbar.

Lösen von 1 g in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure (zur Oxydation) in der Porzellanschale. Eindampfen zur Trockene. Die Salzkruste kommt nun mit Hilfe eines angefeuchteten aschenfreien Filters in einen ziemlich geräumigen Silbertiegel (ca. 50 ccm Inhalt) und wird darin über langsam verstärkter, durch theilweises Verkleben der Luftlöcher russend gemachter Flamme¹⁾ eines Bunsenbrenners mit 6 g chemisch reinem NaHO und 3 g chemisch reinem NaNO₃ etwa $\frac{1}{2}$ Stunde geschmolzen.

Hierauf lässt man während des Erstarrens die Schmelze im Tiegel herumlaufen, stellt denselben nach Erkalten in eine passende Porzellanschale, füllt ihn mit Wasser an und befördert das Auflösen durch Rühren mit einem dicken Platindrahte. Ist die Schmelze zergangen, so spült und wischt man den Tiegel aus, erwärmt das Ganze unter Zusatz von etwas reiner Kali- oder Natronlauge, verdünnt entsprechend, damit das Filter nicht reisst und filtrirt.

Im Filtrat befindet sich so gut wie alles Aluminium als Aluminat. Zur Sicherheit, und wenn es auf besondere Genauigkeit ankommt, wiederholt man den Schmelzprocess mit dem auf dem Filter gebliebenen Rückstand in der eben beschriebenen Weise (jedenfalls ist dieser aber auf Al-Gehalt zu prüfen). Die das Aluminat enthaltenden Filtrate werden genau mit Salzsäure neutralisirt und erwärmt, wodurch die meiste Thonerde ausfällt und dann unter Absaugen abfiltrirt wird. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, verdampft gut zur Trockene (Abscheidung der ev. SiO₂, welche mit HF + H₂SO₄ abzurauchen ist), nimmt mit verdünnter Salzsäure und Wasser auf, filtrirt und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Die beiden Thonerdeniederschläge kann man nun nochmals mit heisser HCl dil. lösen und nach Abscheidung der Kieselsäure ein zweites Mal rein fällen. Ferroaluminium 1. kann man gebeutelt ohne Weiteres der Schmelze unterziehen.

Die Kohlenstoff-, Silicium-, Mangan- u. s. w. Bestimmungen können wie im Stahl vorgenommen werden.

¹⁾ Um den Tiegel zu schützen.

b) Steht kein Silbertiegel zur Verfügung, so trägt man die Salzkruuste in einen Platintiegel ein und schmilzt mit Soda (sicc.). Es ist hier aber öfteres Schmelzen des Schmelzlösungsrückstandes geboten, weil Na_2CO_3 nicht so gut aufschliesst, bezw. in Aluminat überführt, wie oben genannte Schmelzlösung. Sollte durch ungünstiges Arbeiten beim Aluminiumniederschlage noch etwas Eisen sein, so schliesst man mit eisenfreiem Bisulfate auf, reducirt in der Schmelzlösung das Eisen mit eisenfreiem Zink, titrirt dieses heraus und zieht es, auf Oxyd berechnet, vom Gesamtgewicht des Niederschlages ab.

Metallisches Aluminium. Wird in neuerer Zeit wohl in den grössten Mengen von der nach einem elektrolytischen Verfahren arbeitenden Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft zu Neuhausen bereits ziemlich billig erzeugt¹⁾; kommt meist in abgetheilt gegossenen Masseln in den Handel und ist ein fast silberweisses, zähes Metall, welches beinahe sehnigen Bruch zeigt und sich leicht bohren lässt. Seine Analyse bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Einwage 0,5 g. Man löst in verdünnter Schwefelsäure mit einem geringen Zusatz von Salzsäure, scheidet die Kieselsäure durch Abrauchen ab, löst heiss in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und filtrirt. In einem Theil des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Filtrates fällt man nach Oxydation Eisen und Thonerde zusammen. In zwei anderen Theilmengen bestimmt man den Eisengehalt nach Reduction auf bekannte Weise durch Titriren. Die Kieselsäure ist wieder durch HF zu identificiren. Andere Bestandtheile ausser Al, Si und Fe dürften in den seltensten Fällen Beachtung finden. Schwerer schon sind die manchmal noch in mittelst Aluminium hergestelltem Stahle, im

Aluminiumstahle, sich vorfindenden minimalen Antheile an Aluminium zu bestimmen. Obleich man nun in den meisten derartigen Stahlsorten Al kaum oder nicht mehr nachweisen kann, weil eben das dem flüssigen Stahle zugesetzte Al zu gleicher Zeit auf Kosten vorhandener verunreinigender Stoffe verbrennt, so hat doch eine Anzahl tüchtiger Chemiker die Anwesenheit dieses Elementes in betreffendem Stahle nachgewiesen und sind namentlich vier Methoden bekannt geworden, Eisen von Aluminium zu trennen bezw. kleine Mengen von Aluminium neben grossen Mengen Eisen zu bestimmen. Es sind dies die Methoden von M. Illinsky und G. v. Knorre (ref. in Chem. Z. 1885, No. 100, S. 1814), R. T. Thomson (ref. in Chem. Z. vom 5. December 1886, Rep. No. 35), J. E. Stead (ref. in Chem. Z. 1890, No. 10, Rep. No. 3) und Carnot (ref. in Chem. Z. 1891, No. 1).

¹⁾ Derzeit kostet das Kilo 5 Mark, wird aber noch billiger werden.

Jede dieser Methoden hat nach meiner Erfahrung seine Vor- und Nachtheile.

Es gelingt aus einer salzsauren Stahllösung, welche nur minimale Aluminiummengen enthält, durch Reduction des Eisens mit unterphosphorigsaurem Natron (nach C. Reinhardt in Stahl und Eisen 1891, No. 5), Fällung mit Zinkoxyd, Lösen des Zinkoxydniederschlages und Wiederholen der ganzen Operation das Aluminium als Oxyd zu isoliren (siehe meine Abhandlung in Dingler's polytechn. Journal Heft 11 vom 12. März 1890). Jedenfalls aber würde ich das Aufschliessen der eingedampften salzsauren Lösung mit 6 g NaHO + 3 g NaNO₃ u. s. w. wie beim Ferroaluminium beschrieben, vorziehen. Man wiegt 5 g Substanz ein.

Die übrigen Bestandtheile werden wie im Stahl bestimmt.

Ferrochrom, welches im Vergleich zu Ferrowolfram und Ferromangan heller ist, zeigt auf der Oberfläche gegossener Stücke strahlige krystallinische Beschaffenheit und ist im Vergleich zu Ferrowolfram bröckelig spröde, wird daher zur Analyse gepulvert. Die Untersuchung dieser Legirung wird am besten durch Schmelzen von $\frac{1}{2}$ g mit einem Gemische von 6 g NaHO und 3 g NaNO₃ im Silbertiegel in genau derselben Weise eingeleitet, wie schon im entsprechenden Falle oben beim Ferroaluminium beschrieben. Nach Lösen der Schmelze und Auswaschen des Tiegels wird die gesammte Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Kohlensäure eingeleitet, worauf in der Porzellanschale zur Trockene verdampft wird. Man nimmt mit Wasser auf, filtrirt und wäscht mit etwas Soda enthaltendem Wasser aus.

Richtig gearbeitet hat man nun so gut wie alles Chrom als Alkalichromat in Lösung, kann mit Salzsäure stark ansäuern, zur Trockene verdampfen (Si-Abscheidung), mit angesäuertem Wasser aufnehmen und zweimal mit Ammoniak fällen. Der Silbertiegel wird nach Auswaschen mit Wasser noch mit etwas HCl dil. behandelt, um ihn völlig zu reinigen.

Diese salzsaure Lösung kommt zu jener des wässerigen Schmelzlösungsrückstandes, welcher letzterer in heisser verdünnter Salzsäure am Filter gelöst wird. Man erkennt dabei, ob alles aufgeschlossen wurde. War dies nicht der Fall, so dampft man die salzsaure Lösung zur Trockene und schliesst nochmals mit derselben oder mit Salpetersodaschmelze auf. Steht kein Silbertiegel zur Verfügung, so schmilzt man wiederholt mit Salpetersodamischung (160 : 240). Wesentlich ist, dass vor der Fällung mit Ammoniak alle Nitrate durch wiederholtes Eindampfen mit conc. HCl zerstört wurden, da die Anwesenheit solcher die Ausfällung des Chromoxydhydrates hemmen. Nachdem auf die beschriebene Weise das Ferrochrom mit Leichtigkeit

ganz in Lösung zu bringen ist, bietet die Bestimmung der übrigen Bestandtheile nach den bekannten Methoden keine Schwierigkeit mehr. Für eine etwa auszuführende Kohlenstoffbestimmung gilt das beim Ferromangan Erörterte; ebenso kann die Phosphor- und Schwefelbestimmung durch die besagte Schmelze eingeleitet werden. Anstatt mittelst der eben besprochenen Schmelzen das Ferrochrom zu zersetzen, kann man es auch mit Natriumbisulfat aufschliessen, wobei im Wesentlichen Kieselsäure zurückbleibt. Dieselbe wird verascht und gewogen, dann mit Flusssäure und Schwefelsäure abgeraucht, dadurch der Siliciumgehalt ermittelt; den eventuellen Rückstand schliesst man nochmals mit Bisulfat auf und fügt die Schmelzlösung zur Hauptmenge. Aliquote Theile dieser Lösung werden nach C. Reinhardt mit unterphosphorigsaurem Natron reducirt, mit Zinkoxyd gefällt, schnell unter Absaugen filtrirt, der Zinkniederschlag in Salzsäure gelöst und Desoxydation und Fällung wiederholt. Man erhält so eine salzsaure Lösung, welche im Wesentlichen Zn, Cr und etwas Fe als Chlorverbindungen enthält. Wird diese Lösung wiederholt mit Ammoniak gefällt, so erhält man schliesslich nach dem Glühen ein Chromoxyd, welches durch Aufschliessen mit einer alkalischen Schmelze (Salpetersoda) endlich reine Chromatlösung giebt, aus welcher das Chrom wie bekannt zu fällen ist. Der Besitz eines Silbertiegels erspart diese umständlichen Operationen.

Chromstahl. Dieser löst sich in verschiedenen Säuren, es ergibt sich daher dessen Analyse aus dem Vorhergehenden. Nämlich nach Lösen in Salzsäure oxydiren mit Wasserstoffsuperoxyd (bezw. Salpetersäure), zur Trockene verdampfen, und dann wie das Ferrochrom mit Aetznatronsalpeterschmelze im Silbertiegel u. s. w. weiter behandeln. Man kann auch 1—2 g Stahl im Platintiegel mit etwas Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) oxydiren, trocknen und nun mit saurem schwefelsaurem Natron aufschliessen, bezw. in Schwefelsäure lösen, eindampfen, am Sandbade erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, nach Abkühlen in Wasser lösen, von der Kieselsäure abfiltriren, dann mit einer Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser (bis die rothe Farbe bleibt) das Chrom zu Chromsäure oxydiren, mit trockenem Natriumcarbonat vorsichtig fällen, abhebern, filtriren und die das Chromat enthaltende Lösung wie die nach dem Schmelzen mit Aetznatronnitratschmelze erhaltene Flüssigkeit weiter behandeln. Die Kohlenstoffbestimmung lässt sich nicht nach Eggertz ausführen oder höchstens annähernd, wenn man einen ähnlichen Chromnormalstahl anwendet.

Unter folgenden genau einzuhaltenden Bedingungen lässt sich Kupferammonchlorid zur Zersetzung des Chromstahls behufs Bestimmung des Cr bezw. C im Rückstande verwenden. Einwage 5—10 g

(für die Kohlenstoffbestimmung), wobei es nach der Zersetzung nichts schadet, wenn man mit Salzsäure und Wasser auswäscht.

0,5—1 g dürften, natürlich je nach Chromgehalt, für die Chrombestimmung genügen.

Die Zersetzungslösung sei thunlichst neutral. Man wende 50 ccm auf je 1 g Stahl an, löse unter fortwährendem Schütteln kalt in verschlossenem Kolben, in den man oberhalb der Flüssigkeit Kohlensäure gefüllt hat, bezw. in welchen man während des Zersetzens dieses Gas einleitet. Will man sicher sein, dass auf diese Weise alles Chrom im Rückstande verblieb, so versäume man nicht, das Filtrat auf Chrom zu prüfen. Jedes Auswaschen des Rückstandes mit angesäuertem Wasser ist in diesem Falle zu vermeiden. C. Reinhardt hat in Chem. Z. 1889, No. 27 eine Methode der Chromtitrirung in Chromeisensteinen angegeben, welche bei Anwendung der oben erwähnten Aufschliessungsverfahren wohl auch für Ferrochrom bezw. Chromstahl Anwendung finden kann.

Ferner erlaube mir noch folgende volumetrische Bestimmung des Chroms (angeblich von Galbraith stammend) anzuführen, welche sich in der neuen Uebersetzung des Werkes von A. A. Blair, „die chemische Untersuchung des Eisens“, übersetzt von L. Rürup (Berlin, Julius Springer) vorfindet. 1—3 g (es genügen 0,5—1 g von Stahl und 0,2 g von Ferrochrom, Z.) Substanz löst man in verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) [man kann auch in 35—70 ccm Schwefelsäure (1 : 3) lösen, was schneller geht, die schwefelsaure Lösung sollte bis Entweichen von SO₃-Dämpfen erhitzt werden, da KMnO₄ nicht alles Organische zerstört (Z.) und dann auf 100—200 ccm verdünnen. Ferrochrom schliesst man mit schmelzendem NaHSO₄ auf (Z.)], dann setzt man KMnO₄ in fester Form zu, bis das Eisen vollständig oxydirt und die Lösung ganz roth gefärbt ist, dann (sagt Rürup bezw. Blair) setzt man noch einmal so viel KMnO₄ zu, um das Cr zu CrO₃ zu oxydiren (ich würde eine starke Permanganatlösung den Krystallen vorziehen, Z.); nun erhitzt man zum Kochen und erhält darin, bis das Kaliumpermanganat vollständig zersetzt ist. Der Niederschlag von „Manganoxyd“ wird abfiltrirt (wozu ich Asbest vorschlage, Z.) und mit heissem Wasser ausgewaschen; dann fügt man zum Filtrate ein gemessenes Volumen von eingestelltem Ferrosulfat (Ferroammonsulfat ist entschieden vorzuziehen, Z.) und bestimmt den Ueberschuss dieses letzteren durch eingestellte Chamäleonlösung. Aus der durch die Chromsäure oxydirten Menge Ferrosulfat berechne man dann die Menge des Cr. Die Reaktionsgleichung ist folgende: $6\text{FeSO}_4 + 2\text{CrO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Ein Aequivalent Chromsäure oxydirt demnach drei Aequivalente

Ferrosulfat zu Ferrisulfat. Die Menge des Chroms wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$3 \text{ Aequ. Fe} = 168; 1 \text{ Aequ. Cr} = 52,14 = \left\{ \begin{array}{l} \text{des durch die CrO}_3 \text{ oxy-} \\ \text{dirten Ferrosulfates in} \\ \text{Bezug auf Eisen} \end{array} \right\} : \left\{ \begin{array}{l} \text{zu seinem Werth} \\ \text{in Bezug auf Cr} \end{array} \right.$$

oder man multiplicirt den Titer des oxydirten Ferrosulfates auf Eisen mit $\frac{52,14}{168} = 0,3103$.

Literatur: Siehe Dr. Heinrich Peter, on in „Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen“ 1884, S. 163—165.

Ferrowolfram unterscheidet sich äusserlich wenig von Ferromangan und Ferroaluminium und kommt im gepulverten Zustande zur Untersuchung. Einwage 1 g. Nach der Reactionstafel ergeben sich verschiedene Zersetzungswege. Aus wolframsaurem Alkali wird die Wolframsäure am vollkommensten durch Eindampfen mit Salpetersäure zur Trockene abgeschieden. Eine der einfachsten Methoden der Wolframbestimmung in dieser Legirung ist folgende. Man erwärmt 1 g mit ca. 150 ccm Königswasser längere Zeit, versetzt dann mit conc. Salpetersäure und verdampft, soweit dies auf dem Wasserbade möglich, 2 Mal zur Trockene. Nun nimmt man mit einer durch Salpetersäure etwas angesäuerten Lösung von Ammonnitrat auf, filtrirt und wäscht mit derselben Lösung aus. Im Rückstande hat man ein Gemisch von Wolframsäure, etwas Kieselsäure und noch unzersetzten Rückstand. Das Filtrat enthält die Hauptmenge des vorhandenen Eisens und Mangans nebst Spuren von Wolfram und Silicium, welche letztere beim Abrauchen dieser Lösung mit Schwefelsäure zusammen gewonnen werden können. Man kann das Filtrat auch mit Ammoniak thunlichst abstumpfen und die Spuren W bzw. Si mit salpetersaurem Quecksilberoxydul abscheiden und bestimmen. Der am Filter befindliche erste Rückstand wird mit heissem, verdünntem Ammoniakwasser (1 : 3) direct in einer genügend grossen Platinschale gelöst und in dieser am Wasserbade ohne Rücksicht auf etwa sich ausscheidende braune Flocken zur Trockene gebracht. Der nach Lösen mit Ammoniak verbleibende Rückstand wird nach Veraschen mit Natriumnitrat geschmolzen, in Wasser gelöst und filtrirt. Das in Wasser Unlösliche nimmt man mit Salzsäure auf, dampft mit conc. Salpetersäure wiederholt zur Trockene ein und behandelt es wie den ersten Rückstand nach seiner Zersetzung in Königswasser. Nun hat man 1. in der Platinschale die Hauptmenge der noch etwas verunreinigten Wolframsäure, 2. eine wolframsaure Alkalilösung und 3. die letzten veraschenen Spuren von WO_3 mit SiO_2 . Die Lösung des wolframsauren Alkali wird mit Salpetersäure,

wie schon angegeben, abgeschieden und die ganze fast reine Menge Wolframsäure in der Platinschale vereinigt. Man verjagt die Kieselsäure mit Flusssäure, schliesst mit Natriumnitrat auf und hat nun eine reine, alles Wolfram enthaltende Alkalischmelze, aus welcher Salpetersäure beim Abdampfen so gut wie alle Wolframsäure abscheidet. Diese wird nach Auswaschen mit salpetersaurem Ammonnitratwasser durch warmes Ammoniakwasser in einer gewogenen Platinschale gelöst und darin nach vorsichtigem Abdampfen und Glühen als WO_3 gewogen. Etwaige im Filtrat noch befindliche Spuren Wolfram sind bei genauesten Bestimmungen nach Abstumpfen der Säure mit Quecksilberoxydulnitrat abzuscheiden.

Zur Siliciumbestimmung erhitzt man 1—2 g der Probe mit verdünnter Schwefelsäure, fügt nach einiger Zeit etwas Salpetersäure dazu, dampft auf dem Wasserbade ein, erhitzt bis zum beginnenden Abrauchen der Schwefelsäure am Sandbade, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser auf, erwärmt, filtrirt durch ein Schnellfilter und wäscht mit 1% Salzsäurelösung aus. Ein etwa getrübbtes Filtrat enthält etwas Wolframsäure, auf deren Bestimmung es in diesem Falle nicht ankommt. Der gut ausgewaschene Rückstand wird verascht und gewogen, die Kieselsäure mittelst Flusssäure durch Differenzbestimmung ermittelt. Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile ergibt sich nach dem Vorausgegangenen. Bezüglich der Kohlenstoffbestimmung gilt das bei Ferromangan und Ferrochrom Erwähnte.

Metallisches Wolfram kommt als ein braunschwarzes bis reinschwarzes Pulver in den Handel. Die nicht reinschwarzen Sorten enthalten Oxyde und sind minderwerthig. Das Metall ist in der Achatreibeisenschale feinst zu zerreiben und zu beuteln. Einwage $\frac{1}{2}$ —1 g.

Bei der Analyse dieses Metalles ging man von jeher darauf aus, dasselbe durch Oxydation in eine durch Schmelzmittel zersetzliche Form zu bringen. Von allen derartigen Oxydationsmethoden kann ich die in Chem. Ztg. 1889 No. 65 angegebene bestens empfehlen, nämlich das vorsichtige Rösten mit Ammonnitrat. Nachdem aber 1. Natronsalpeter sowie 2. die schon öfter genannte Natronhydratsalpetermischung die Zersetzung und Ueberführung in wolframsaures Alkali zu gleicher Zeit erreichen lassen, sind diese, bei denen die erstere bei genügender Vorsicht auch im Platintiegel vorgenommen werden kann, vor Allem anwendbar. Auch die Zersetzung durch Natriumbisulfat geht sehr glatt von Statten. Da bei der Behandlung der Analyse des Ferrowolframs alle, auch bei der des metallischen Wolframs zu beachtenden Angaben gelten, so kann ich mich hier auf die Analyse des in Rede stehenden Metalles mittelst Natriumbisulfat als einer ziemlich genaue Resultate gebenden und schnell ausführbaren Methode beschränken.

$\frac{1}{2}$ —1 g der Probe kommt mit der genügenden Menge des Aufschlussmittels in einen Platintiegel und wird bei nicht zu starker Flamme etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden geschmolzen. Man filtrirt die wässrige Schmelzlösung, wäscht den Rückstand gut mit der genannten Ammonnitratlösung aus, versetzt Filtrat und Waschwasser mit Schwefelsäure, dampft bis zum beginnenden Abrauchen ein, nimmt mit Wasser auf und filtrirt und wäscht die zweite Wolframausscheidung wie die erste aus.

Auf den Filtern hat man nun nahezu alle vorhandene Wolframsäure neben aller Kieselsäure, kann die SiO_2 mit HF verjagen und dadurch beide Theile des Niederschlages bestimmen. Nur bei langer Schmelzung und zu hoher Temperatur gehen unter Zersetzung des NaHS_4 erhebliche Mengen von WO_3 wahrscheinlich als wolframsaures Alkali in die Schmelzlösung, können jedoch daraus, wie erwähnt, durch Schwefelsäure abgeschieden werden.

Wolframstahl zersetzt sich leicht mit den bekannten Lösungsmitteln, man kann daher seine wesentlichen Bestandtheile wie folgt bestimmen. Einwage 5 g.

Man löse langsam in bedeckter Porzellanschale mit 80 ccm verdünnter Salpetersäure unter nachherigem Erwärmen. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so setzt man 100 ccm verdünnter Schwefelsäure zu, verdampft im Wasserbade, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen, erhitzt auf dem Sandbade bis zum beginnenden Abrauchen der Schwefelsäure, löst nach Erkalten unter längerem Erwärmen mit Wasser, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure und Wolframsäure ab, wäscht mit 1 proc. Salzsäure aus, trennt SiO_2 von WO_3 durch HF und bestimmt so beide Elemente. Das Filtrat bringt man in einen Literkolben, fällt das Eisen mittelst aufgeschlämmten reinen Zinkoxydes aus, füllt nach Erkalten zur Marke an und filtrirt. In Theilmengen von je 100 ccm wird nun das Mangan mit einer Chamäleonlösung (3,833 g im Liter) von bekanntem Wirkungswerthe heraustritirt. Kohlenstoff kann man nach Eggertz ermitteln.

Ferrotitan findet sich als grauschwarzes, sandiges Pulver im Handel. Man zerreibt in der Achatreibschale und beutelt es. Einwage $\frac{1}{2}$ g.

Zur völligen Zersetzung ist nur NaHSO_4 anwendbar, die Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst, ein etwa noch bleibender unzersetzter Rückstand nochmals aufgeschlossen. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand ist grösstentheils Kieselsäure, welche durch Verjagen mit Flusssäure bestimmt wird. Der hierbei verbleibende fixe Rest wird ebenfalls durch Schmelzen mit Bisulfat in Lösung gebracht und kommt zur Hauptmenge. Die gesammte Schmelzlösung verdünnt man auf etwa 1 l, stumpft die Säure etwas mit Ammoniak ab, versetzt mit wässriger

Lösung von schwefliger Säure, bedeckt das Becherglas, bringt zum Sieden und setzt dieses unter etwaigem Ersatze des verdampften Wassers $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden fort. Man filtrirt durch doppeltes Filter und wäscht mit ca. vierprocentiger Essigsäure aus.

Das Filtrat, welches absolut klar sein soll, wird noch einmal genau ebenso wie die erste Hauptlösung behandelt. Die erste noch eisenhaltige Fällung von Metatitansäurehydrat wird nach dem Veraschen wieder mit Bisulfat aufgeschlossen und ebenso wie die erste Schmelzlösung behandelt. Dadurch erzielt man schon einen reinweissen Niederschlag, der meist so gut wie eisenfrei ist, aber u. U. durch Wiederholung desselben Vorganges noch gereinigt werden kann. Die Resultate sind gut übereinstimmend und technisch brauchbar. Zu beachten ist, dass man gut auszuwaschen hat, damit kein Alkali im Niederschlage bleibt und dass nach dem letzten Veraschen der Niederschlag vorsichtig mit Ammoncarbonat erwärmt werden muss, um die hartnäckig bei der Titansäure bleibende Schwefelsäure zu entfernen.

Die auf die beschriebene Weise gewonnene Titansäure ist ein hellgraubräunlicher Körper, welcher beim Erhitzen eine fast orange-gelbe Farbe annimmt und so gut wie kein Eisen mehr enthält. Bezüglich der Kohlenstoffbestimmung verhält sich diese Legirung wie Ferromangan, Ferrochrom und Ferrowolfram.

Bestimmung von Nickel in Nickelstahl.

Nachdem das **Nickel**, wie in den Fachzeitschriften „Stahl und Eisen“, „Iron“ 1891, 38, 293 u. s. w. zu lesen, neuerer Zeit besonders bei Erzeugung von Panzerplatten eine wesentliche Rolle in der Stahlfabrikation zu spielen scheint, ist es vielleicht auch hier am Platze, eine neue Methode, die ich zur technischen Bestimmung des Nickels in Nickelstahl ausarbeitete, anzuführen. Nickel wird als solches dem Stahl einverleibt.

Bisher waren zur Ermittlung von Nickel in Eisen und Stahl folgende Methoden in Gebrauch:

1. Die in Fresenius: Quant. Analyse 1. Theil, Seite 579 c, Randnummer 89 beschriebene.
2. Classen's Trennung als oxalsaures Salz. Beschrieben in Fresenius: Quant. Analyse 2. Theil, Seite 395.
3. Die elektrolytische Trennung u. A. beschrieben in A. Classen: Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse (2. Auflage bei Springer, Berlin).
4. Der Vorschlag, die durch Brom oxydirte Lösung mit Bariumcarbonat zu fällen und im Filtrat das Ni zu bestimmen (scheint leicht ein zu niederes Resultat zu geben).

5. Die Methode nach Th. Moore; ref. in Chemz. 1892, No. 22, Rep. No. 8 (vornehmlich zur Co-Bestimmung empfohlen); nämlich Aufschliessen mit NaHSO_4 und Neutralisiren der Schmelze mit Ammoncarbonat, wobei Fe etc. -Oxyde Co- und Ni-frei unlöslich werden und Ni und Co in Lösung gehen sollen. Die Methode ist nach meiner Erfahrung unbequem und führt nicht leicht zu einer genauen Trennung. U. a. m.

Was nun meine technische Bestimmung des Nickel in Nickelstahl als sechste aufgeführte Methode anbetrifft, so führe ich selbe folgendermaassen aus:

Je nach der im Stahle enthaltenen Nickelmenge wägt man 1 g (bis zu einem Gehalte von 8—10 Proc.) zweimal¹⁾ in eine Porzellanschale ein, löst langsam bei aufgelegtem Deckel in Königswasser (kann auch mit Salzsäure und nachheriger Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd geschehen), dampft am Wasserbade zur Trockene ein und lässt noch einige Zeit (zur völligen Abscheidung der SiO_2) stehen; dann nimmt man mit Wasser und wenig HCl auf und filtrirt.

In 2 Porzellan- oder Platinschalen bringt man soviel borsaures Ammon; mit Wasser und überschüssigem Ammoniak versetzt; in Lösung, dass alles in der Probe-Lösung vorhandene Fe, Mn, Al etc. in die borsaurigen Salze übergeführt werden kann. Kochen die Lösungen von borsauerm Ammon, so giesst man langsam unter Umrühren die oxydirte salzsaure Lösung der 2 Proben hinzu, wodurch man meist einen sich gut absetzenden und auswaschbaren Niederschlag erhält. Man decantirt nun zweimal, filtrirt das Abgegossene und übergiesst den Niederschlag einmal mit concentrirtem Ammoniakwasser. Darauf wäscht man (je nach der Menge des Niederschlages) noch einige Male mit kaltem Wasser aus.

Man kann auch mit abfiltrirten Theilmengen der vorher auf bestimmtes Volumen gebrachten borsaurigen Fällung weiter arbeiten.

Das Filtrat, welches alles Ni enthält, wird am Dampf bade auf etwa 100 ccm eingeengt, filtrirt und das Filtrat nun in der richtigen Weise (sodass nur noch geringer NH_3 -Geruch wahrzunehmen ist) mit reinster Natronlauge gefällt. (Siehe Fresenius' quant. Anal.)

Das gefällte Nickeloxydulhydrat wird nun, unter Zugabe von etwas geschmolzenem Ammonnitrat, in das Filter, langsam, sodass keine Reduction zu befürchten ist, verkohlt, mit rauchender HNO_3 beträufelt, verbrannt und längere Zeit über dem Gebläse geglüht, (damit sich etwa vorhandenes Nickelüberoxyd reducirt), und gewogen. Der Niederschlag enthält manchmal noch geringe Mengen Fe, Si, bezw.

¹⁾ Die Analyse sollte immer doppelt gemacht werden.

Cu und Co, ist also nicht schön grün, sondern mehr grau-gelblich-grünlich. Von SiO_2 kann derselbe durch schmelzendes NaHSO_4 getrennt werden.

Der Co-Gehalt kann bei technischen Bestimmungen meist vernachlässigt werden, da das zur Nickelstahlerzeugung angewandte Würfelnickel nur wenig davon enthält. Cu kann nach Lösung in H_2SO_4 durch Einleiten von H_2S in die verdünnte Lösung entfernt werden.

Das geglühte NiO kann mit NaHSO_4 aufgeschlossen und die oxydirte Lösung nochmals zur Controle mit Ammonborat und NH_3 gefällt und wie beschrieben zur Bestimmung gebracht werden. Controlirt wurde meine Methode auf die verschiedenste Weise.

Die Herstellung des borsauen Ammons hat mit reinen Educten in Platin- oder wenigstens Porzellangefässen zu erfolgen.

Mn und Si kann auf gewöhnliche, schon früher beschriebene Weise in Nickelstahl bestimmt werden; nur bei höherem Ni-Gehalt wird bei der modificirten Volhard'schen Titirung etwas von der rosa Endreactionsfarbe durch die grüne Lösungsfarbe des Ni ausgelöscht. Da Ni meist nicht unter 1 Proc. dem Stahle einverleibt wird, macht sich die grüne Lösungsfarbe bei der Eggertzprobe mehr oder weniger geltend und sind daher genaue Kohlenstoffbestimmungen mittelst nasser Verbrennung nach vorheriger Zersetzung durch Kupferammonchlorid zu bestimmen.

Bezügliche Literaturnachweise.

Chem. Z. 1891, No. 13, ref. nach Compt. rend. 1891, 112, 722; ebendas. 1891, No. 28, ref. nach D. chem. Ges. Ber. 1891, 24, 3204; ebendas. 1892, No. 18 Bericht a. d. Sitzg. d. chem. Ges. f. d. Regbez. Aachen vom 11. II. 1892.

Bestimmung von Kupfer in kupferhaltigen Eisensorten.

Für Bestimmung von **Kupfer** in Stahl stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

1. Die Ausfällung des in schwach salzsaure Lösung gebrachten Cu durch H_2S .

2. Die Fällung des Cu nach Reis durch sulfocarbonsaures Ammon („Stahl und Eisen“, 1889, No. 8, Seite 720 und 1891, Märzheft Seite 238), wodurch das lästige Einleiten von H_2S vermieden wird.

Bei diesen beiden Methoden muss natürlich die Probelösung vollständig frei von andern in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Körpern sein; bezw. durch die bekannten analytischen Methoden frei gemacht werden. Zum Glücke kommen solche nicht,

oder nur in minimalen Mengen in Eisen- bzw. Stahlsorten vor, jedoch muss bei der Lösung der Probe in Salzsäure stets auf den eventuell CuS enthaltenden Rückstand Bedacht genommen werden.

3. Als selbständige oder controlirende Bestimmung nach der Fällung als CuS: die colorimetrische Vergleichung mit einer Normalkupferlösung. Das CuS wird in HNO_3 gelöst, filtrirt und mit NH_3 schwach überneutralisirt.

4. Die elektrolytische Methode (Siehe Fresenius bzw. Classen).

Zur Methode 3 braucht man zwei aus reinstem Batteriekupfer durch Lösen in Salpetersäure und eben Ueberneutralisiren dieser Lösung mit Ammoniak (bis sich der entstandene Niederschlag eben gelöst hat, nicht weiter! da überschüssiges Ammoniak die Nüance beeinflusst) hergestellte Normallösungen, und zwar

- a) mit 0,0002 g Cu in 1 ccm und
- b) mit 0,002 g Cu in 1 ccm.

Die colorimetrische Methode ist ausserordentlich genau und gestattet, wenn man bei geringem Kupfergehalte 5—10 g Substanz einwiegen kann, noch einige Tausendstel Procent schnell zu bestimmen.

Man vergleiche je nach der Stärke der Lösung schwächere Lösungen in stärkeren, stärkere in geringe lichte Weite aufweisenden graduirten Röhrchen.

Ich benutze je nach Bedarf

	solche mit 24 ccm Fassungsraum in 0·2 ccm getheilt, l. W.	1·5 cm
	- - 16 - - - 0·1 - - - -	1·2 -
und	- - 9 - - - 0·1 - - - -	0·9 -
	Länge 15—16·5 cm.	

Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers geschieht in ähnlicher Weise wie die Eggertzprobe. Man verdünnt die Probe mit Wasser bis zu gleicher Färbung.

Gewogen kann das Cu endlich werden:

- a) als Schwefelkupfer,
- b) als Kupferoxyd (z. B. durch nicht zu starkes Erhitzen des CuS im Porzellantiegel, bei Luftzutritt, erhalten). Das aus Kupfernitrat durch Eindampfen und langsam gesteigertes Erhitzen erhaltene CuO ist wegen des dabei auftretenden Spratzens schwer ohne Verlust zu erhalten.
- c) Als durch Reduction des CuO im Wasserstoffstrome oder durch Kalilauge gereinigtes Leuchtgas erhaltenes metallisches Cu, welches erstere jedoch aus Gasometer unter Druck zu brauchen ist, da der übliche Leitungsdruck sich als zu gering erweist.

Man hat so, wenn das Cu z. B. zuerst mit aller Genauigkeit als

CuS bestimmt war, noch 3 Controlphasen in der Hand; indem man das CuS erst unter Luft- oder Sauerstoffeinwirkung verbrennt und wiegt, dann unter H oder Leuchtgaseinwirkung zu Cu reducirt und als solches wiegt und endlich dieses in HNO_3 löst, mit NH_3 eben überneutralisirt und colorimetrisch bestimmt.

Es geben sich so, durch die mehrfache Controle, wenn die Umwandlungszahlen nicht annähernd gleich den nach der Theorie berechneten Werthen entsprechen, leicht etwaige Verunreinigungen zu erkennen.

Die Kohlenstoffbestimmung in Stählen bis zu 4 Proc. Cu und bei etwa 0,4 Proc. C-Gehalt kann eben noch mittelst der Eggertz'schen colorimetrischen Methode gemacht werden; obwohl bei dem genannten Gehalte an Kupfer die Farbenvergleichung gegen die in diesem Falle bedeutend sicherere nasse Verbrennung (nach vorheriger Zersetzung mit Kupferammonchlorid) schon um etwa 0,04 Proc. C zu nieder ausfiel.

Mn und Si können wie gewöhnlich ermittelt werden.

Im Uebrigen verweise ich noch auf meine Originalabhandlungen in Chem. Z. 1889, No. 35 und in Dingler's polytechn. Journ. 274, 413 und 275, 91; sowie auf die von Arnold in Biedermann's Jahrbuch 1881—1882, S. 21 und von J. Widmer in Chem. Z. 1890, No. 19 angeführten Thatsachen.

Die übrigen Metalle.

(Enthaltend die wichtigeren trockenen und nassen hüttentechnischen Probirmethoden.)

Von

C. A. M. Balling,

Oberberggrath, Professor für Probir- und Hüttenkunde an der k. k. Bergakademie in Pibram.

1. Silber.

Die sowohl für ärmere wie für reichere Substanzen anwendbare Probe auf trockenem Wege auf Silber ist die **Cupellationsprobe**. Dieselbe besteht aus zwei Operationen, dem Eintränken oder Ansieden und dem Abtreiben, wovon die erste die Extraction des Silbers aus dem zu untersuchenden Körper durch Blei, die zweite die Abscheidung des Bleies vom Silber zum Zwecke hat.

Die Cupellationsprobe wird folgendermaassen ausgeführt: Man bringt in den Ansiedescherven etwa ein Drittel (5—7 g) des erforderlichen granulirten Bleies, darauf die genau abgewogene Menge der Probesubstanz, mengt beide in dem Scherven mit einem Glasstab gut durcheinander, bedeckt gleichmässig mit zwei Drittel (10—15 g) des zurückbehaltenen granulirten Bleies und giebt, wenn strengflüssige Gangarten anwesend sind, etwas Boraxglas und bei Gegenwart von viel Quarz auch etwa 0,5 g Bleiglätte zu, welche letztere silberfrei sein muss. Je nach der Menge der in dem zu untersuchenden Körper anwesenden fremden Beimengungen wird der Bleizusatz bestimmt, und von der Reichhaltigkeit des Probenguts ist die Grösse der Einwage bedingt. Man wägt zur Probe bei einem Silbergehalt der Probesubstanz

unter 1 Proc.5 g
über 1 Proc.2,5 g

und bei einem Gehalt von mehreren Procenten Silber bloss 1,0—0,5 g ein. Es müssen stets zwei Proben, Probe und Gegenprobe, angestellt werden, und dürfen die Gewichte der erhaltenen Silberkörner nur innerhalb weniger Tausendtheile differiren.

Die vorbereiteten Proben trägt man nun in die hellroth geheizte Muffel, legt in die Muffelmündung eine Kohle vor und schliesst die Thür,

um möglichst rasch einzuschmelzen; nach etwa 10 Minuten öffnet man die Muffelthür etwas und lässt Luft Zutreten. Die auf dem eingeschmolzenen Blei schwimmenden Theilchen der Probepost werden nach und nach oxydirt, die Oxyde von dem Borax und dem gebildeten Bleioxyd aufgelöst und das Silber von dem Blei aufgenommen, und wenn nach und nach in Folge fortschreitender Oxydation die Oberfläche des geschmolzenen Bleies vollständig mit Schlacke überdeckt ist, so dass kein Metallspiegel in der Mitte der geschmolzenen Massen wahrnehmbar ist, schliesst man die Muffelthür wieder, schürt die Kohlen und giebt solche nach, erhitzt etwa 5 Minuten stärker, um alles in dünnen Fluss zu bringen, und giesst schliesslich den Inhalt der Scherben in mit Kreide ausgestrichene, angewärmte Ingusse. Diese erste Arbeit heisst das Ansieden.

Sofort nach erfolgtem Austragen der Scherben setzt man in die Muffel die nöthige Anzahl Capellen ein, legt ein Stück Kohle in die Muffelmündung, schliesst die Thür und schürt die Kohlen auf, um alle Feuchtigkeit aus den Capellen auszutreiben, was man das Abäthmen der Capellen nennt. Man schlackt nun die Bleikönige aus, hämmert sie in eine rundliche Form, so dass sie keine scharfen Kanten und Ecken behalten, und wenn nach etwa 15 Minuten das Abäthmen der Capellen beendet ist und sich zwischen dem Boden derselben und dem Muffelboden kein dunkler Streifen mehr erkennen lässt, werden die Bleie mit einer Kluft vorsichtig auf die glühenden Capellen aufgesetzt, um keine derselben zu beschädigen.

Nach erfolgtem Eintragen der Bleie schliesst man die Muffelmündung, in welche man wieder eine Kohle gelegt hat, sofort, um rasch einzuschmelzen, nach etwa 10 Minuten öffnet man ein wenig die Thür und sieht nach, ob die Oberfläche der eingeschmolzenen Bleie völlig blank geworden ist, und ob das Blei treibt, und wenn dies der Fall ist, öffnet man die Muffelthür so weit, dass die Proben ruhig treiben und nicht einfrieren, d. h. nicht bis zum Erstarren abkühlen. Gegen Ende dieser zweiten Operation, welche man das Abtreiben nennt, schürt man wieder nach und schliesst die Muffelmündung mehr, weil die nun an Silber reicher gewordene Legur auf der Capelle immer strengflüssiger wird; gegen Ende bemerkt man deutlich auf der Oberfläche der immer runder werdenden Körner die Bildung von Glättaugen, das Blumen, welche untereinander netzartig verbunden über die Convexität herabsinken und von der porösen Capelle aufgesogen werden; zuletzt beobachtet man die Bildung ganz dünner Oxydhäutchen, welche in Regenbogenfarben spielen, kommen und verschwinden, und schliesslich wird das während des ganzen Treibens beständig unruhige, in stetig zitternder Bewegung sich befindende Silberkorn vollständig blank, dunkel und ruhig; das Silber blickt. Nach erfolgtem Blick öffnet man die Muffelmündung, um die Silberkörner abzukühlen, damit sie nach dem Herausnehmen nicht spratzen, d. h. damit

man nicht bei dem plötzlichen Entlassen des in hoher Temperatur von dem Silber absorbirten Sauerstoffs in Folge zu rascher Abkühlung mechanische Verluste durch Fortschleudern kleinster Silbertheilchen erleidet. Gespratztes Silber zeigt keine glatte, sondern eine zerrissene Oberfläche und mitunter entstehen hierbei blumenkohlartige Auswüchse.

Vor dem Erstarren leuchten die auf den Capellen zurückgebliebenen Silberkörner noch einmal auf; die Körner werden noch heiss mit einer kleinen Zange, der Kornzange, ausgestochen, auf der Unterseite sofort mit einer sehr steifen kurzborstigen Bürste, der Kornbürste, abgeputzt und nach dem Auskühlen zur Wage gebracht. Die Auswage geschieht bis auf Milligramme genau und wird der Silbergehalt bis auf Tausendstel von Procenten angegeben.

Man hat bei dem Abtreiben vornehmlich darauf zu achten, dass die Temperatur des Ofens nicht zu hoch sei, da man sonst grössere Verluste durch Verflüchtigung von Silber erfährt; gegen Ende des Treibens und zum Blicken aber muss die Temperatur gesteigert werden. So dargestelltes Silber ist nicht völlig rein, sondern enthält noch 0,2—0,3 Proc. fremde Beimengungen, zumeist Blei.

Die früherer Zeit übliche Münzprobe oder Feinprobe wird gegenwärtig auf trockenem Wege nicht mehr vorgenommen, alle reichen Silberlegirungen prüft man auf nassem Wege und nur ärmere, wenige Procente Silber enthaltende Leguren werden noch durch Cupellation geprüft.

Für Untersuchung der Legirungen auf Silber auf nassem Wege besitzen wir die folgenden zwei ausgezeichneten Verfahrungsarten.

1. Silberprobe nach Gay-Lussac. Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch Kochsalz als Chlorsilber.

Man bedarf zu dieser Probe folgende, bei 15⁰ C. bereitete und aufgemessene Titerflüssigkeiten:

a) Eine Normalkochsalzlösung, welche man durch Auflösen von 5,4202 g reinsten krystallisirten Steinsalzes (sogenanntes Adlersalz) zu einem Liter Flüssigkeit erhält, und welcher man dann noch 1—2 ccm Wasser zufügt. Dieselbe ist demnach nicht absolut genau normal. Es geschieht dies deshalb, weil die Lösung durch Verdunstung von Wasser ohnedies mit der Zeit ihren Titer ändert, und weil man mit dieser nur sehr unbedeutend schwächeren Flüssigkeit viel genauer arbeitet.

b) Eine Zehntelnormalkochsalzlösung, die man durch Verdünnen von 100 ccm der Normallösung zu einem Liter erhält.

Eine Zehntelsilberlösung sich zu bereiten ist, sofern man achtsam arbeitet, nicht nöthig, und das eventuelle Arbeiten damit auch nicht empfehlenswerth, weil die Endreaction weniger scharf hervortritt.

Für diese Probe soll der Silbergehalt der Probestoff annähernd bekannt sein und ist es auch gewöhnlich, da meist nur Probesilber und Münzsilber

zur Untersuchung gelangen; bei Legirungen mit unbekanntem Silbergehalt kann das Resultat einer vorher angestellten Cupellationsprobe als Anhaltspunkt genommen werden.

Man verfährt bei Vornahme dieser Probe folgendermaassen: Man wägt von der zu prüfenden Legirung so viel ein, dass darin 2—3 mg Silber über 1 g enthalten sind; welches Gewicht sich nach der Vorprobe durch Rechnung ermitteln lässt; hierauf wägt man 1 g chemisch reines Silber ein, bringt beide Posten in genau bezeichnete, mit eingeriebenem Glasstopfen versehene Flaschen, fügt je 5 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. hinzu und löst im Wasserbade auf; wenn sich keine braunrothen Dämpfe mehr entwickeln, deren letzte man mit einem Blasebalg herausbläst, nimmt man die Flaschen aus dem Wasserbad, trocknet sie ab und lässt auskühlen. Man bringt nun mittelst einer Pipette in jede Flasche genau abgemessen 100 ccm der Normalkochsalzlösung hinzu, schliesst die Flaschen mit den in Wasser getauchten Glasstopfen, stellt jede Flasche, um sie vor Lichteinwirkung zu schützen, in ein Blechgehäuse und schüttelt kräftig so lange, bis die über dem abgesetzten Niederschlag von Chlorsilber stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist.

Da 100 ccm der Normallösung nicht ganz 1 g Silber ausfällen, so setzt man nun mit einer Pipette in jedes der Fläschchen je 1 ccm der Zehntelkochsalzlösung zu und beobachtet, indem man die Flaschen gegen einen dunklen Hintergrund hält, ob sich in den Lösungen noch Wolken oder Trübungen von frisch entstandenem Chlorsilber zeigen, welche Reaction bei dem Zusatz der ersten Cubikcentimeter Zehntellösung, sofern die Einwagen richtig waren, in beiden Fläschchen eintreten muss, und schüttelt wieder, wie oben angegeben. Nach erfolgter Klärung der Flüssigkeiten setzt man in jedes Fläschchen wieder je 1 ccm der Zehntellösung und wiederholt dies so lange, indem man nach jedem Zusatz genügend lang und kräftig schüttelt, bis in der klaren Flüssigkeit über dem Niederschlag bei weiterem Zusatz von je 1 ccm der Zehntellösung keine Trübung mehr erfolgt. Die in jedes Fläschchen zugefügte Anzahl Cubikcentimeter Zehntellösung müssen notirt werden, die letzten Cubikcentimeter aber, welche keine Reaction mehr hervorgerufen haben, werden wieder gestrichen, und nun in folgender Weise der Silbergehalt berechnet.

Nachdem 100 ccm der Normallösung etwas weniger als 1 g Silber fällen, so ruft der Zusatz des ersten Cubikcentimeters der Zehntellösung zu der Lösung von 1 g chemisch reinem Silber jedenfalls noch eine Reaction hervor; je nach der Stärke der Normallösung wird man nun 1 oder 2 ccm der Zehntelkochsalzlösung zu der Lösung des reinen Silbers hinzuzufügen haben. Zum Ausfällen des Silbers in der Probelösung, welche mehr wie 1 g Silber enthält, waren mehrere Cubikcentimeter der Zehntellösung bis zu völliger Ausfällung des Silbers nöthig.

Angenommen, man hätte für das reine Silber 100 ccm Normal- und 2 ccm Zehntelkochsalzlösung gebraucht, so haben zusammen also 1002 ccm Zehntellösung genau 1 g chemisch reines Silber ausgefällt. Hat man nun z. B. zu der Lösung der Probepost 5 ccm Zehntellösung hinzufügen müssen und 1010 mg Prob Silber abzuwägen gehabt, so ergibt sich der Silbergehalt der Probepost aus folgenden Proportionen:

$$1002 : 1000 = 1005 : x$$

$$x = 1002,9$$

$$\text{und } 1010 : 1002,9 = 1000 : y$$

$$y = 992,9 \text{ Feinsilber in Procenten.}$$

Die in dieser Art auf Silber zu prüfenden Körper dürfen kein Antimon, Wismuth, Blei und Quecksilber enthalten; ein Goldgehalt ist unschädlich, weil das Gold von Salpetersäure nicht gelöst wird.

In Laboratorien und Münzämtern, wo viele derlei Proben täglich vorzunehmen sind, hat man Apparate aufgestellt, welche eine raschere Arbeit zulassen und hat man ebenso auch Schüttelapparate in Anwendung, in welchen gleichzeitig 10—12 Proben durchgeschüttelt werden können.

2. Silberprobe nach Vollhard¹⁾. Diese gründet sich auf die Zersetzung des blutrothen Eisenrhodanids durch Silbersalze, indem sich Silberrhodanid bildet. Wenn man nun in eine saure Lösung von Silber, welcher man als Indicator etwas Eisenoxydammoniakalaun zugesetzt hat, Rhodan ammonium eintröpfeln lässt, so entsteht zwar bei Zusatz des Rhodanids im ersten Augenblicke eine blutrothe Färbung, dieselbe verschwindet aber bei dem Umschwenken, und diese Entfärbung erfolgt so lange, als nicht alles Silber als Rhodanid gefällt ist; ein Tropfen der Rhodansalzlösung im Ueberschuss aber färbt die über dem Silberniederschlag stehende Flüssigkeit bleibend röthlich.

Quecksilber und Palladium dürfen in der Probelösung nicht gegenwärtig sein.

Man verfährt bei dieser Probe entweder in der Art, wie bei der Gay-Lussac'schen Methode angegeben wurde, indem man die Lösung des Rhodansalzes so stellt, dass 100 ccm derselben genau 1 g Silber fällen, und sich davon eine Zehntellösung bereitet, — oder man stellt den Titer der Rhodansalzlösung auf eine Silberlösung von bekanntem Gehalt so ein, dass 1 ccm derselben 0,01 g Silber entspricht, so, dass dann bei dem Titiren mit einer in Zehntel Cubikcentimeter getheilten Bürette durch diese die Milligramme Silber leicht und sicher bestimmt werden können.

Als Reactiv empfiehlt sich vorzüglich das Rhodan ammonium, wovon man 8 g in einem Liter Wasser löst und den Titer durch wiederholte übereinstimmende Versuche mit einer Silberlösung in oben angegebener

¹⁾ Z. anal. Ch. **13**, 171.

Art gleichwerthig stellt, welche man sich durch Auflösen von 2,5 g Silber zu $\frac{1}{4}$ l bereitet. Jeder Cubikcentimeter dieser Silberlösung entspricht 0,01 g Silber. Der Titer des Rhodanammoniums ist sehr beständig.

Directe Bestimmung des Silbers auf nassem Wege in Erzen. Dieses Verfahren lässt sich nach einer vom Verfasser¹⁾ angegebenen Methode sehr gut zur directen Bestimmung des Silbers im Bleiglanz auf nassem Wege benützen. Je nach dem Silbergehalt des Galenits werden 2—3 g desselben in feingepulvertem Zustande mit dem 3—4 fachen Gewicht eines aus gleichen Theilen Soda und Salpeter bestehenden Flusses in einen entsprechend grossen Porzellantiegel gebracht, dieser bedeckt, und über einer Lampe bis zum Schmelzen des Tiegelinhalts erhitzt, nach erfolgtem Schmelzen aber die Masse mit einem Glasstab gut umgerührt. Den erkalteten Tiegel bringt man sammt Glasstab in eine zum Theil mit Wasser gefüllte Abdampfschale, spült die zerfallene Schmelze in die Schale, erwärmt und filtrirt die wässrige Lösung ab. Den gut ausgewaschenen, auf dem Filter verbliebenen Rückstand spült man in dieselbe Porzellanschale zurück, setzt verdünnte Salpetersäure zu, dampft über dem Wasserbade zur Trockne, nimmt in Salpetersäure haltendem Wasser auf, erwärmt, filtrirt in einen Kolben, wäscht mit heissem Wasser gut nach, lässt erkalten und titirt mit Rhodansalz. Bei Abwesenheit von Eisen muss etwas Ferrisulfat zugefügt werden; bei viel Eisen neben Bleiglanz erhält man eine zu stark gefärbte Lösung und die Endreaction wird undeutlich. Zum Titiren benutzt man eine Zehntelrhodansalzlösung.

D. Vitali empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung des Silbers Ferrocyankalium unter Anwendung eines Ferrisalzes als Indicator, da erst dann eine blaue Färbung der Lösung eintreten soll, wenn alles Silber durch das Ferrocyanür gefällt ist.

Die Titerflüssigkeit erhält man durch Lösen von 9,20 g des bei 100 bis 105° getrockneten Ferrocyankaliums in einem Liter Wasser; der Wirkungswerth dieser Lösung wird in bekannter Weise festgestellt.

Nachdem Kupfer mit Ferrocyankalium ebenfalls sehr empfindlich reagirt, so sei bei Untersuchung von Silberkupferlegirungen ein anderer Indicator überflüssig, und wird in diesem Falle bis zum Eintritt einer bleibenden Braunfärbung titirt.

Es geschieht dieses Vorschlags hier darum Erwähnung, weil bei Ausführung der Probe sich das Endresultat ganz anders ergibt, welches diese Art der Untersuchung von Silberlegirungen als unanwendbar darstellt; wohl wird anfangs bei Zusatz des Ferrocyankaliums das Silber gefällt und die bei Zusatz des Reactivs auftretende blaue Farbe verschwindet bei dem

1) Oe. Z. 1879, 325.

2) Rep. Pharm. 1890, Bd. 46 S. 171; Chem. Z. 1890, Rep. S. 154.

Schütteln; nach Ausfällung des Silbers aber wird Berlinerblau gefällt, welches den Niederschlag von Ferrocyan Silber blau färbt, während die überstehende Flüssigkeit nach dem Umschütteln farblos erscheint. Das Eintreten einer schwachen Blaufärbung des weissen Präcipitats ist nicht genug scharf kenntlich, und hält diese Bestimmungsmethode mit dem Vollhard'schen Verfahren durchaus keinen Vergleich aus.

Wenn man den blauen Niederschlag abfiltrirt, so zeigt Salzsäure in dem Filtrat noch einen Silbergehalt an; es ist demnach die Methode der Silberfällung mit Kaliumeisencyanür unbrauchbar.

2. Gold.

In seltenen Fällen wird man Körper zur Untersuchung bekommen, welche bloss Gold (ohne Silber) enthalten, die natürlichen, Gold führenden Erze enthalten fast immer Silber (1—36 Proc. davon), auch viele Goldlegirungen sind silberhältig, und kommt es bei der Goldbestimmung daher meist auf eine Trennung des Goldes von dem beigemengten Silber an.

Die Goldprobe ist im Allgemeinen eine Cupellationsprobe, wie die auf Silber; war mit dem Golde kein Kupfer legirt (die Münzen und Probegold enthalten alle Kupfer) oder waren zugleich keine Metalle des Polyxens anwesend, so giebt das Gewicht des bei dem Abtreiben erhaltenen Goldkornes auch unmittelbar den Goldgehalt der untersuchten Substanz an. Das Ansieden und Abtreiben wird so ausgeführt, wie bei der Silberprobe angegeben wurde, nur muss wegen der grösseren Strengflüssigkeit des Goldes die Temperatur zu Ende des Treibens höher gehalten werden. Bei ärmeren Substanzen ist entweder durch Vornahme einer Concentrationsprobe der Goldgehalt einer grösseren Menge Probesubstanz in verhältnissmässig wenig Blei anzureichern, oder es werden sofort grössere Mengen derselben (bis 500 g) auf einmal unter Zuschlag von Blei, schwarzem Fluss und Glas in Tiegeln eingeschmolzen und das goldhaltende Blei abgetrieben.

Goldhältige Kiese müssen vorher abgeröstet werden.

Die Probe auf Gold ist demnach in den weitaus meisten Fällen eine combinirte trockene und nasse Probe, und wird die das Gold und Silber enthaltende Legur durch Cupellation erhalten. Für die vollkommene Scheidung des Goldes vom Silber hielt man früher das Verhältniss von 1 Theil Gold zu 3 Theilen Silber für nothwendig, und wurde desshalb für den Fall, als das angegebene Verhältniss in der Legur nicht statt hatte, die nöthige (fehlende) Menge Silber zulegirt; man nannte diese Operation die Quartation. Nach späteren Untersuchungen von Chaudet und Kandelhardt gelingt jedoch diese Scheidung am besten, wenn $2\frac{1}{2}$ Th. Silber auf ein Theil Gold vorhanden sind und man die später

angegebenen Vorschriften genau einhält, wobei man noch den Vortheil erreicht, das vom Silber geschiedene Gold in fester, zusammenhängender, also leicht wägbarer Form zu erhalten.

Ist der Silbergehalt grösser als der zwei und einhalbfache des Goldes, so kann die Legur sofort der Scheidung unterworfen werden, man erhält jedoch das Gold nicht als zusammenhängendes Stück, sondern als Pulver (Staub); in sehr vielen Fällen wird aber der Goldgehalt den Silbergehalt überwiegen und dann ist eine Quartation des Goldes nicht zu umgehen, denn sie dient als Vorprobe dazu, später für die Hauptprobe das richtige Verhältniss zwischen Gold und Silber (oder einem anderen Metall statt des letzteren) behufs der reinen Abscheidung des Goldes herzustellen. Zu diesem Zweck wägt man, je nach der Farbe der zu untersuchenden Legur (bei 60 Proc. Silber neben 40 Proc. Gold ist eine Färbung der Legur nicht mehr wahrzunehmen), das gleiche bis dreifache Gewicht des bei der Cupellation erhaltenen Goldsilberkorns an reinem, goldfreiem Silber hinzu, beschickt das Ganze mit der nöthigen Menge Blei und treibt neuerdings ab. Das erhaltene Korn wird ausgeplättet, das Silber in derselben Art, wie später angegeben werden wird, weggelöst, das zurückbleibende Gold mit heissem Wasser ausgewaschen, ausgeglüht und gewogen. Das so erhaltene Gewicht dient als Anhaltspunkt für die Ausführung der Hauptprobe.

Ausführung der Hauptprobe a) bei Legiren mit Silber. Man nimmt hierzu nur die fehlerlosen, im Gewicht übereinstimmenden Körner der Cupellationsproben in einer solchen Menge, dass man voraussichtlich eine wägbare Menge Gold erhält; von schon fertigen zu prüfenden Legirungen wird 0,5 g zur Probe eingewogen, und kupferhaltende Leguren müssen vorher zur Entfernung des Kupfers mit Blei abgetrieben werden. Hierauf wägt man so viel goldfreies Silber hinzu, dass das vorher angegebene Verhältniss von $2\frac{1}{2}$ Silber zu 1 Gold nicht oder nur sehr unbedeutend überschritten wird, wobei man auf den Silbergehalt, welcher schon in der Legur enthalten ist, Rücksicht zu nehmen und um so viel weniger Silber zuzuwägen hat. Das abgewogene Silber bringt man mit den zur Probe bestimmten Körnern von der Cupellation in ein aus dünnem Bleiblech zusammengerolltes Dütchen, schliesst dasselbe und trägt zwei gleiche Posten (Probe- und Gegenprobe) in die in der Muffel bereits abgeäthmeten Capellen ein, in welche man schon etwas Blei zum Antreiben gebracht hat, worin man die Legirung zum Ablicken bringt. Nach erfolgtem Blick lässt man die Körner etwas abkühlen, damit sie nicht spratzen.

Die ausgestochenen, auf der Unterseite sauber abgebürsteten Körner werden nun mit einem polirten Hammer auf einer polirten Stahlplatte unter mehrmaligem Ausglühen ausgeplättet, die Plättchen, welche keine Kantenrisse zeigen dürfen, dann zusammengerollt, wieder ausgeglüht und in den Solutionskolben gebracht. Hierin werden sie einmal mit Salpeter-

säure von 1,2, hierauf zweimal mit solcher von 1,3 spec. Gew., jedesmal so lange (wenigstens 10 Minuten) ausgekocht, bis die rothen Dämpfe von salpetriger Säure ganz aus dem Kolben ausgetrieben sind, indem man den Bauch des Kolbens immer nur zur Hälfte füllt und die Silberlösung allemal abgiesst; schliesslich kocht man mehreremale mit schon in siedendem Zustand zugesetztem Wasser aus, bringt endlich die Röllchen in die Goldglühtiegel, saugt das über dem Golde stehende Wasser mit Fliesspapier vorsichtig ab, bedeckt die Tiegel und glüht das Gold in der Muffel aus, indem man den Tiegel von der Muffelmündung nach und nach bis an die Rückwand der Muffel vorgeschoben hat. Das gut ausgeglühte Gold wird nach dem Abkühlen gewogen.

Ueber bei dem Abtreiben des Goldes besonders zu beobachtende Vorichtsmaassregeln siehe „Bg. und Hüttenm.’sche Ztg. 1880, 247 und 409“.

b) Bei Legiren mit Cadmium¹⁾. Diese von mir angegebene Methode verwendet bei der Quartation statt des Silbers das entsprechende, gleiche Gewicht von Cadmium, jedoch so, dass die Gesammtmenge der fremden anwesenden Metalle (Silber und Cadmium) das Zweiundeinhalbfache des anwesenden Goldes ausmachen. Man schmilzt vorher in einem Porzellantiegel über einer Lampe ein Stückchen Cyankalium, trägt in dasselbe die zu prüfende Legur mit dem dazu gewogenen Cadmium ein und erhitzt einige Minuten weiter, wobei die im Tiegel befindlichen Metalle sehr bald einschmelzen und zu einem Korn sich vereinigen; man nimmt dann vom Feuer, lässt abkühlen, löst das Cyankalium in heissem Wasser auf und bringt das runde Korn in den Solutionskolben, worin man dasselbe zuerst mit Salpetersäure von 1,2, hierauf mit solcher von 1,3 spec. Gew. behandelt und zuletzt gut (10 Minuten hindurch) mit Wasser auskocht. Das Kochen mit Säure von 1,3 spec. Gew. muss längere Zeit, wenigstens eine halbe Stunde lang, fortgesetzt werden, und giebt man, um das Stossen der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden, ein verkohltes Erbsenkorn in das Kölbchen. Das von fremden Metallen befreite Gold wird im Uebrigen wie oben angegeben behandelt und das ausgeglühte Gold gewogen.

Dieses Verfahren hat gegenüber dem vorstehend angeführten die folgenden Vortheile: Man erspart sehr viel Zeit und Brennstoff, da das Abtreiben bei der Quartation wegfällt, man erfährt keine Goldverluste durch Capellenzug, man kann in Porzellantiegeln viele Schmelzungen nach einander vornehmen, das Ausplätten der Goldlegur fällt fort, ein separates Abtreiben zur Entfernung des Kupfers ist nicht nöthig, und das mit dem Gold vorkommende Silber kann in der abgegossenen Flüssigkeit maassanalytisch bestimmt werden.

¹⁾ Oe. Z. 1879, 597. Z. anal. Ch. 19, 201. Dingl. 236, 323.

Von Legirungen werden zur Goldprobe zwei Posten zu je 250 mg abgewogen. Die Auswaage bei Gold geschieht bis auf halbe Milligramme.

Für arme Substanzen, welche das Gold (Silber) sehr ungleichförmig vertheilt enthalten, wie in Krätzen und sonstigen Abfällen, oder welche die genannten Metalle in gediegenem Zustande oder an die Salzbilder gebunden enthalten, wird die Tiegelschmelzprobe angewendet, und nimmt man je nach der Reichhaltigkeit der Probepost 50—500 g in Untersuchung.

Nach A. Görz¹⁾ sind nicht kohlehaltige, das Edelmetall chemisch gebunden enthaltende Probesubstanzen durch die Ansiedemethode, alle viel Kohle enthaltenden Krätzen u. dgl. durch Schmelzen in Bleituten zu untersuchen.

3. Quecksilber.

Für dieses Metall existirt eine Probe auf trockenem Wege, welche sehr leicht und rasch ausführbar ist und für die Praxis sehr zufriedenstellende Resultate liefert.

Amalgamprobe. Dieselbe wurde von Eschka²⁾ angegeben und wird folgendermaassen ausgeführt: Man wägt von armen Erzen 10 g, von 1—10 proc. Erzen 5 g, von noch reicheren bloß 2 oder 1 g zur Probe ein, beschickt das feingepulverte Probirgut mit dem halben Gewicht Eisenfeile, mengt beides in einem Porzellantiegel gut durch, überstreut noch $\frac{1}{2}$ —1 cm hoch mit Eisenfeile und bedeckt den Tiegel mit einem vorher tarirten Deckel von reinem Golde, in welchem eine tiefe Höhlung ausgegraben ist derart, dass die Vertiefung nach aussen, d. i. nach oben gekehrt ist. Man füllt die Vertiefung mit Wasser und bringt den Tiegel über eine Gas- oder Spirituslampe, über welcher man etwa 10 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man den Deckel ab, giesst das Wasser aus demselben aus und wäscht die nach innen gekehrt gewesene Convexität, an welcher sich Goldamalgam gebildet hat, mit Alkohol ab, trocknet den Deckel und wägt. Das Mehrgewicht des Deckels entspricht dem Quecksilbergehalt der Probesubstanz; der Deckel wird hierauf unter einem guten Dunstabzug ausgeglüht und zur Controle wieder gewogen.

Die Eisenfeilspäne müssen frei von Fett sein. Das Abspülen mit Alkohol hat den Zweck, den Quecksilberspiegel auf dem Golde glänzend und rein zu waschen, da er durch bituminöse Destillationsproducte matt und unansehnlich erscheint, und ohne Entfernung derselben zu schwer sein, man daher zu hohe Resultate erhalten würde.

Waren die Probesubstanzen sehr reich, so erhält man ein dünnflüssiges Amalgam, wesshalb bei dem Waschen desselben Vorsicht angewendet

¹⁾ Bg. u. H. Z. 1886, 442.

²⁾ Oe. Z. f. Bg. u. H. W. 1872, No. 9.

werden muss, um nichts fortzuspülen oder zu verlieren, und empfiehlt es sich, das Abwaschen über einer Porzellanschale vorzunehmen; sollte hierbei etwas herabgefallen sein, so bringt man dasselbe in die Vertiefung des Deckels, wo es vom Golde aufgenommen wird. Es ist jedoch besser, in einem solchen Falle ein geringeres Quantum zur Probe einzuwägen, wodurch allen Nachtheilen begegnet wird.

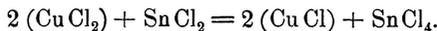
Quecksilberproben auf nassem Wege finden keine Anwendung.

4. Kupfer.

Da die Kupferprobe auf trockenem Wege zu den ungenauesten Proben gehört, welche je im Probirwesen zur Anwendung gekommen sind, so steht dieselbe nur an wenigen Orten in Uebung; wir können hier von derselben um so eher Umgang nehmen, als wir einige vortreffliche Methoden der Kupferbestimmung auf nassem Wege besitzen, welche in neuester Zeit fast ausschliesslich Anwendung finden.

Von den maassanalytischen sind es namentlich die beiden folgenden:

1. **Kupferbestimmung mit Zinnchlorür nach F. Weil.** Die Probe gründet sich auf die grosse Geneigtheit des Zinnchlorürs, bei Gegenwart hinlänglicher Mengen freier Säure höheren Oxyden den Sauerstoff zu entziehen und dieselben zu niederen Oxydationsstufen zu reduciren. Bringt man Zinnchlorür zu einer viel freie Säure enthaltenden Lösung von Kupferchlorid, so wird dieses zu Chlorür reducirt, und die anfangs grüne Flüssigkeit wird schliesslich farblos.



Man wägt je nach dem Kupfergehalt des zu untersuchenden Körpers 2—5 g davon ab, löst in Königswasser und dampft unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne; den Rückstand nimmt man in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, filtrirt und verdünnt das Filtrat auf $\frac{1}{4}$ Liter, wovon 25 ccm in ein Kochkölbchen von etwa 300 ccm Inhalt abpipettirt werden. Zu diesen setzt man 10 ccm Salzsäure hinzu, worauf die blaue Farbe des Sulfats sofort in die grüne des Chlorids übergeht. (Bei Gegenwart von Eisen ist die Farbe in verschiedenen Tönen gelbgrün, je nach dem Eisengehalt.) Man bringt die Lösung zum Kochen und setzt, sobald sie in's Sieden geräth, aus einer Bürette Zinnchlorürlösung hinzu, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden ist; der Sicherheit wegen werden jetzt noch 10 ccm Salzsäure zugesetzt, und wenn die Flüssigkeit hierauf noch einen Stich in's Grüne zeigen sollte, nimmt man diese Färbung noch mit einigen Tropfen Zinnchlorür fort.

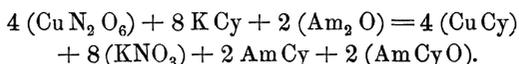
Den Titer des Zinnsalzes bestimmt man auf eine Kupferlösung, die man erhält, wenn man 7,867 g chemisch reinen Kupfervitriol in $\frac{1}{2}$ Liter

destillirten Wassers löst, und wovon man 25 ccm, entsprechend 0,1 g Kupfer unter gleichen Verhältnissen, wie oben angegeben, titrirt.

Ist Eisen gegenwärtig, so muss dasselbe, weil es durch Zinnchlorür ebenfalls reducirt wird, vorher entfernt werden; man nimmt dann den das Kupfer und Eisen als Sulfate enthaltenden Rückstand in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, filtrirt und bringt zu dem Filtrat ein Stückchen Zink, mit welchem man allenfalls unter Zufügen eines weiteren Stückchens Zink die Lösung so lange digerirt, bis alles Kupfer metallisch gefällt wurde und die Lösung farblos geworden ist. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, das im Kolben zurückgebliebene Kupfer und Zink mit heissem Wasser nachgewaschen, das Waschwasser mit dem ersten Decantat vereinigt und darin mit Chamäleon der Eisengehalt bestimmt; das metallische Kupfer aber löst man sammt dem Zink in wenig Salpetersäure, dampft nach Zusatz von Schwefelsäure so weit ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist und starke weisse Nebel von Schwefelsäure entweichen, fügt dann 10 ccm Salzsäure hinzu, verdünnt, bringt zum Kochen und titrirt das Kupfer.

Antimon darf neben Kupfer nicht anwesend sein, da sonst die Resultate unrichtig (zu hoch) ausfallen, Nickel und Kobalt dürfen nicht anwesend sein, weil ihre Lösungen gefärbt sind. (Wegen Gegenwart von Antimon siehe dessen „Bestimmung mit Zinnchlorür“.)

2. Kupferbestimmung mit Cyankalium nach Parkes. Diese Methode gründet sich ebenfalls auf die leichte Reducirbarkeit, also die Entfärbung eines Kupferoxydsalzes, jedoch in ammoniakalischer Lösung durch Cyankalium.



Bei Ausführung der Probe wägt man 2 g der Probesubstanz ab, löst in Königswasser, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf und filtrirt; das Filtrat versetzt man mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt nach Absetzen des Eisenoxydhydrates ab, löst dasselbe wieder in möglichst wenig verdünnter Säure und fällt das Eisen nochmals mit Ammon, worauf man wieder filtrirt und mit heissem Wasser auswäscht. Das wiederholte Fällen und Lösen des Eisenoxydhydrates muss geschehen, weil mit demselben eine bedeutende Menge Kupfer mechanisch mit niedergerissen wird, welche man in solcher Weise extrahirt. Bei Anwesenheit von viel Eisen muss das Lösen und Fällen des Eisenoxyds ein drittes Mal vorgenommen werden; man wird immer ein blau gefärbtes Filtrat erhalten. Die das ammoniakalische Kupfersalz enthaltenden Filtrate werden vereinigt, auf $\frac{1}{2}$ Liter aufgemessen und 50 ccm der gut durchgemischten Lösung zum Titriren genommen. Man setzt so lange Cyankalium zu, bis die blaue Färbung vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden ist.

Metalle, deren Salze in Ammoniak löslich sind, wie Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, sowie gleichzeitig Eisenoxyd und Arsensäure, dürfen, gleichgiltig ob ihre ammoniakalischen Lösungen gefärbt oder farblos sind, nicht anwesend sein, ebenso ist die Gegenwart von Zinn und Antimon schädlich, und müssen diese Beimengungen vorher abgeschieden werden.

Zur Titerbestimmung des Cyankaliums benützt man eine Lösung von 5 g des Salzes in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser; diese Flüssigkeit wird mit der Zeit braun und unbrauchbar, daher man nie viel davon auf einmal bereiten soll. Man stellt den Titer auf eine Kupferlösung, die man durch Auflösen von 1 g galvanisch gefällten Kupfers in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Verdünnen zu 1 Liter bereitet, oder man löst 7,867 g chemisch reinen Kupfervitriol in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und füllt auf 1 Liter auf. 100 ccm der ersteren und 50 ccm der letzteren Lösung enthalten je 0,1 g Kupfer.

Diese Kupferlösungen müssen in wohl verschliessbaren Flaschen aufbewahrt werden, da sonst Ammon daraus verdunstet und der Kupfergehalt derselben pro Volumeinheit sich dann ändert.

Da sich bei dieser Probe auch Cyanammonium bildet, welches für sich ebenso wie Cyankalium reducirend wirkt, so ist der Verbrauch an Reactiv stets etwas geringer, als er sein sollte, und liegt hierin ein kleines Remedium für die Hütte.

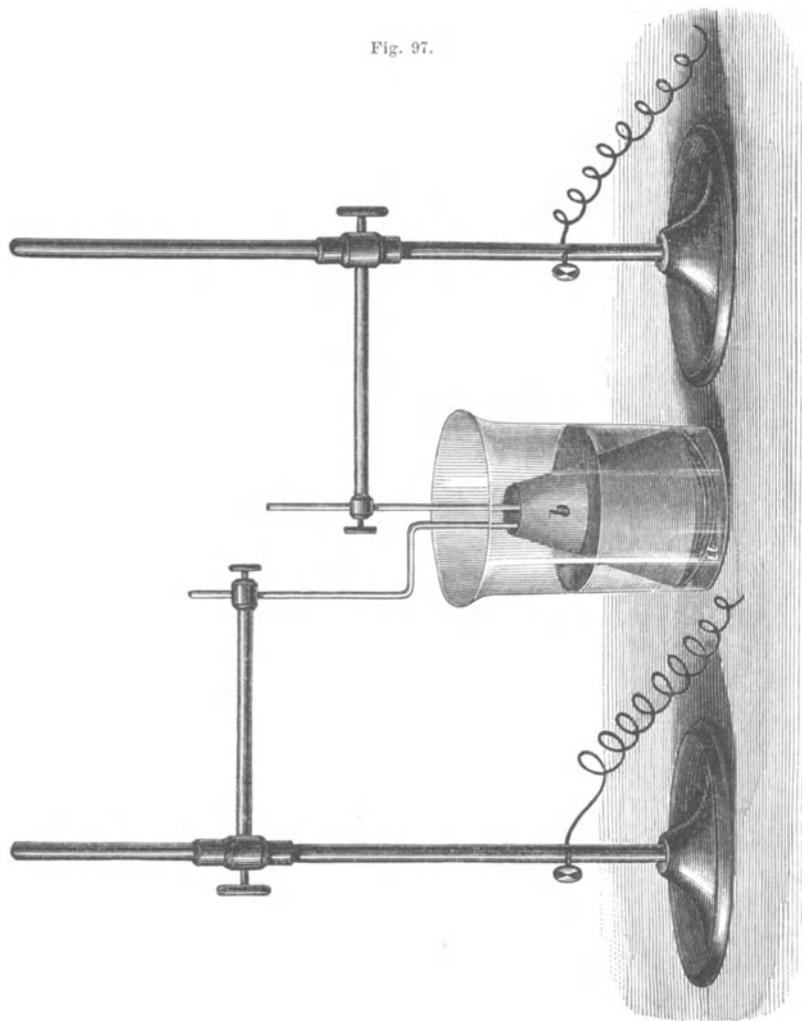
Zur Bestimmung des Kupfers in reichen Kupfererzen wird von E. Donath und R. Jeller¹⁾ vorgeschlagen, die fein gepulverte Probe mit dem doppelten Volum Zinkstaub zu glühen, wobei der Schwefel des Erzes von dem Zink gebunden wird. Durch verdünnte Schwefelsäure kann nun mit Ausnahme der durch Zink fällbaren Metalle, des metallischen Kupfers und der Gangart alles Uebrige weggelöst werden; den zurückgebliebenen Kupferschlamm löst man nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure, misst auf ein bestimmtes Volumen auf, hebt hiervon einen aliquoten Theil aus und titirt denselben nach Zufügen überschüssigen Ammons mit Cyankalium.

Elektrolytische Bestimmung des Kupfers. Diese ursprünglich von Luckov angegebene Methode der Kupferbestimmung wird folgendermaassen ausgeführt: Je nach der Reichhaltigkeit des zu prüfenden Körpers werden 1—2 g davon in Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, der Rückstand in nicht zu viel, etwa 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht aufgenommen und die Lösung in ein Becherglas filtrirt; in dem wohl ausgewaschenen Rückstand sollen sich keine Schwefelklümpchen finden, und wenn dies der Fall sein sollte, wird der Filterinhalt getrocknet, das Filter

¹⁾ Rep. anal. Chem. Bd. 7, S. 34; Chem. Cbl. 1887, 152; Chem. Z. Rep. 1887, 25.

eingeäschert, der Rückstand bis zur Verbrennung des Schwefels erhitzt und neuerdings mit Salpetersäure digerirt, um alles Kupfer auszuziehen. Man filtrirt dann wieder ab, vereinigt beide Filtrate in dem Becherglas,

Fig. 97.



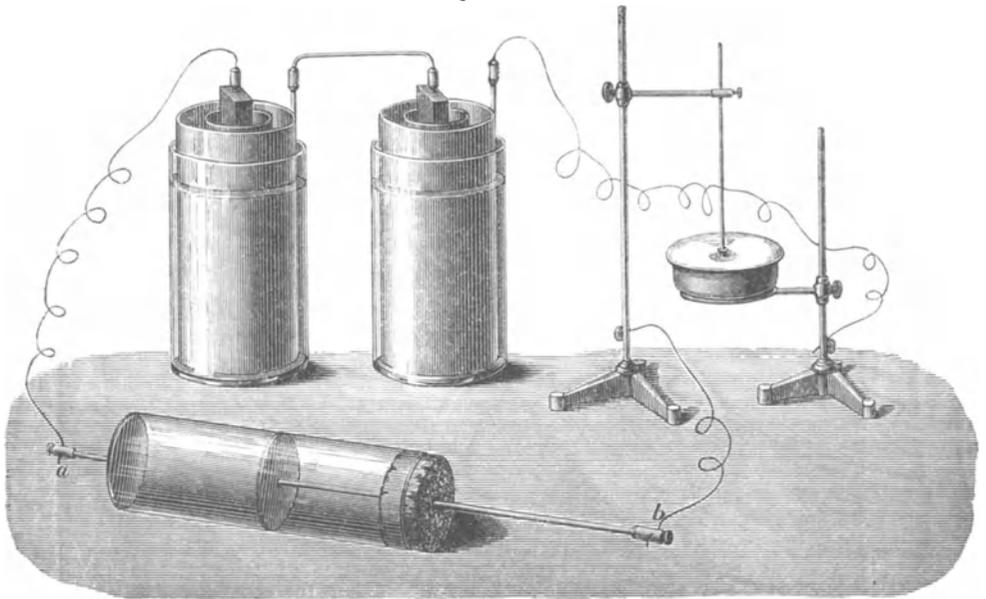
verdünnt die Lösung auf ca. 200 ccm und stellt die Platinspirale *a* (Fig. 97) in das Becherglas, deren äusserste Windung sich möglichst genau an die Innenwände des Bechergläschens am Boden anschliessen soll. Ueber dieselbe hängt man den genau tarirten Platinconus *b*, welcher zweckmässig an einigen Stellen geschlitzt ist, derart in die Flüssigkeit, dass er

blos 5—7 mm vom Boden des Bechergläschens absteht, verbindet diese beiden Elektroden, und zwar die Spirale mit dem positiven, den Conus mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie und lässt den Strom einwirken. Das Becherglas wird hierbei mit Glasscheiben bedeckt, in welchen Einschnitte für das Durchführen der Leitungsdrähte ausgeschliffen sind. Je nach der Stärke des Stroms und dem Kupfergehalt der Lösung bedarf die Kupferfällung verschieden lange Zeit; 12 Stunden dürften im Allgemeinen genügen. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden und ein herausgenommener Probetropfen durch Schwefelwasserstoffwasser keine Bräunung mehr erfährt, ist die Kupferfällung beendet, anderenfalls man noch den Strom weiter fortwirken lassen muss. Auch dadurch, dass man zu der elektrolysirten Lösung noch etwas Wasser zufügt, umrührt, und einige Zeit unter fortwährender Einwirkung des galvanischen Stroms zuwartet, ob sich nicht der Platinconus innerhalb der erhöhten Flüssigkeitsschicht noch schwach mit Kupfer beschlägt, kann man die vollendete Ausfällung erkennen. Ist diese eingetreten, so saugt man mit einer Pipette die Flüssigkeit möglichst ab, giesst dann reines Wasser auf, entfernt dasselbe in gleicher Weise und wiederholt diese Operationen so lange, bis die Waschwässer keine saure Reaction mehr zeigen. Man kann sich hierzu auch eines Trichters mit langem Halse bedienen, dessen Hals man nahe auf den Boden des Becherglases einführt, wobei man das Becherglas über eine geräumige Porzellanschale stellt und nun so lange reines Wasser durch den Trichter eingiesst, bis alle ursprüngliche Lösung daraus verdrängt ist und das zuletzt ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Erst jetzt löst man die Klemmschrauben zu den beiden Polen, hebt den Platinconus aus, wäscht denselben in heissem Wasser, dann in Alkohol, und trocknet, indem man ihn in eine Porzellanschale stellt, die man von unten durch eine Flamme mässig erhitzt. Der völlig trocken gewordene, ausgekühlte Conus wird gewogen; sein Mehrgewicht gegenüber seiner Tara entspricht dem gefällten Kupfer. Das niedergeschlagene Kupfer wird mittelst verdünnter Salpetersäure wieder weggelöst und der Platinconus durch Waschen in heissem Wasser und Alkohol wieder gereinigt. Ein Zurückwägen desselben nach erfolgter Reinigung kann zur Controle der vorhergegangenen Wägung dienen. Das gefällte Kupfer soll rein von Farbe und völlig blank sein.

Als galvanische Elemente finden meistens die von Bunsen, Meidinger und die Modificationen des letzteren von Krüger und Pinkus, dann Thermosäulen Anwendung. Quecksilber, Antimon, Wismuth, Silber und Arsen dürfen nicht anwesend sein oder müssen vor dem Elektrolysiren entfernt werden; auch freie Salzsäure ist schädlich, Schwefelsäure nicht. Anwesendes Blei und Mangan scheiden sich am positiven Pol (Spirale) als Superoxyde ab.

Eine sehr zweckmässige Anordnung des Fällapparates wurde von A. Classen angegeben, welche in Fig. 98 dargestellt ist; dieselbe gewährt neben einfacherer Handhabung den Vortheil, dass gleichzeitig Kupfer und Blei aus derselben Lösung bestimmt werden kann, wenn man die Schale mit dem positiven, die Scheibe mit dem negativen Pol der Batterie in Verbindung bringt. Das Blei fällt in der Schale als Superoxyd nieder und kann leicht zur Wage gebracht werden. (Siehe „Classen, Quantitat. Analyse auf elektrol. Wege. Berlin 1885“.)

Fig. 98.



Einen sehr einfachen, für die Fällung und zugleich für die Wägungen sehr zweckmässigen Apparat hat L. C. Levoir angegeben; derselbe findet sich beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert in „Elektrotechn. Rundschau“ 1888, S. 47, dann in „Ztschr. f. analyt. Chem.“ Bd. 27, 1888, S. 63.

Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse bei Gegenwart von Arsen¹⁾. Classen empfiehlt, arsenhaltige Substanzen mit Brom zu behandeln, wobei sich alles Arsen als Bromür verflüchtigen lässt; zersetzt man sodann die verbliebene Kupferbromverbindung mit Schwefelsäure, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und fügt die nöthige Menge Salpetersäure hinzu, so kann die Lösung anstandslos elektrolytisch werden.

¹⁾ Ber. 1888, 359; Chem. Z. Rep. 1888, 67.

Hat man geschwefelte Erze zu prüfen, so lässt sich das Arsen durch wiederholtes Erwärmen mit einigen Cubikcentimetern Brom so weit entfernen, dass das Kupfer arsenfrei abgeschieden werden kann; geröstete Erze müssen aus einer Lösung von Brom in Salzsäure mehrmals abgedampft werden.

Probe zur Ermittlung der beendeten Chlorirung bei dem chlorirenden Rösten kupferhaltender Erze oder Producte. Etwa 15 g des zu prüfenden Röstguts werden mit 15 ccm Salzsäure zwei Minuten erwärmt, das Ungelöste abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf in ein Kölbchen gespült und darin mit 15 ccm Königswasser zwei Minuten gekocht; hierauf verdünnt man auf beiläufig 200 ccm, giesst die Lösung ab und übersättigt dieselbe mit Ammon. Die über dem Niederschlag stehende Lösung darf nicht mehr blau gefärbt sein, da eine Blaufärbung anzeigen würde, dass die Röstpost noch unzersetzte in Salzsäure schwer lösliche Kupferverbindungen (Schwefelkupfer) enthält, also noch nicht vollständig chlorirt ist.

5. Blei.

Die Proben auf trockenem Wege auf Blei lassen viel zu wünschen übrig; für Ausführung von Bleiprobe für Erze wurde ebenfalls noch kein Verfahren auf nassem Wege aufgefunden, das zufriedenstellende Resultate liefert, wesshalb Bleiprobe auf trockenem Wege sich noch erhalten haben. Dieselben sind Niederschlagsproben. Es sind hauptsächlich die beiden folgenden in Übung.

1. **Bleiprobe mit schwarzem Fluss und Eisen in Tutten.** Man stellt in die Spur einer Tutte zuerst einen drei bis vier Millimeter starken, 3—4 cm langen Eisendraht, bringt dann 5 g des zu prüfenden Galenits in die Tutte, schüttet 15 g schwarzen Fluss darüber (giebt bei basischen Gangarten noch 2—3 g Borax zu) und auf diesen eine starke Kochsalzdecke, auf welche man ein kleines Stückchen Kohle legt, lutirt die Tutte und setzt sie endlich auf einem Untersatz in die geheizte Muffel oder in den Windofen ein. Man lässt die Proben $\frac{3}{4}$ —1 Stunde im Feuer, lässt abkühlen und findet bei dem Aufschlagen der Tutte den Bleiregulus an dem zum Theil unversehrt gebliebenen Drahtstücke haften. Durch Ausschlämmen wird das Blei von dem Eisen getrennt, das Blei abgeputzt und gewogen.

2. **Bleiprobe mit schwarzem Fluss in eisernen Tiegeln.** 10 bis 15 g Bleiglanz werden mit schwarzem Fluss und Borax gemengt, in einen schmiedeeisernen Tiegel gebracht, dieser in den Windofen eingetragen und die geschmolzenen Massen in Ingusse ausgegossen. Die nach dem Erkalten von dem Blei getrennte Schlacke wird in demselben Tiegel unter

Zugabe von etwas Potasche nochmals umgeschmolzen und wieder ausgegossen, wobei noch ein zweiter kleiner Regulus erfolgt, welcher mit dem ersten ausgewogen wird.

Man giebt die Bleihälte von 1 zu 1 Procent an; gewöhnlich sind zwischen Probe und Gegenprobe 2 (bis 3) Proc. Differenz tolerirt.

3. Röstreductionsprobe. Diese giebt ebenfalls ungenaue Resultate und ist für solche Erze in Uebung, welche viel fremde Schwefelmetalle enthalten; die Probepost wird vorher abgeröstet, und das Röstgut mit schwarzem Fluss, Borax und Glas unter Zufügen eines Eisendrahtes in Tutten verschmolzen.

Schwefelfreie oxydische Erze oder solche Hüttenproducte werden nur mit schwarzem Fluss reducirend verschmolzen, höchstens zur Verflüssigung strengflüssiger Gangarten Borax hinzugefügt.

Von Schlacken nimmt man, da sie stets wenig Blei enthalten, 10 g zur Probe, welche mit schwarzem Fluss und Eisen (weil sie stets Schwefelblei halten) in Tutten verschmolzen werden.

An einigen Orten ist eine combinirte trockene und nasse Probe auf Blei in Uebung; dieselbe besteht darin, dass man zunächst das Blei auf nassem Wege als Sulfat von den übrigen Metallen trennt, und den das Bleisalz enthaltenden unlöslichen Rückstand dann mit schwarzem Fluss und Eisen in Tutten verschmilzt.

Bleihälte können genau nur durch eine quantitative Analyse ermittelt werden.

4. Ein neues docimastisches Verfahren der Bleibestimmung auf nassem Wege wurde von C. Rössler¹⁾ angegeben. Dasselbe beruht auf der Ausscheidung des Bleies aus dem Bleiglanz in metallischem Zustande durch Zink bei Gegenwart von Salzsäure nach einer älteren, von Storer²⁾ angegebenen Methode und Aufnahme des erhaltenen Bleischwamms von einer gewogenen Menge Wood'schen Metalls; das Mehrgewicht der neugebildeten Legur entspricht dem aufgenommenen Blei.

Man stellt sich zunächst das Wood'sche Metall dar durch nacheinander folgendes Eintragen und Schmelzen von 20 Theilen reinen Wismuth, 10 Theilen Blei, 5 Theilen Cadmium und 5 Theilen Zinn in einen zu schwacher Rothglut erhitzten hessischen Tiegel; nach gutem Umrühren streut man etwas Salmiak in den Tiegel und giesst das Metallgemisch auf einen Porzellanteller aus. Diese Legur schmilzt man unter Wasser in einer Porzellanschale um, mischt nochmals sorgfältig und taucht dann die Schale von aussen in kaltes Wasser. Der erhaltene Metallkuchen wird zerschlagen und einzelne Stückchen davon im Gewichte von etwa 2 g ab-

¹⁾ Z. anal. Ch. **24**, 1.

²⁾ Chem. N. **1870**, 137; Z. anal. Ch. **9**, 514.

gewogen, die man in einer Eprouvette unter mit Salzsäure angesäuertem Wasser über einer Spiritusflamme zu einem Regulus umschmilzt.

Die Probe ist besonders dann leicht anwendbar, wenn die Probesubstanz ausser Blei keine anderen durch Zink fällbaren Metalle enthält. Man wägt so viel des Bleiglanzes ab, dass die darin enthaltene Bleimenge nicht viel mehr wie 0,5 g beträgt, bringt das abgewogene Probirgut in etwas weitere, 50—60 ccm fassende Probirröhrchen und fügt etwa die 30fache Menge des vorhandenen Schwefelbleies an Salzsäure von 1,10 spec. Gew. hinzu, erhitzt so lange, als noch eine Einwirkung der Säure wahrzunehmen ist und verdünnt sodann mit dem gleichen Volumen Wasser. Das Röhrchen stellt man in ein auf etwa 70° C. erwärmtes Wasserbad, wirft ein Stückchen Zink im Gewichte von 1 g hinein und rührt öfter um, bis das Blei ausgefällt ist. Man prüft auf die völlige Präcipitation des Bleies, indem man ein kleines Stückchen Magnesiaband von etwa 4 □ mm Fläche einwirft und in dem Probircylinder herumschwenkt; verschwindet das Magnesiaband vollständig, so ist die Fällung beendet, bleibt dagegen ein auf der Oberfläche schwimmender Rückstand, so muss noch etwas Zink zugegeben werden. Man sticht nun mit Hilfe eines Glasstabes in den Bleischwamm, um sich zu überzeugen, ob nicht noch etwas ungelöstes Zink vorhanden ist, was man an dem sodann noch entweichenden Wasserstoffgas erkennt, und wenn dieses nicht mehr wahrzunehmen ist, drückt man den Bleischwamm mit dem Glasstabe etwas zusammen und giesst die Flüssigkeit ab, wobei man, wenn erdige Substanzen anwesend sein sollten, vorher etwas aufwirbelt, um diese bei dem Abgiessen grösstentheils zu entfernen. Man übergiesst den Schwamm sofort wieder mit Wasser, fügt etwas gefälltes Calciumcarbonat hinzu, damit die Flüssigkeit nur ganz schwach sauer reagire, und bringt nun einen genau gewogenen Regulus von dem Wood'schen Metall hinzu; durch Erhitzen über einer Spiritusflamme und Umschwenken bewirkt man die Aufnahme des Bleischwamms von der Legur, welche, wenn die Vereinigung vollständig erfolgt ist, durch Eintauchen des Reagircylinders in kaltes Wasser zum Erstarren gebracht, dann herausgenommen, und weil etwas weniges wasserhaltend, nochmals unter wenig angesäuertem Wasser umgeschmolzen wird. Das umgeschmolzene Korn wird dann vorsichtig, damit es nicht zackig werde oder in mehrere Stücke zerresse, so weit erkalten gelassen, bis es beginnt, dickflüssig zu werden, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Röhrchen ausgegossen. Das ausgekühlte und getrocknete Korn wird gewogen und das Gewicht der hierbei verwendeten Legur von dem Gesamtgewicht in Abzug gebracht.

Bei Anwesenheit anderer durch Zink fällbarer Metalle wird die Probe umständlicher.

Eine volumetrische Bestimmung des Bleies mittelst Ferrocyan-

kalium bei Eisenchlorid als Indicator (Tüpfelprobe) wurde von Yvon¹⁾ angegeben; dieselbe ist hauptsächlich zur Untersuchung von Blei- und Zinnlegierungen geeignet und erfordert blos die Abwesenheit freier Salpetersäure, jedoch kann Essigsäure gegenwärtig sein.

0,5—1,0 g der Legur wird mit verdünnter Salpetersäure digerirt, nach Abscheidung alles Zinns als Oxyd die Lösung auf 40—50 ccm verdünnt, mit Aetznatron neutralisirt bis zu entstehender Trübung, diese mit Essigsäure wieder fortgenommen, die schwach saure Lösung auf 100 ccm aufgemessen und 20 ccm zum Titiren genommen. Die Resultate sind gut, wenn nicht unter $\frac{1}{2}$ Blei anwesend ist.

Als Titerflüssigkeiten dienen krystallisirtes Bleinitrat, 15,987 g davon in 1 Liter Wasser gelöst (1 ccm = 0,01 g Blei) und eine gleichwerthige Ferrocyankaliumlösung, 10,201 g des Salzes in 1 Liter Wasser. Als Indicator wird eine Lösung von 1 g Eisenchlorid in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser verwendet.

6. Zink.

Proben für Zink auf trockenem Wege sind nicht in Uebung. Für den nassen Weg empfehlen sich die folgenden zur Anwendung:

1. **Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium nach Schaffner.** Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatrium; 0,5—1 g der Probesubstanz wird in Königswasser gelöst, zuviel freie Säure abgedampft, die Lösung dann verdünnt, mit einem Gemisch von einem Theil kohlensaurem Ammon mit 3 Theilen Aetzammon übersättigt, und nach Absetzen des Niederschlags filtrirt. Das Präcipitat auf dem Filter wird in verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit derselben Ammoniakmischung gefällt, um das bei der ersten Fällung mechanisch mitgerissene Zinkoxyd zu extrahiren. Die vereinigten Filtrate werden auf ein bestimmtes Volum, z. B. $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt, und 50—100 ccm davon in ein geräumiges Becherglas abpipettirt; man setzt nun aus einer Bürette so lange Schwefelnatriumlösung hinzu, bis ein aus der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit ausgehobener Tropfen auf Bleipapier einen braunen Fleck erzeugt.

Das Bleipapier wird dargestellt, indem man reines Filtrirpapier zuerst mit einer Lösung von Bleiacetat tränkt, abtropfen lässt und noch in halbfuchtem Zustande in eine Lösung von Ammoniumcarbonat taucht, wo sich dann auf demselben Bleicarbonat niederschlägt. Das trocken gewordene Papier schneidet man in 5 cm breite und 10 cm lange Streifen, legt dieselben auf eine etwas grössere Glasplatte, deckt ein gleich grosses Stück reines Filtrirpapier darüber und setzt die ausgehobenen Tropfen

¹⁾ Journ. Pharm. chim. 1888, Série 5, Bd. 19 S. 18; Chem. Z. Rep. 1889, 16.

unter schwachem Andrücken des Glasstabes auf das Deckpapier auf, damit allenfalls mitgenommenes Schwefelzink von dem Filtrirpapier zurückgehalten werde und nur die Lösung mit dem Bleipapier in Berührung komme. Wenn sich bei dem Abheben des Deckpapiers auf der Unterlage ein brauner Fleck von Schwefelblei zeigt, ist die Probe beendet.

Die Probe ist eine Tüpfelprobe, deshalb Zeit und Geduld raubend, überdies nicht hinlänglich genau; es werden bei Anwendung derselben sehr häufig bis 2 Proc. Probendifferenz tolerirt, und braucht die Vornahme der Probe die genaue Befolgung ganz besonderer, local vorgeschriebener Vorschriften.

2. Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium und Phenolphthalein als Indicator¹⁾. Diese von mir angegebene Methode führt rascher zum Ziel und giebt genauere Resultate, verlangt auch keine Correctionen, wie die vorher beschriebenen; zu ihrer Ausführung ist eine neutrale Zinklösung nothwendig, zu deren Herstellung man sich der Rosolsäure (Corallin) bedient, welche ein ausgezeichnetes Mittel ist, saure Lösungen deutlich wahrnehmbar neutral zu stellen.

Nach Auflösung der Probesubstanz scheidet man zunächst das Zink auf analytischem Wege von den übrigen dasselbe begleitenden Metallen, indem man es schliesslich am besten aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt; das gut ausgewaschene, rein weisse Schwefelzink löst man hierauf in nur wenig Salzsäure, kocht allen Schwefelwasserstoff fort, verdünnt dann auf etwa 150 ccm und setzt zu der sauren Lösung mittelst eines Glasstabes einen Tropfen — nicht mehr — Rosolsäure, wodurch die Flüssigkeit gelb gefärbt wird. Diese gelbe Lösung neutralisirt man nun durch vorsichtigen, zuletzt blös tropfenweisen Zusatz von Aetznatron (Aetzkali), wobei sich die gelbe Lösung zusehends entfärbt und schliesslich, wenn vollkommene Neutralität eingetreten ist, völlig klar und wasserhell wird. Trübe darf die Lösung bei dem Neutralisiren nicht werden, eine Trübung rührt von zuviel zugesetztem Alkali her, und muss durch vorsichtiges Zugeben von Säure wieder behoben werden. Die so hergestellte neutrale Lösung füllt man nun in einem Messkolben auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Liter auf, hebt 50 oder 100 ccm der gut durchgemischten Flüssigkeit in einen etwa $\frac{3}{4}$ Liter fassenden Titirkolben aus, verdünnt mit ungefähr dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser, fügt nur einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und titirt mit Schwefelnatrium von bekanntem Wirkungswerth, bis die über dem Niederschlag von Schwefelzink stehende Flüssigkeit deutlich und bleibend schwach rosa gefärbt ist. Die rothe Farbe, welche bei dem Einfallen des Schwefelnatriums jedesmal auftritt, verschwindet immer wieder nach dem Umschütteln, bis endlich, wenn alles

¹⁾ Chem. Z. 1883, 453.

Zink ausgefällt ist, die Färbung stehen bleibt; dieselbe erhält sich viele Stunden unverändert und ist namentlich deutlich, wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, das Eintreten derselben bei dem Titiren jedoch sofort kenntlich.

Diese Zinkbestimmung ist sehr leicht und einfach vorzunehmen, sie eignet sich besonders zur Ermittlung des Zinkgehaltes in den Zinklegirungen, welche gewöhnlich ausser Zink bloß durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthalten; nach Fällung der Metalle, der Gold-, Platin- und Silber-Kupfergruppe kann die filtrirte, durch Auskochen von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit sofort neutral gestellt und titirt werden, doch darf die Lösung der Legur nicht in Salpetersäure allein geschehen (bei Anwendung von Königswasser zur Lösung ist die Salpetersäure abzurauchen). Diese, sowie Essigsäure und Acetate, dann Ammoniaksalze und hauptsächlich Kohlensäure und Carbonate sind schädlich, dürfen also nicht anwesend sein. Ammoniaksalze beeinträchtigen das Resultat selbst dann wesentlich, wenn das destillirte Wasser, das man zu den Verdünnungen verwendet, nicht ganz frei davon ist. Es empfiehlt sich deshalb, das Wasser zu prüfen, indem man etwa 100 ccm davon mit 1—2 Tropfen Phenolphthaleïn versetzt und einen Tropfen Schwefelnatrium zugiebt. Nur ein solches Wasser, welches nach dieser Prüfung die rothe Farbe auch nach gutem Durchschütteln längere Zeit behält, ist brauchbar. Ich kann diese Methode für die Anwendung in der Technik bestens empfehlen.

3. Bestimmung des Zinks aus seiner Schwefelverbindung durch Umsetzung mit Silbernitrat. Methode des Verfassers¹⁾. Das durch Scheidung von den anderen Metallen auf nassem Wege erhaltene reine Schwefelzink (am besten aus essigsaurer Lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff) wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, sammt dem Filter in ein Becherglas gebracht oder vom Filter in ein solches Glas vollständig abgespritzt, und in solcher Menge mit einer neutralen Silberlösung übergossen, dass Silber im Ueberschuss vorhanden ist, worauf man etwa $\frac{1}{4}$ Stunde kocht. Da 216 Silber (in Schwefelsilber = Ag_2S) 65,2 Zink entsprechen, so sind für jedes Centigramm erwartetes Zink $\frac{216}{65,2} = 3,312$ cg Silber mindestens hinzuzusetzen.

Die Umsetzung des Schwefelzinks und Silbernitrats tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur deutlich wahrnehmbar ein und ist bei Kochhitze in $\frac{1}{4}$ Stunde vollständig erfolgt. Man filtrirt nun das Schwefelsilber ab, wäscht das Filter aus und bringt es sammt Inhalt in einen Kochkolben, worin man das Schwefelsilber in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei Siedehitze in Lösung bringt; man kocht so lange, bis keine braunen Dämpfe

¹⁾ Oe. Z. f. Bg. u. H.W. 1881, 35; Z. anal. Ch. 22, 250.

aus der Flüssigkeit mehr entweichen, verdünnt mit Wasser, lässt erkalten und titirt mit Rhodanammonium.

Als Titerflüssigkeiten dienen die für Silberproben dargestellte Normal-silberlösung und die entsprechend gestellte Rhodanammoniumlösung. Da das Zink durch die ihm äquivalente Silbermenge gemessen wird, so ist jeder Cubikcentimeter Silbersalz (beziehentlich jedes Centigramm Silber), der zur Umsetzung gedient hat, mit 0,30185 zu multipliciren, um den Zinkgehalt der Probesubstanz zu erfahren.

Man kann diese Untersuchung als Restmethode vornehmen, wodurch man rascher zum Ziele kommt. Man setzt dann mittelst einer Pipette eine genau gemessene überschüssige Menge Silberlösung hinzu, kocht, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und titirt nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Rhodansalzlösung. Man bestimmt so den Rest des Silbers, welcher nicht zur Umsetzung des Schwefelzinks verwendet wurde, und erfährt letzteren durch Subtraction von der Gesamtmenge des zugesetzten Silbers. Die Berechnung geschieht, wie oben angegeben.

Bei der sub 2 angeführten Probe dürfen Metalle, welche aus ammoniakalischen oder neutralen Lösungen durch Schwefelnatrium fällbar sind, nicht anwesend sein, oder müssen vorher abgeschieden werden; zumeist wird man Kupfer und Mangan zu erwarten haben. Ersteres entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, letzteres durch das Kochen der Lösung nach Zusatz von Bromwasser und Abfiltriren des Niederschlags.

4. Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium. Eine weitere Methode, welche ebenfalls Anwendung gefunden hat, rührt von Galetti her, und beruht dieselbe auf der Ausfällung des Zinks aus saurer Lösung durch Ferrocyankalium. 0,5—1,0 g Erz werden mit Königswasser (Zinkblende blos mit Salpetersäure) in Lösung gebracht, alle Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure durch Eindampfen bis auf etwa das halbe Volum fortgekocht, die Lösung verdünnt, das Eisen durch überschüssiges Ammoniak gefällt, wieder gekocht und Essigsäure bis zur Lösung des Niederschlags zugefügt. Man erhält noch etwa zwei Minuten im Sieden und fällt das Eisen wieder mit Ammoniak, worauf man abfiltrirt, mit Natriumacetat auswäscht und das Filtrat schwach mit Essigsäure ansäuert. Als Titerflüssigkeit benutzt man eine Lösung von 32,485 g krystallisirtem, gelbem Blutlaugensalz in einem Liter Wasser; 1 ccm dieser Flüssigkeit entspricht genau 0,01 g Zink. Die Endreaction erkennt man an dem milchartigen Aussehen der Flüssigkeit, welche bei Ueberschuss des Ferrocyankaliums auftritt; besser jedoch benutzt man zur Erkennung der Schlussreaction eine von Fahlberg empfohlene Uransalzlösung, mit welcher man zu Ende Tupfproben vornimmt, bis von überschüssigem Ferrocyankalium ein auf einen Porzellanteller gebrachter Tropfen Uransalz braun gefärbt wird.

Für alle Zinkproben auf nassem Wege stellt man den Titer des Reactivs auf eine reine Zinklösung von bekanntem Zinkgehalt so, dass 1 ccm der Titerflüssigkeit 0,01 g metallischen Zinks entspricht.

5. **Bestimmung des metallischen Zinks im Zinkstaub** nach F. Weil¹⁾. Diese Methode gründet sich auf die Zersetzung einer Kupferlösung durch das metallische Zink und Bestimmung des nicht ausgefallenen Antheils Kupfer durch Titiren mit Zinnchlorür.

Die Kupferlösung bereitet man durch Trocknen von chemisch reinem Kupfernitrat, hierauf folgendes völliges Ausglühen in einem Platintiegel und Abwägen von 12,519 g des reinen Oxyds, welches man in wenig überschüssiger Salzsäure löst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt; dieselbe enthält in 10 ccm 0,1 g reines Kupfer. 50 ccm dieser Kupferlösung werden in eine Platinschale gebracht, mit Ammoniak bis zu einer entstehenden, ganz geringen Trübung neutralisirt, wobei die Lösung noch ganz schwach sauer reagirt, und 0,4 g des Zinkstaubes hinzugefügt; man stellt auf das kleine Häufchen in der Schale einen zu einer Spirale gewundenen Platindraht, dessen gerades Ende behufs leichten Umrührens man aus der Flüssigkeit herausragen lässt. Die Fällung ist binnen 10 Minuten beendet; man erkennt dies durch Eintauchen eines Platindrahtes, mit welchem man den am Boden der Schale gebliebenen unlöslichen Rückstand berührt, wobei der Draht blank bleiben muss. Man nimmt sodann die Drahtspirale heraus, spült sie in die Schale ab, setzt tropfenweise Essigsäure zu, bis die Lösung über dem gefällten Kupfer klar geworden ist, decantirt dieselbe ab, wäscht das Kupfer mit destillirtem Wasser, vereint die Waschwässer mit dem Decantat, mischt und misst die Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volum auf, und titirt einen aliquoten Theil davon mit Zinnchlorür (siehe S. 898), nachdem man vorher genügend concentrirte Salzsäure zugefügt hat. Der gefundene Kupfergehalt wird von 0,5 g in Abzug gebracht; der Rest ist die dem metallischen Zink entsprechende Kupfermenge, welche mit 1,0236 multiplicirt, dem gesuchten Gehalt an metallischem Zink entspricht.

Alle Methoden, welche auf der Ausfällung eines anderen Metalls durch das Zink der Poussière beruhen, sind mit einer Fehlerquelle behaftet; der Zinkstaub enthält nämlich fast immer geringe Mengen an Eisen und Cadmium, welche ebenso reducirend wirken wie das Zink, und es fallen demnach die Resultate zu hoch aus. Wenn man Eisen und Cadmium abscheidet, so fallen die Resultate ebenfalls noch zu reich aus, da auch der als Oxyd vorhandene Zinkgehalt als metallisches Zink bestimmt wird. Wo es sich nur darum handelt, die reducirende Wirkung des Zinkstaubes zu ermitteln, fällt eine geringe Verunreinigung desselben durch

¹⁾ C. r. 22. Nov. 1886.

Eisen oder Cadmium nicht in's Gewicht. Es wird nun zur genauen Untersuchung des Zinkstaubs von W. Minor¹⁾ die folgende Modification des von Drewson²⁾ angegebenen Verfahrens empfohlen.

30 g reines krystallisirtes Kaliumbichromat werden in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zu 1 Liter aufgemessen; ebenso werden 150 g Ferrosulfat und 75 g Ammoniumsulfat in Wasser gelöst, die Lösungen gemischt, mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Ganze ebenfalls auf 1 Liter gebracht.

Den Titer dieser Lösungen stellt man auf absolut reinen Zinkstaub, den man sich bereitet, indem man chemisch reines Stangen-zink auf einer starken Feile von bestem Stahl zerreibt; der Eisengehalt in dieser Art erhaltenen Staubs beträgt bloß wenige Tausendstel Procen-te und kann vernachlässigt werden.

Bei der Titerstellung dient Ferridcyan-kalium als Indicator; man stellt den Titer gleichwerthig. Man wägt 1 g des reinen Zinkstaubs ab, bringt denselben in ein Becherglas, setzt 60 ccm der Chromatlösung zu, verdünnt mit Wasser, und läßt aus einer Bürette unter stetem Umrühren 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zufließen. Der Zusatz dieser Säure ist so zu reguliren, dass die ganze Operation in etwa 20 Minuten beendet ist; man fügt dann noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und misst die nicht reducirte Menge des Chromats mit der Ferroammoniumsulfatlösung zurück.

Man bestimmt nun auch den Wirkungswerth der beiden Lösungen einander gegenüber und berechnet dann wie folgt: Bei der Titerstellung hätte man gefunden, dass 28 ccm Chromatlösung 36 ccm der Eisensalzlösung entsprechen, bei dem Versuch mit reinem Zink hätte man 15 ccm Eisensalzlösung zum Zurücktitriren gebraucht; da man nun 60 ccm (siehe oben) der Chromatlösung in Verwendung nahm, so wurden $60 - 15 = 45$ ccm zur Reduction verwendet, welche 100 Proc. Zink entsprechen. Bei dem Versuche mit dem zu probirenden Zinkstaub hätte man z. B. zur Reduction 41 ccm Chromatlösung gebraucht; der geprüfte Zinkstaub enthält demnach

$$45 : 100 = 41 : x$$

$x = 91,11$ Proc. Zink in metallischem Zustande.

Es ist in diesem Resultat jedoch das metallische Eisen und Cadmium mit inbegriffen. Will man nun bloß den Zinkgehalt kennen, so müssen Eisen und Cadmium analytisch ermittelt, und weil sie vorher als Zink bestimmt wurden, auf solches umgerechnet und die Summe beider Verunreinigungen von dem gefundenen Gehalt in Abzug gebracht werden.

¹⁾ Chem. Z. 1890, 1142.

²⁾ Z. anal. Ch. Bd. 19 S. 50.

Die Analyse hätte z. B. ergeben 0,1 Proc. Eisen und 1,5 Proc. Cadmium. Mit Hilfe der Atomgewichte findet man nach

$$\begin{array}{r} 56 : 65 = 0,1 : x \quad x = 0,116 \text{ Zink für das Eisen und} \\ 112 : 65 = 1,5 : y \quad y = 0,870 \quad - \quad - \quad - \quad \text{Cadmium,} \\ \hline \text{zusammen } x + y = 0,986 \text{ Zink für beide Metalle,} \end{array}$$

und der richtige Zinkgehalt stellt sich somit gleich

$$91,11 - 0,986 = 90,127 \text{ Proc.}$$

7. Antimon.

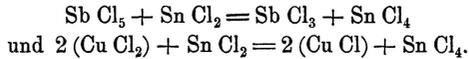
Die **Antimonproben auf trockenem Wege** scheiden sich in die Probe auf Antimonium crudum und in die Probe auf Antimonii regulus. Erstere ist eine Saigerprobe, letztere wird ebenso wie eine Bleiprobe ausgeführt. Beide dürften dermalen kaum mehr irgendwo im Gebrauch stehen.

Eine **sehr gute Antimonprobe auf nassem Wege** wurde uns von F. Weil¹⁾ angegeben. Das Antimon muss als Antimonsäure in Lösung sein, als Indicator bei der Probe dient Kupferchlorid, die Antimonsäure wird durch Zinnchlorür früher reducirt, als das Kupferchlorid; wenn demnach die grüne Flüssigkeit farblos geworden ist, so ist der Versuch beendigt.

Je nach der Reichhaltigkeit der Probesubstanz werden 2—5 g davon in Königswasser gelöst, überschüssige Salzsäure zugefügt, und aus einer Bürette einige Tropfen Kaliumpermanganat bis zu bleibender schwach rosa Färbung der Flüssigkeit zutropfen gelassen; man kocht hierauf so lange, bis die rosa Farbe wieder verschwindet und die entweichenden Dämpfe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläuen. Die Lösung enthält das Antimon nunmehr bloß als Antimonsäure; man verdünnt dieselbe auf $\frac{1}{4}$ Liter mit einer wässrigen Lösung von Weinsäure, hebt 10 ccm zur Probe aus, bringt sie in einen Kolben von etwa $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt und fügt eine gemessene Menge einer Kupfervitriollösung von bekanntem Kupfergehalt hinzu. Dieses Gemisch wird zum Sieden erhitzt, 25 ccm concentrirte Salzsäure hinzugegeben und nun mit Zinnchlorür bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit titirt (siehe „Kupfer“). Der Wirkungswerth auf das Kupfersalz muss bekannt sein; nachdem man nun von dem Gesamtverbrauch an Reactiv die dem Kupfer entsprechende Anzahl Cubikcentimeter in Abzug bringt, ergibt das Plus verbrauchten Reactivs das dem Antimon entsprechende Volumen. Berechnet man das diesem Volumen

¹⁾ Z. anal. Ch. **17**, 438.

entsprechende Kupfer und multiplicirt mit 0,96214, so erhält man als Product den Antimongehalt der Probesubstanz, demnach:



entspricht ein Aequivalent Antimon zwei Aequivalenten Kupfer, also

$$\frac{\text{Sb}}{2 \text{ Cu}} = \frac{122}{126,4} = 0,96214.$$

Gleichzeitige Anwesenheit von Eisen und Kupfer können mittelst Zinnchlorür sehr rasch und scharf bestimmt werden. Man löst in Königswasser auf, trennt die Metalle durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, oxydirt das Filtrat mit Kaliumchlorat, setzt Salzsäure zu und titirt das Eisen.

Die gefällten Schwefelmetalle löst man in Königswasser, dampft stark ein, setzt noch Salzsäure hinzu, einige Tropfen Permanganat etc. (wie oben) und titirt Kupfer und Antimon zugleich; die Flüssigkeit lässt man in einer Porzellanschale über Nacht stehen, wobei das Kupfer allein wieder oxydirt wird, und titirt des andern Tags bloß das Kupfer. Die Differenz an Reactivverbrauch entspricht dem Antimon.

8. Zinn.

In der Hüttentechnik stehen die folgenden beiden Probirmethoden auf trockenem Wege im Gebrauch.

1. Deutsche Zinnprobe. 3—5 g der Probepost werden mit dem gleichen Gewicht eines aus gleichen Theilen Flussspath und Kalk bestehenden Gemenges beschickt, die beschickte Post in einen Kohlentiegel gebracht und in einem Windofen 1— $\frac{5}{4}$ Stunden, schliesslich bei bis zu Weissglut gesteigerter Temperatur geschmolzen.

2. Cornische Zinnprobe. Man wägt 30 g rohes Erz mit der gleichen enge Anthracitpulver, dann Borax und Flussspath, schüttet das Gemenge in einen Graphittiegel und schmilzt im Windofen ein; wenn alles gut fliesst, rührt man mit einem eisernen Stäbchen um, erhitzt noch 10 Minuten lang stark, und gießt die flüssige Masse in einen Inguss aus.

Wenn die Schlacken Zinnkörner eingeschlossen enthalten, so werden die Schlacken zerrieben, das Zinn aus dem Pulver abgeschlämmt und getrocknet und mit dem Regulus verwogen.

Probe und Gegenprobe dürfen nicht über 1 Proc. differiren, die Körner müssen rein weiss und dehnbar sein, und sollen vom Magnet nicht angezogen werden. Gelbe, spröde, nicht glatte oder nicht runde Könige zeigen immer ein unreines Zinn an.

Da die Zinnerze häufig sehr arm sind, so müssen solche vor Anstellung der Probe durch Schlämmen angereichert und das Proberesultat auf die ganze unaufbereitete Masse bezogen werden.

Für Untersuchung von Zinnerzen (Zinnstein) auf nassem Wege ist die Methode zur Aufschliessung, welche Hampe¹⁾ angegeben hat, sehr empfehlenswerth und leicht ausführbar. Man wägt das höchst fein zerriebene Mineral in einem Porzellanschiffchen ab, bringt dasselbe, um ein Anbacken des Schiffchens an das Glas zu verhüten, auf einem untergeschobenen Platinblech in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, und leitet unter Erhitzen des Glasrohres zum Glühen 1—2 Stunden lang reines trockenes Wasserstoffgas hindurch. Nach dem Erkalten behandelt man den Rückstand im Schiffchen mit verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen, filtrirt, wenn nöthig, und bestimmt das Zinn nach einer der bekannten Methoden. Ein ungelöst gebliebener Rückstand kann durch nochmaliges Glühen in Wasserstoffgas auf einen Rückhalt an Zinn geprüft werden; bei richtiger Arbeit wird sich ein solcher nicht finden.

9. Nickel und Kobalt.

Die Nickelprobe auf trockenem Wege dürfte gegenwärtig nur äusserst selten in Anwendung stehen und ist auch sehr schwierig gut durchzuführen.

Die **Kobaltprobe auf trockenem Wege, Smalteprobe**, bezweckt die Ermittlung der färbenden Kraft eines Erzes und die Aufsuchung der Umstände, unter welchen die schönste und reinste Farbe erzeugt werden kann.

Man wägt mehrere Posten à 2—3 g von der Probesubstanz ab, und belässt eine Post roh, die andern aber röstet man derart, dass je eine Post eine Viertelstunde länger im Feuer verbleibt als die vorhergehende, eine Post jedoch wird todteröstet. Von jeder gerösteten Post werden nun kleine Mengen von etwa 0,5 g mehrmals abgewogen, und jedes Halbgramm mit einer anderen Menge sehr fein verriebenen, reinen metallfreien Quarzes, z. B. der doppelten, vierfachen etc. selbst bis zehnfachen Menge davon gemengt; es wird jeder Post noch das halbe Gewicht des Gemenges an reiner Potasche zugegeben, alles gut gemischt, in kleine Thontiegel gebracht und geschmolzen. Wenn der Inhalt der Tiegel ruhig fließt, nimmt man mit einer Zange etwas des Glases heraus, schreckt in Wasser ab, stösst (nicht zerreibt) in einem Stahlmörser, siebt das Pulver ab und vergleicht es nun auf reinem weissen Papier mit Musterfarben. Je mehr Quarz eine Probe verträgt, um einen bestimmten Farbenton zu erzeugen, um so mehr Kobalt ist in derselben enthalten.

Neben der eben beschriebenen Untersuchung auf die tingirende Kraft der Probesubstanz — Probe auf die Farbenintensität — hat man noch die Probe auf die Reinheit des Farbentons vorzunehmen. Zu

¹⁾ Chem. Z. 1887, 19.

dieser Prüfung nimmt man für jede Probepost nur das dreifache Gewicht derselben an Quarz und das halbe Gewicht des Gemenges an Potasche, welche Beschickung in gleicher Art, wie vorher angegeben, geschmolzen und eben so auch davon Probe genommen wird. Da die Reinheit des Farbentons von der gleichzeitigen Anwesenheit einiger Metalloxyde neben Kobalt (Nickel, Kupfer, Eisen, Mangan, selbst Erden) sehr beeinflusst wird, erfährt man durch diese zweite Probe den bei Verarbeitung der Erze einzuhaltenden Röstgrad, bei welchem die anwesenden schädlichen Beimengungen den geringsten Einfluss auf die Schönheit der Farben nehmen.

Elektrolytische Bestimmung von Kobalt und Nickel. Auf nassem Wege ist dies gegenwärtig die beste Bestimmungsmethode. 1—2 g des zu prüfenden Materials werden in Königswasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und zur Trockne gedampft, der Rückstand genau so behandelt, wie bei der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers angegeben wurde, und wenn dieses anwesend ist, dasselbe auch zuerst in jener Weise abgeschieden. Nachdem dies geschehen, wird die verbliebene Lösung unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und Eisen durch möglichst wenig Ammoniak abgeschieden (bei Gegenwart von viel Eisen muss der Niederschlag gelöst und wieder gefällt werden); dem Filtrat werden noch 10—15 ccm Ammoniak zugefügt, und die ammoniakalische Lösung nun in dem Fig. 97 dargestellten Apparat der Elektrolyse unterworfen.

Wenn alles Nickel und Kobalt ausgefällt ist (man prüft einen herausgehobenen Tropfen der elektrolysirten Flüssigkeit mit Schwefelammonium), verfährt man wieder, wie bei „Kupfer“ angegeben, und wägt schliesslich den Platinconus. Das Nickel und Kobalt setzen sich im Innern des Platinconus ab.

Um nun die Menge des Kobalts zu bestimmen, löst man die Metalle von dem Platinconus mit verdünnter Salzsäure fort, fällt das Kobalt in dieser Lösung mit Kaliumnitrit, löst den abfiltrirten, gewaschenen Niederschlag in wenig Salzsäure wieder auf, übersättigt mit Ammon und unterwirft nun diese Flüssigkeit der Elektrolyse, wodurch der Kobaltgehalt bestimmt wird. Der Nickelgehalt ergibt sich aus der Differenz der beiden letzten Wägungen.

Enthielt die Probesubstanz viel Eisen und musste bei Abscheidung desselben mehrmals das Eisenhydroxyd gelöst und wieder gefällt werden, so enthält die Lösung in Folge dieser Operationen viel Salmiak, welcher die Ausfällung des Kobalts und Nickels hindert; in diesem Fall muss die von der Scheidung des Eisens verbliebene Flüssigkeit abgedunstet und der Rückstand erhitzt werden, um den grössten Theil des Ammoniaksalzes zu verflüchtigen.

10. Wismuth.

Die **trockene Probe auf Wismuth** wird wie die Bleiprobe in Tutten vorgenommen und leidet ebenfalls an allen den dort genannten Uebelständen. 5 g Erz werden mit 15 g schwarzem Fluss und 5 g Boraxglas, und wenn das Erz auch Schwefelwismuth enthält, unter Zugabe eines Eisendrahtes in Tutten verschmolzen.

11. Uran.

Technische Probe auf Urangelb. 5 g des Erzes werden mit Salpetersäure aufgeschlossen, wobei man einen grossen Ueberschuss an Säure möglichst vermeidet. Die Lösung wird ohne abzufiltriren mit Soda übersättigt, gekocht, filtrirt und der Rückstand gut ausgewaschen; in dem Filtrat wird Urangelb durch Aetznatron gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, von dem Filter getrennt, das Filter verascht, der Niederschlag dazu gegeben, ausgeglüht, nach dem Erkalten auf ein Filter gebracht, auf diesem mit warmem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Gewichtstheile des Uransalzes enthalten 87,68 Procent Uranoxyduloyd.

In Salzsäure gelöst darf die Farbe nicht stark brausen und muss sich darin klar lösen, die saure Lösung muss mit Ammon neutralisirt nach Zufügen von überschüssigem Ammoniumcarbonat wieder vollständig klar werden, bei dem Erwärmen darf sie sich nicht trüben, und Schwefelwasserstoff darf in der sauren Lösung keinen Niederschlag hervorrufen.

12. Mangan.

In neuerer Zeit, seitdem das Mangan in der Hüttentechnik und Metallindustrie so ausgebreitete Anwendung gefunden hat, ist ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Mangangehaltes in Erzen und Legirungen von Wichtigkeit. Die meisten Manganbestimmungsmethoden, deren es schon eine stattliche Anzahl giebt, gehören mehr der rein analytischen Chemie an, und müssen wir von der Mittheilung derselben hier absehen (vgl. Artikel Eisen).

Auf den Eisenhütten stehen ausser jenen die folgenden beiden Verfahren in Uebung zur Bestimmung des Mangans in Eisensorten.

Auf der Martinhütte in Graz benutzt man die von der Eggertz'schen Kohlenstoffprobe erhaltene Eisenlösung, die man mit Mennige einige Minuten kocht, etwas verdünnt, über Asbest filtrirt und mit Ferrosulfat titirt.

Auf den Eisenwerken in Ohio¹⁾ (Nordamerika) wird folgendes Ver-

¹⁾ Bg. u. H. Z. 1882, 417.

fahren als Betriebsprobe benutzt. Man löst von der zu untersuchenden Substanz 0,2 g in einem mit Marke versehenen 100 ccm fassenden Kolben mit 10—15 ccm Salpetersäure auf, lässt abkühlen, verdünnt, füllt, ohne zu filtriren, mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und mischt gut durch; 10 ccm dieser Lösung = 0,02 g Eisen werden in ein Becherglas überfüllt, zum Sieden erhitzt und überschüssiges Bleihyperoxyd hinzugefügt. Nach gutem Durchschütteln erwärmt man wieder, lässt abkühlen, filtrirt über Asbest in eine in Zehntel Cubikcentimeter getheilte Messröhre, und vergleicht darin mit 2—4 ccm einer in einer gleichen Röhre befindlichen Normallflüssigkeit, indem man die Probelösung so lange mit destillirtem Wasser verdünnt, bis beide Lösungen gleiche Farbentöne zeigen.

Bedeutet a die Anzahl der zur Vergleichung genommenen Cubikcentimeter Normallösung, b die Anzahl Cubikcentimeter der gleich stark gefärbten verdünnten Probelösung und c die Menge der zum Versuch genommenen Probelösung, so ergibt sich der Mangangehalt x des Eisens (Flussstahls) aus der Formel

$$x = \frac{a}{b} \cdot c \cdot 0,25.$$

Bei sehr geringem Mangangehalt der Probesubstanz wägt man das 2- oder 3fache von 0,2 g ein und hat dann x durch 2, beziehentlich 3 zu dividiren.

Diese Probe eignet sich am besten für Eisensorten, die nicht viel über 2 Procent Mangan enthalten; für höhere Manganhälte entspricht die Probe weniger. Zur Vergleichung benutzt man als Normallflüssigkeit die Auflösung von 0,0718 g Kaliumpermanganat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser; jeder Cubikcentimeter derselben enthält 0,00005 g Mangan.

Für **Bestimmung des Mangans in Erzen** (vgl. auch S. 834) empfehlen sich die folgenden Methoden.

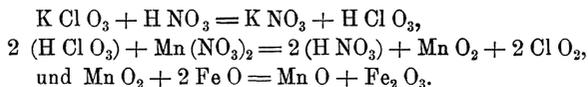
A. Nach Vollhard¹⁾. 2 g fein gepulvertes Erz werden mit einem Gemisch von 3 Volumtheilen verdünnter Schwefelsäure (1,13 spec. Gew.) und 1 Volumtheil Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in Lösung gebracht und zur Trockene gedampft. Der Rückstand wird mit Salpetersäure digerirt, dann mit Wasser verdünnt und die Lösung in einen Halbliterkolben gespült, der Säureüberschuss hierauf durch Zugabe von Aetznatron oder Natriumcarbonat neutralisirt und das Eisenoxyd sodann mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd gefällt, welches man unter Umschütteln so lange zusetzt, bis die über dem dunklen Niederschlag stehende Flüssigkeit milchig getrübt erscheint. Nach beendeter Ausfällung verdünnt man bis zur Marke, lässt absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem klaren Filtrat misst man 100 ccm in ein Kochkölbchen ab, setzt

¹⁾ Dingl. 235, 387; Bg. u. H. Z. 1880, 150.

einen Tropfen bloß von Salpetersäure zu, erwärmt bis nahe zum Sieden und titirt nun mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt einer blassrothen Färbung der Flüssigkeit, worauf man nochmals erwärmt und umschüttelt, um zu sehen, ob die Färbung bleibend ist. Sollte jetzt Entfärbung eintreten, so wird weiter titirt.

Vollhard empfiehlt eine jodometrische Titerstellung des Chamäleons. 10 ccm einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung werden mit 150—200 ccm Wasser verdünnt, 4—5 Tropfen Salzsäure zugesetzt und unter Umrühren 20 ccm des Chamäleons zulaufen gelassen; das frei gewordene Jod wird mit Natriumhyposulfit titirt.

B. Nach Hampe¹⁾ zersetzt man 1 g der Probesubstanz in einem grösseren Kolben mit langem Halse mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und fällt das Mangan aus der sehr concentrirten Lösung durch Kaliumchlorat als Superoxyd, indem man etwa 10 g dieses Salzes in festem Zustande in 2—3 Portionen nach je etwa 10 Minuten zufügt; hierauf erhält man die Lösung noch längere Zeit im Sieden, verdünnt mit heissem Wasser, filtrirt über Asbest ab und bringt den Niederschlag sammt dem Asbest unter Zugabe einiger Körnchen Natriumbicarbonat in denselben Kolben zurück, in welchem man die Lösung und Fällung vorgenommen hat. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure und eine gemessene Menge Ferroammoniumsulfatlösung hinzu, erwärmt im Sandbad bis zum Verschwinden des dunkelbraunen Niederschlags, lässt abkühlen und titirt mit Chamäleon den Ueberschuss des zugefügten Ferrosulfats zurück. Man wägt für die Titerflüssigkeiten zweckmässig 14,2817 g Eisendoppelsalz und 1,15095 g Permanganat ein, welche Mengen man zu je 1 Liter löst; die beiden Lösungen sind gleichwerthig und entspricht je 1 ccm 0,001 g Mangan. Den chemischen Vorgang bei diesen Reactionen erklären die folgenden Gleichungen:



Es ist nöthig, dass die Salpetersäure stark genug sei, die Chlorsäure des Kaliumchlorats frei zu machen, dann dass die Fällung bei Siedehitze geschehe und dass das Chlorat wiederholt in kleinen Portionen zugesetzt werde, damit die Fällung des Mangans eine vollständige sei. Salzsäure darf nicht anwesend sein, auch die Gegenwart von Kobalt, Blei und Wismuth ist schädlich, weil diese als Bioxyde zum Theil mitgefällt werden, doch genügt es in diesem Falle, den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure zu lösen und neuerdings mit Kaliumchlorat zu fällen.

1) Chem. Z. 1883, 1103 u. 1885, 328.

13. Platin.

Docimastische Probe für Platinlegirungen. Von Nilson W. Perrey¹⁾ wurde das folgende Verfahren angegeben: Man wägt 200 mg der Legur und 100 mg Silber genau ab, oder nimmt überhaupt so viel Silber dazu, als zu einem vollständigen Abtreiben erforderlich ist, wickelt beides in Bleiblech und treibt ab. Der Silberzusatz soll die dreifache Menge des Goldes betragen, das mit dem Platin legirt ist, da Platin und Osmi-Iridium wegen ihrer Strengflüssigkeit das Treiben sehr erschweren, dagegen soll der Silberzusatz kein zu hoher sein, weil in diesem Falle das abzutreibende Korn zu gross und das Abtreiben unnütz erschwert wird. Der Gewichtsverlust bei diesem Treiben entspricht den in der Legur enthaltenen unedlen Metallen.

Der resultirende Metallkönig wird ausgehämert, ausgeglüht, möglichst dünn gewalzt, wieder geglüht, zusammengerollt und 10—15 Minuten lang mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, wodurch nur das Silber weggelöst wird; der Rückstand wird gewaschen, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichtsverlust gegenüber der eingewogenen Menge Probesubstanz erfährt man den Silbergehalt derselben.

Diesen Rückstand legirt man mit wenigstens dem 12 fachen Gewicht Silber, als Platin in der Legirung erwartet wird, durch Cupellation, und behandelt die ausgeplättete und zusammengerollte Legur nacheinander mit Salpetersäure von 1,2 und von 1,3 spec. Gew., wobei das zulegirt Silber so wie das Platin aufgelöst werden. Der Rückstand von dieser Digestion wird getrocknet, geglüht und gewogen; der Gewichtsverlust gegen die vorhergegangene Wägung entspricht dem Platingehalt. Weniger Silber als das 12 fache Gewicht des Platins darf man nicht nehmen, da nicht alles Platin in Lösung gehen würde, aber es soll auch nicht viel mehr Silber genommen werden, da sonst der unlösliche Rückstand zu sehr zerrissen wird, wodurch das Waschen erschwert und die Probe unnütz verzögert wird.

Das zurückbleibende Pulver behandelt man mit Königswasser, wobei das Gold in Lösung geht; der ausgewaschene und ausgeglühte schliessliche Rückstand ist das Osmi-Iridium, welches allein in Königswasser unlöslich ist.

14. Wolfram.

Wolframbestimmung nach A. Cobenzl²⁾. Das durch feine Leinwand gesiebte Probirgut wird in einem Kölbchen mit concentrirter Salpetersäure übergossen und unter jeweiligem Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Aufschliessung erwärmt, nach 5—6 Tagen ist ausser

¹⁾ Eng. a. Min. J. 11. Januar 1879. Bg. u. H. Z. 1879, 372.

²⁾ Monatsh. Ch. April 1881, 259.

der rein gelben Wolframsäure kein dunkel gefärbtes Pulver mehr zu sehen. Man dampft hierauf zur staubigen Trockene ein, nimmt in sehr verdünnter Salpetersäure wieder auf, dampft nochmals ein und wiederholt diese Operationen noch dreimal, dann nimmt man in verdünnter Salpetersäure und etwas Weinsäure (wegen etwaigen Antimon Gehaltes) auf, erwärmt auf 100°C ., filtrirt, wäscht zuerst mehrmals durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser die Wolframsäure nebst den unaufgeschlossenen Silicaten und der Kieselerde, und übergiesst nun den Filterinhalt mit sehr verdünntem Ammon, wobei die Wolframsäure sich löst, die Silicate aber und die Kieselerde zurückbleiben. Das wolframsaure Ammoniak wird dann in einem tarirten Porzellantiegel zur Trockene gebracht, geglüht und die zurückbleibende rein strohgelbe Säure sammt Tiegel wieder gewogen.

15. Chrom.

Methode der Chrombestimmung von W. J. Sell¹⁾. 1 g des Erzes wird mit dem 10fachen Gewicht eines Gemenges von 1 Aequivalent Kaliumbisulfat und 2 Aequivalenten Fluorkalium 15 Minuten lang zum Schmelzen erhitzt, dann etwa das dreifache Gewicht der Probesubstanz an Kaliumbisulfat zugegeben und nach hinlänglicher Einwirkung desselben nochmals die gleiche Menge dieses Salzes zugefügt. Nach geschehener Aufschliessung lässt man erkalten, löst in heissem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, erhitzt zum Sieden und setzt während des Siedens so lange verdünnte Chamäleonlösung nach und nach in kleinen Mengen zu, bis die schliesslich eingetretene Rothfärbung auch nach einigen Minuten während des Kochens nicht verschwindet. Man setzt hierauf kohlen-saures Natron bis zu schwach alkalischer Reaction hinzu und Alkohol, filtrirt die alles Chrom als Alkalichromat enthaltende Lösung ab, bringt sie in das Kochkölbchen des in Fig. 99 abgebildeten Apparates, giebt concentrirte Salzsäure zu, kocht und misst das in dem vorgelegten Jodkalium freige-wordene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Ein Cubikcentimeter der Zehntelnormallösung des Natronsalzes entspricht 0,0016746 Chrom oder 0,002549 Chromoxyd.

Fig. 99.



²⁾ Z. anal. Ch. 20, 113.

16. Arsen.

Methode der Arsenbestimmung von Pearce¹⁾. Die fein gepulverte arsenhaltige Probesubstanz wird mit dem 6—10 fachen Gewicht eines Gemenges aus gleichen Theilen Soda und Kalisalpeter in einem entsprechend grossen Porzellantiegel geschmolzen, die Schmelze 5 Minuten im Flusse erhalten, dann erkalten gelassen und mit warmem Wasser ausgelaugt, worin sich das Alkaliarseniat löst; nach dem Abfiltriren säuert man das Filtrat mit Salpetersäure an, kocht zur Austreibung der Kohlensäure und der salpetrigen Säure, und neutralisirt die abgekühlte Flüssigkeit vorsichtig derart, dass in der mit Ammoniak zuerst alkalisch gemachten und dann wieder schwach angesäuerten Lösung durch wenige Tropfen Ammon die Flüssigkeit wieder ganz schwach alkalische Reaction zeigt. Allenfalls sich ausscheidende Thonerde wird abfiltrirt, und im Filtrat die Arsensäure mit Silbernitrat gefällt; das Silberarseniat wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und entweder mit Blei angesotten und abgetrieben, oder man löst das Präcipitat in verdünnter Salpetersäure und titirt mit Rhodansalz. Aus dem Silbergewicht berechnet man den Arsengehalt; 1 Gewichtstheil Silber entspricht 0,23148 Gewichtstheilen Arsen.

Anwesenheit von Antimon ist, weil es als unlösliches Natronsalz bei dem Lösen der Schmelze zurückbleibt, unschädlich, dagegen dürfen Phosphor und Molybdän nicht anwesend sein, weil sie sich ähnlich dem Arsen verhalten und die Resultate zu hoch ausfallen würden.

Eine rasch ausführbare Methode der Arsenbestimmung empfiehlt E. W. Bram²⁾, welche sich für alle durch Salpetersäure zersetzbaren arsenhaltigen Erze eignet und sehr genaue Resultate liefert; binnen 2 Stunden kann der Arsengehalt in Pyriten ermittelt werden.

Die Methode ist eine Modification eines älteren bekannten Verfahrens, wobei in folgender Weise vorgegangen wird: 1—1,5 g des getrockneten Erzpulvers werden mit 25 ccm starker Salpetersäure zur Trockene gedampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 30 ccm einer 30 proc. Aetznatronlösung einige Zeit gekocht, dann die Lösung auf $\frac{1}{4}$ Liter verdünnt und 25 ccm derselben mit einer 10 proc. Lösung von Natriumacetat in 50 proc. Essigsäure versetzt und gekocht, worauf mit einer Lösung von Uranacetat unter Anwendung von Ferrocyankalium als Indicator, das man auf einen weissen Teller tüpfelt, titirt wird.

Die Uranlösung bereitet man durch Auflösen von 17,1 g Uranacetat in 15 ccm starker Essigsäure und Verdünnen zu 2 Liter; ein Cubikcenti-

¹⁾ Eng. a. Min. J. **35**, 256. Bg. u. H. Z. **1883**, 392.

²⁾ Chem. N. **1890**, Bd. 61, S. 219; Chem. Z. Rep. **1890**, 153.

meter davon entspricht 0,00125 g Arsen. Bei Eintritt einer rothbraunen Färbung bei dem Tüpfeln ist die Probe beendet. Bei Zusatz des Aetznatrons bildet sich zwar Eisenarseniat, das aber bei dem Kochen von dem Ueberschuss des Aetznatrons zerlegt wird, so dass der Niederschlag von Ferrihydroxyd arsenfrei abfiltrirt werden kann.

17. Schwefel.

Die hüttentechnischen Untersuchungen auf Schwefel bezwecken:

Die Ermittlung der Lechgiebigkeit eines Erzes, oder den Lechrückhalt einer Schlacke, oder die Bestimmung des Röstgrades eines Erzes oder Hüttenproducts, oder die Bestimmung der aus einem Schwefelerze ausbringbaren Schwefelmenge.

Die Lechgiebigkeit eines Erzes ermittelt man durch die Lechprobe oder Rohsteinprobe. 5 g des Probemehls werden mit 0,5 g Colophonium in einer Tutte gemengt, darauf 10—15 g Boraxglas und 1—2 g metallfreies Glas, bei quarzigen Erzen noch etwa 5 g Marmor zugegeben und die lutirte Tutte eine Stunde hindurch bis zur Gelbrothglut erhitzt. Probe und Gegenprobe sollen bis auf 1% übereinstimmen; der ausgeschlackte Lechkönig wird sogleich verwogen. Lecharme Erze erhalten eine gewogene Menge von Eisenkies, dessen Lechgehalt bekannt ist, als Zuschlag, und wird die Menge des zugeschlagenen Lechs von dem Gewicht des Königs in Abzug gebracht.

Die ausbringbare Schwefelmenge aus Kiesen oder Schwefelerden bestimmt man durch die Schwefelprobe. $\frac{1}{2}$ —1 kg des zu untersuchenden Körpers wird bei Hellrothglut aus einer thönernen Retorte sublimirt, an welche ein Vorstoss angesetzt ist, der ganz wenig unter den Spiegel einer mit Wasser gefüllten Schale taucht. Wenn kein Schwefel mehr übergeht, wird der Vorstoss erhitzt, um den dort sublimirten Schwefel zu schmelzen und abfließen zu machen; der unter dem Wasser angesammelte Schwefel wird getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Lechrückhalts einer Schlacke beschickt man 30 g derselben mit 20 g Boraxglas und 50 g ordinärem Glas, füllt alles in eine Tutte, giebt eine Kochsalzdecke, legt ein Kohlenstückchen auf und schmilzt $\frac{3}{4}$ Stunden bei Gelbrothglut. Der Lechkönig wird ausgeschlackt und verwogen.

Der Röstgrad eines Erzes oder Hüttenproductes wird bestimmt, indem man 1—2 g des Probemehles mit dem vierfachen Gewicht Soda und Salpeter aufschliesst, die Schmelze löst, filtrirt, das Filtrat zur Trockne dampft, um Kieselerde abzuschcheiden, den Rückstand in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufnimmt, zur Austreibung der salpetrigen Säure kocht,

und die siedende Lösung mit Chlorbarium versetzt. Der schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; 100 Gewichtstheile desselben enthalten 13,72 Gewichtstheile Schwefel. Auf den ober-schlesischen Zinkhütten wird die fortschreitende Röstung in der Art controlirt, dass man auf einer Blechschale etwas Kaliumchlorat zum Schmelzen bringt und auf die Schmelze etwas des zu prüfenden Röstgutes aufstreut; wenn hierbei kein Aufleuchten oder Verbrennen von einzelnen Körnchen oder nur hie und da ein solches stattfindet, so ist die Zinkblende hinlänglich abgeröstet.

Beleuchtungs - Industrien.

Steinkohlengas.

Von

Dr. Böckmann.

Eine eigentliche regelrechte analytische Controle ist nur in grösseren Gasfabriken (Berlin, Köln, Frankfurt a./M., Bremen, Breslau, Dessau, Leipzig, Karlsruhe, München u. s. w.) eingeführt. Die übrigen Fabriken begnügen sich damit, einige der allerwichtigsten Prüfungen, wie des Rohgases und Stadtgases auf Ammoniak und Kohlensäure, der Reinigungsmasse auf freien Schwefel, des Ammoniakwassers auf Grade und Ammoniakgehalt, des Strassengases auf völlige Abwesenheit von Schwefelwasserstoff und auf seine Maximal- und Minimalleuchtkraft, der Temperaturen des Gases in den Condensationsapparaten, der Feuchtigkeit, Asche und des Koksrückstandes der Gaskohlen, des Zuges der Gasfeuerungen u. s. w. von Werkmeistern oder angelernten Gehülfen mehr oder weniger vollständig ausführen zu lassen¹⁾. Es wird desshalb der studirte Chemiker nicht allzuhäufig in die Lage kommen, eine Analytikerstelle in einer Gasfabrik anzunehmen und können wir uns im Folgenden auf das Nothwendigste beschränken.

Die Untersuchungen in Gasfabriken zerfallen in die Controle der **Destillation der Steinkohlen** (Steinkohlen und Generatorgasfeuerung),

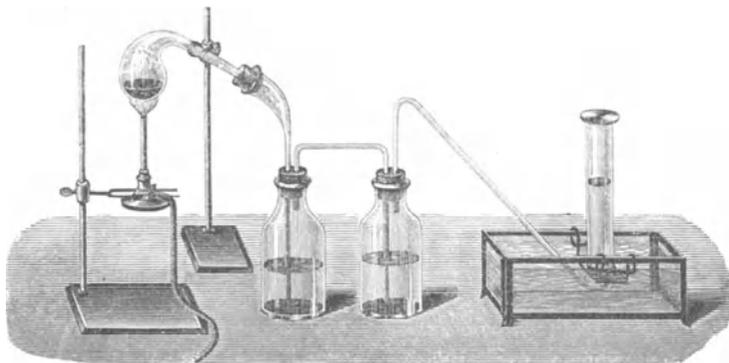
¹⁾ Die relativ noch wenigen deutschen Gasfabriken, welche sich wissenschaftlich gebildete Chemiker zur chemischen Controle des Betriebes halten, haben dies sicherlich nicht zu beklagen. Wir begegnen unter diesen Gasfabriks-Chemikern Namen von bestem Klang. Gerade jetzt, wo das Steinkohlengas in seiner dreifachen Anwendung als Leucht-, Heiz- und Kraftgas einem verschärften Concurrenzkampfe mit der Elektrizität und anderen billigeren Gasen und trotz dem jedenfalls entschieden erhöhtem Consum entgegenseht, wo also „rationellster Betrieb und billigste Production“ die Losung sein müssen, gewinnt die Einführung einer wirklich sorgfältigen, in Händen von Chemikern ruhenden chemischen Betriebscontrole wesentlich erhöhte Bedeutung!

der **Betriebsproducte** (Rohgas und Reinigungsmasse) und des **fertigen Gases** (Strassengases). Hierzu kommt noch die Untersuchung der gebildeten **Nebenproducte** (Gaswasser und Gaskoks).

I. Die Destillation der Steinkohlen. 1. Die Steinkohlen. Ihre sorgfältige Probenahme und Untersuchung (ebenso wie die des Koks) ist unter „Brennmaterialien“ ausführlich beschrieben. Man zieht die **Mattkohlen** (siehe im genannten Abschnitt), welche reicher an disponiblem Wasserstoff sind, den **Glanzkohlen** vor. Am wichtigsten ist die Bestimmung des Schwefels, welche nach der Methode von Eschka (S. 762) ausgeführt wird.

Die Bestimmung der Gasgiebigkeit der Kohlen kann zuweilen bei der vergleichenden Prüfung zweier oder mehrerer frischbezogener Kohlsorten, deren Qualität man also noch nicht im Grossen Gelegenheit

Fig. 100.



hatte zu erproben, Dienste leisten. Man bringt nach Balling¹⁾ 5 g Steinkohlen in eine Retorte (Fig. 100) und verbindet dieselbe mit zwei Waschflaschen; in der einen befindet sich Kalk- oder Barytwasser, in der anderen eine Lösung von Bleiacetat. Aus der zweiten Waschflasche wird das gereinigte Gas unter Quecksilber in einen graduirten Cylinder geführt und das Volumen des Gases an der Eintheilung abgelesen. Man erhitzt mit einer Gas- oder Weingeistlampe möglichst rasch.

Richtiger ist es, bei diesem Versuche einige Kilogramme Steinkohle in einer Thon- oder Eisenretorte zu vergasen, um die Verhältnisse möglichst dem Grossbetriebe anzupassen. Man misst dann das entwickelte Gas, wägt den Koksrückstand in der Retorte und bestimmt die Leuchtkraft und chemische Zusammensetzung des erhaltenen Gases. Diese Versuche en miniature über das Gasrendement geben zwar ebenso wenig wie die fractionirte Destillation des Gastheeres en miniature (Bd. II, S. 10) direct auf

¹⁾ Probirkunde, Braunschweig 1879, 141.

den Grossbetrieb übertragbare Zahlen, dienen aber recht gut zum Vergleiche verschiedener Kohlensorten.

Sainte-Claire Deville¹⁾ theilt alle zur Gasbereitung verwendbaren Kohlen der verschiedensten Abstammung je nach ihrem Sauerstoffgehalte in fünf Gruppen ein:

I.	Typus von	5,0—6,5	Proc. Sauerstoff	
II.	- -	6,5—7,5	- -	
III.	- -	7,5—9,0	- -	
IV.	- -	9,0—11,0	- -	
V.	- -	11,0—13,0	- -	

Nach ihm steht das allmähliche Verschwinden des Sauerstoffgehaltes der Kohlen im innigsten Zusammenhange mit ihrem Alter. Während der Sauerstoffgehalt von 5,5 auf 12 Proc. wächst, zeigen nach seinen Analysen folgende Posten folgende Zunahme:

Flüchtige Bestandtheile der Kohle	von	26	bis	40	Proc.
Specifisches Gewicht des Gases	-	0,35	-	0,49	-
Kohlensäure	- -	1,40	-	3,13	-
Kohlenoxyd	- -	6,50	-	12,00	-
Sumpfgas	- -	34	-	37	-
schwere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe	-	2,50	-	4,8	-
Theer	-	3,9	-	5,6	-
Gaswasser	-	4,5	-	10,0	-

Eine Abnahme zeigten:

Wasserstoff	von	55	bis	42	Proc.
Koksvolumen	-	2	-	1,6	hl.
Temperatur, erhalten durch Verbrennung der Koks in den Retortenöfen	-	1330	-	1220 ⁰	

Unabhängig von dem Sauerstoffgehalte sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Schwefel- und Aschengehalt der Kohlen.

Die Kohlen von Typus III sind die besten Gaskohlen. Sie liefern reichliches und gutes Gas und Koks von guter Qualität. Die Kohlen von Typus I und II geben viel Koks, dagegen ein schlechtes Gas. Typus IV und V geben ein Gas von oft sehr grosser Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechte Koks.

Es seien hier schliesslich noch die Gasausbeuten aus verschiedenen Kohlen nach Muck²⁾ angegeben:

¹⁾ J. Gasbel. 1889, 690 nach J. des usines à gaz 1889.

²⁾ „Steinkohlen-Chemie“, 2. Aufl., S. 53.

1000 Kilogramm liefern:	Leuchtgas (Cubikmeter)	
Oberschlesische Kohlen	282—290	
Heinitz-Kohlen (Saarbrücken)	266—272	
Westfälische Gaskohlen	278—283	
Zwickauer Kohlen	247—252	
Kronacher und Stockheimer Kohlen	227	
Deister Kohlen	198	
Newcastle } Pelton main	283—312	
		Leverson Wallsend
		Newcastle
Cannel } Wigam	241—330	
		Lesmahagow
		Boghead
	269—409	
	274—326	

Als gute Gaskohle bekannt ist die englische Kännelkohle, welche man auch bei uns schlechtes Gas liefernden Steinkohlen zur Aufbesserung beimischt.

2. Die Generatoröfen¹⁾. Ueber die Begriffe „Generatorgas“, „Wassergas“, „Mischgas“ und über die chemische Zusammensetzung derselben siehe unter „technischer Gasanalyse“²⁾ (S. 798). Die Analyse von Generatorgas findet sich ebendasselbst (S. 808), sowie in dem vorliegenden Abschnitt (V, 3) besprochen.

Zum Gange der Generatoröfen sei Folgendes bemerkt. Der Generator ist möglichst dicht an den Ofen gebaut, damit möglichst wenig Wärme der Generatorgase verloren gehe (vgl. S. 798). Gleichzeitig aber lässt man zur Schonung von Generator und Rost die vorgewärmte Primärluft über unter den Generatoren befindliche Wasserbehälter streichen, wodurch etwas Wassergas gebildet und das Generatorgas etwas abgekühlt wird (vgl. S. 798). Besonders bekannt sind die Münchener Generatoröfen von Schilling und Bunte, in welchen beispielsweise 9 in 3 über einander befindlichen Reihen befindliche Chamotte-Retorten durch die Generatorgase zu beginnender Weissglut (1200—1400⁰) erhitzt werden. Die zur Verbrennung des Generatorgases dienende Secundärluft wird vorgewärmt durch die abziehenden Verbrennungsgase. Die jetzt allgemein gebräuchliche Generatorgasfeuerung spart im Vergleiche zur alten Rostfeuerung bedeutend an

¹⁾ Vgl. Bunte's Abhandlung über die Untersuchung der Generatoröfen und die Berechnung des Nutzeffectes der Generatorfeuerung in J. Gasbel. 1878, 62, sowie Schilling's „chemische Controle in den Münchener Gasanstalten“ in J. Gasbel. 1888, 481.

²⁾ Weitere Analysen dieser Gase finden sich im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“.

Brennmaterial¹⁾, erzeugt grössere Hitze und demzufolge grössere Gasausbeute, aber allerdings schlechteren, dickeren Theer (Theerverstopfungen im Betriebe!). Bei der regelrechten Betriebscontrole der Generatoröfen hat man zu beachten:

a) die Schieberstellung,

b) den Zug. Zur Messung desselben empfehlen sich besonders die mit Petroleum gefüllten Lux'schen einschenklichen Druckmesser (vgl. J. Gasbel. 1890, 217 und 1891, 288), welche im 3. Bande der „Untersuchungsmethoden“ eingehender beschrieben sind;

c) die Temperatur. Man bestimmt dieselbe im Verbrennungsraume zwischen den Retorten und beim Austritt aus dem Ofen. Man kann zu ihrer Ermittlung die Schmelzpunkte der Prinsep'schen Goldplatinlegirungen²⁾ beobachten oder nach Schilling³⁾ das Siemens'sche Wasserypometer⁴⁾ benutzen, wobei jedoch immer das Gewicht des Eisenklotzes, sowie die Veränderung der specifischen Wärme des Eisens bei höherer Temperatur mit in Rechnung gezogen werden muss;

d) den Wasserverbrauch (unter dem Roste des Generators — siehe S. 928);

e) den Brennmaterialverbrauch. Will man denselben genau feststellen, was der Natur der Sache nach nur durch periodische, nicht tägliche Versuche festgestellt werden kann, so müssen letztere nach Schilling (l. c.) mit einer Kohlen- resp. Kokssorte ausgeführt werden und haben sich die genauen Wägungen fortlaufend auf die Dauer von mindestens zweimal 24 Stunden zu erstrecken. Die Retorten werden bereits vor dem Versuche ausschliesslich mit der Versuchskohle (in München Saarkohle) gefüllt und der Generator wird nur mit den hieraus gewonnenen Koks beschickt. Ausserdem wird ein Quantum Versuchskohlen abgewogen bereit gehalten, welches während der Versuchszeit zur Beschickung der Retorten dient. Ausser diesen Wägungen werden auch die an den Versuchstagen anfallenden Aschenrückstände und die darin noch enthaltenen Koks (siehe S. 759) eigens gewogen. Aus den über diese Wägungen gemachten Aufschreibungen, sowie aus den Analysen von Generatorgas und Rauchgas ergibt sich ein Bild, resp. ein Urtheil über den Gang und Betrieb des Ofens. Das Ergebniss wird von dem Chemiker möglichst kurz und übersichtlich eingetragen;

¹⁾ Man rechnet bei Gasfeuerung ca. 15 kg Koks, bei Rostfeuerung aber oft über das Doppelte auf 100 kg zu vergasende Kohlen.

²⁾ Siehe im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ die Tabelle der Schmelzpunkte der Prinsep'schen Legirungen und die Anleitung zu Temperaturermittlungen mit denselben.

³⁾ J. Gasbel. 1888, 481.

⁴⁾ Dasselbe ist im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.

f. die Rauchgase der Gasfeuerung untersucht man, wie S. 792, 804 und S. 775 angegeben, auf Temperatur, Kohlensäure etc. und Wärmeverlust.

II. **Rohgas.** Dasselbe wird auf Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Theer und Cyan geprüft.

Die weitaus wichtigste und häufigste Bestimmung ist die des Ammoniaks. Das im Rohgase befindliche Ammoniak wird theils von den Condensatoren, theils von den Scrubbern und der Reinigungsmasse abgetrennt. Die Condensatoren scheiden (mit der Temperatur) sehr wechselnde Mengen Ammoniak ab. Je nach dem grösseren oder geringeren Ammoniakgehalt des die Condensatoren verlassenden Rohgases muss deshalb das Waschen in den Scrubbern regulirt werden. Bei guter Leitung des Betriebes kann das Rohgas schon vor der Reinigung vollständig ammoniakfrei gemacht werden.

1. Die Ammoniakbestimmung erfolgt maassanalytisch, indem man das Rohgas — je nach dem Orte der Probenahme und dem zu erwartenden Gehalte an Ammoniak — $\frac{1}{1}$ -, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{20}$ -Normalschwefelsäure unter Benutzung von Rosolsäure, Methylorange oder Fluoresceïn als Indicator, passiren lässt. Rosolsäure (vgl. S. 132) wendet man nach Drehschmidt¹⁾ meistens beim Gebrauche von $\frac{1}{10}$ - oder $\frac{1}{20}$ -Normalschwefelsäure an. Sie ist im Gegensatze zu Methylorange (S. 120) und Fluoresceïn (S. 142) nicht ganz unempfindlich gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Fluoresceïn eignet sich am besten für stark theerhaltige Flüssigkeit. Der Farbenumschlag lässt sich bei Anwendung desselben am besten erkennen, wenn man die schwach gefärbte Lösung auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers stellt. Methylorange lässt sich nur bei schwach mit Theer verunreinigten Flüssigkeiten verwenden, ist aber dann empfindlicher als Fluoresceïn. Ist die Flüssigkeit nach beendeter Absorption so stark mit Theer verunreinigt, dass ein directes Zurücktitriren unmöglich ist, so füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf und titirt einen aliquoten Theil des Filtrates.

Die Menge der anzuwendenden titrirten Schwefelsäure beträgt nach Drehschmidt²⁾ hinter der Vorlage und den Condensatoren 30 bis 50 ccm Normalschwefelsäure, vor den Scrubbern 30 bis 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsäure, hinter den Scrubbern und Vorreinigern 20 bis 30 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure. Die Menge der Säure ist im Allgemeinen so zu bemessen, dass noch 5 bis 10 ccm Säure nach Absorption des Ammoniaks ungesättigt bleiben. Das zur Untersuchung zu verwendende Gasvolumen beträgt 25 bis 40 Liter. Es empfiehlt sich nach Drehschmidt (l. c.), die Apparate nicht zu weit entfernt von der Stelle anzubringen, wo das Gas entnommen wird, da in langen Leitungen Condensation von Dämpfen und daher Verringerung des

¹⁾ Muspratt's „Technische Chemie“, 4. Aufl., 3. Bd. 1891, 1150.

²⁾ Ibidem S. 1152.

Ammoniakgehaltes stattfinden kann; namentlich sind längere Eisenrohrleitungen zu vermeiden. Will man die Wirksamkeit eines Apparates bestimmen, so ist es anzurathen, die Untersuchungen vor und hinter diesem Apparate gleichzeitig auszuführen, weil die Zusammensetzung des Gases zu den verschiedenen Zeiten Veränderungen unterworfen ist.

Als Absorptionsgefäße für das Ammoniak wählt man am einfachsten zwei Woulff'sche Flaschen von passender Grösse, welchen — in der Richtung des Gasmessers — eine zur Absorption des Schwefelwasserstoffes mit Bleiacetatlösung beschickte Waschflasche und hierauf ein zum Zurückhalten des Theeres mit loser Watte gefülltes U-Rohr¹⁾ folgt. Das auf diese Weise von allen Verunreinigungen befreite Gas gelangt in einem Experimentirgasmesser²⁾ zur Messung. Das Absaugen des (meist unter geringerem als atmosphärischem Druck stehenden) Gases hinter dem Gasmesser besorgt eine Wasserluftpumpe oder ein Aspirator. Durch den Mikrometerhahn am Ausgange des Gasmessers soll man nach Drehschmidt (l. c.) die Geschwindigkeit des Gasstromes so regeln, dass etwa 20 bis 30 Liter Gas in der Stunde die Absorptionsapparate passiren. Sehr häufig wendet man Gasmesser mit selbstthätiger Absperrvorrichtung an, die so eingestellt werden, dass beispielsweise nach einem Durchgange von 20 oder 30 Litern die Absperrung eintritt³⁾.

Zur besseren Vergleichung der bei den verschiedenen Betriebsapparaten gefundenen Zahlen berechnet man den Ammoniakgehalt in Grammen auf gereinigtes Gas („Strassengas“) und auf 100 cbm desselben. Hat man bei der Untersuchung l Liter Gas und n ccm titrirte Schwefelsäure gebraucht, so beträgt der Gehalt an Ammoniak in 100 cbm Gas bei Anwendung von

$$\text{Normalschwefelsäure } \frac{n \cdot 1700}{1} \text{ g NH}_3$$

$$\text{Halbnormalschwefelsäure } \frac{n \cdot 850}{1} \text{ g NH}_3$$

$$\text{Zehntelnormalschwefelsäure } \frac{n \cdot 170}{1} \text{ g NH}_3$$

$$\text{Zwanzigstelnormalschwefelsäure } \frac{n \cdot 85}{1} \text{ g NH}_3.$$

1) Statt dieser Waschflasche mit Bleiacetatlösung und dem U-Rohr mit Watte kann man auch die beide Absorptionsmittel in sich vereinigende Tieftrunk'sche Gaswaschflasche anwenden, welche im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben und abgebildet ist.

2) Der in Gasfabriken häufig hierzu benutzte Gasmesser von S. Elster in Berlin ist im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.

3) Solche Apparate sind zu beziehen von S. Elster in Berlin. Vergl. 3. Bd. dieses Werkes.

Um die für den regelrechten Betrieb sehr wichtige Thätigkeit der Scrubber bequem zu controliren, hat Tieftrunk¹⁾ ein einfaches Verfahren angegeben. Er beschickt eine 15 cm hohe und 2 cm weite Absorptionsflasche mit 4 ccm mit Rosolsäure schwach gefärbter $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser. Mittelst eines Aspirators lässt man nun etwa innerhalb 1 Stunde 20 Liter Gas das Absorptionsgefäß passiren oder besser noch wendet man einen Gasmesser mit selbstthätiger Absperrvorrichtung²⁾ an, die die Absperrung nach dem Passiren von 20 Litern Gas prompt eintreten lässt. Ist alsdann die Schwefelsäure im Absorptionscylinder rosenroth gefärbt, so sind in 100 cbm Gas mehr als 34 g Ammoniak vorhanden³⁾. Ist die Säure aber noch nicht gefärbt worden, so wiederholt man das Durchleiten von 20 Litern Gas. Bei jetzt eintretender Rothfärbung sind zwischen 17 und 34 g Ammoniak im Rohgase vorhanden.

Auf dem Principe dieses Verfahrens fussend, wendet Knublauch⁴⁾ folgenden sehr praktischen Apparat⁵⁾ an, mit welchem man statt obiger allgemeiner Grenzzahlen ganz bestimmte Zahlen erhält, und zwar giebt eine am Wasserstandsgläse des Aspirators angebrachte Theilung direct die entsprechenden Gramme Ammoniak pro 100 cbm an. Man hat also weiter nichts zu thun, als den augenblicklichen Wasserstand des Aspirators bei eintretender Rothfärbung der Absorptionsflüssigkeit sich zu merken, um auch gleichzeitig den entsprechenden Gehalt des Rohgases an Ammoniak in Grammen pro 100 cbm direct ablesen zu können.

Knublauch wendet die Absorptionssäure in zwei verschiedenen Concentrationen an. Die stärkere, vor den Condensatoren und Scrubbern gebrauchte, mit S bezeichnete wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm Normalschwefelsäure auf 4250 ccm. Bezeichnet V die Anzahl Liter des bei der betreffenden Untersuchung durchgesaugten Gases, so ergibt sich der Ammoniakgehalt pro 100 cbm Rohgas aus der Formel

$$\frac{1000}{V} = g \text{ NH}_3.$$

Die zweite schwächere, mit R (Reinigung) bezeichnete Säure, welche nach den Scrubbern gebraucht wird, wird aus der stärkeren Säure durch hundertfache Verdünnung hergestellt. Man hat alsdann

$$\frac{10}{V} = g \text{ NH}_3.$$

1) J. Gasbel. 1878, 298.

2) Siehe im 3. Bd. dieses Werkes.

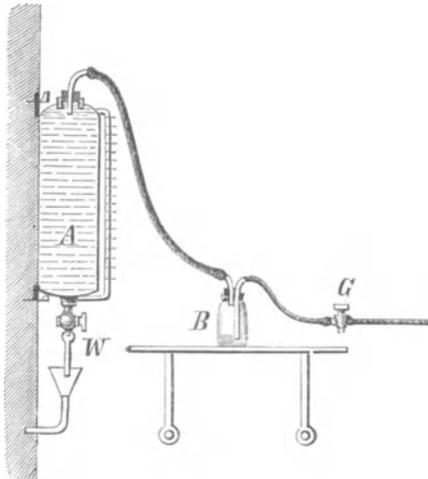
3) Werden 4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure durch 20 Liter Rohgas neutralisirt, so sind in letzterem 0,0068 g, also in 100 Cubikmetern $0,0068 \times 5000 = 34$ g Ammoniak.

4) J. Gasbel. 1881, 153.

5) E. Leybold's Nachfolger in Köln liefert diesen Apparat, bestehend aus 2 Aspiratoren verschiedener Größe, 2 Absorptionsgefäßen, 2 Messkölbchen von 25 ccm, 2 verschiedenen Schwefelsäuren und Rosolsäurelösung für 50 Mark.

Fig. 101 zeigt den Knublauch'schen Apparat¹⁾. Um mit demselben eine Untersuchung des Rohgases (vor den Scrubbern) zu machen, schaltet man *B* aus, verbindet die Schläuche mittelst eines Stückes Glasrohr, öffnet *G* und *W* und saugt so das in der Leitung stehende Gas fort. Währenddessen giebt man in *B* 25 ccm der dem Apparat beigegebenen Säure *S* (Scrubber) und färbt dieselbe mit Rosolsäurelösung stark gelb. Nachdem der Aspirator von Neuem, jetzt bis zum Nullpunkte, gefüllt ist, wird *B* eingeschaltet. Man öffnet zuerst *G*, dann *W* und saugt das Gas durch die Schwefelsäure (zweckmässig etwa 1 Liter in 3 Minuten). Ist die Endreaction (das plötzliche Rothwerden der Flüssigkeit) eingetreten, so schliesst man rasch *W*, dann *G* und liest den Ammoniakgehalt ab. War das

Fig. 101.



Wasser beispielsweise bis zur Marke 200 abgeflossen, so beträgt der Ammoniakgehalt 200 g pro 100 000 Liter.

Falls sehr viel Ammoniak vorhanden sein sollte (mehr als 300 g), so wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 50 ccm Säure. Das Resultat wird dann mit 2 multiplicirt. Auch verfährt man stets so, wenn der Gehalt ein hoher, aber noch an dem Apparat abzulesender ist, da bei Anwendung von mehr Gas die Beobachtungsfehler geringer werden. Man habe z. B. bei 25 ccm Säure 250 am Aspirator gefunden und wünscht das Resultat genauer, so verwendet man zum zweiten Versuch 50 ccm Säure. Ergiebt dieser 120, so ist der Gehalt 240 g.

¹⁾ Die beiden Aspiratoren hängt man ein für alle Mal in der Fabrik auf und zwar den grösseren vor den Scrubbern und den kleineren vor der Reinigung. Ebenso bringt man Wasser-Zu- und -Abfluss an, so dass man jederzeit rasch eine Bestimmung machen kann.

Liegt der Gehalt unter 50 (was vor den Scrubbern kaum jemals vorkommen wird), so kann man sich damit begnügen, dieses zu wissen. Will man aber ein genaueres Resultat, so legt man nur 10 ccm der Säure vor und multiplicirt die am Aspirator abgelesene Zahl mit $\frac{10}{25}$.

Will man den (relativ sehr hohen) Gehalt des Rohgases vor den Condensatoren feststellen, so legt man stets 50 ccm der Säure S vor und multiplicirt die gefundene Zahl mit 2.

Zur Bestimmung des Gehaltes des Rohgases vor der Reinigung verwendet man 25 ccm der ebenfalls dem Apparat beigegebenen Säure R (Reinigung) und gebraucht den kleineren Aspirator¹⁾. Ist mehr Ammoniak als 20 g vor der Reinigung vorhanden, was bei mangelhafter Condensation und Waschen meist der Fall sein wird, so verfährt man so, wie schon oben angegeben, d. h. man legt z. B. 50 ccm der Säure R vor. Liest man 15 am Aspirator ab, so ist der Gehalt pro 100 000 Liter $15 \times 2 = 30$ g Ammoniak.

Auf weniger als 1 g NH_3 ¹⁾ ist der Apparat nicht eingerichtet, um denselben nicht unnöthig zu vergrössern. Man kann sich aber dadurch helfen, dass man, falls die Endreaction bei 1 g nicht eingetreten ist, von Neuem füllt und das Gas abermals durchsaugt. Gebraucht man zwischen 1—2 Füllungen, so liegt der Gehalt zwischen 1 und $\frac{1}{2}$ g, bei 2—3 Füllungen zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ g u. s. w. Oder man legt nur 10 ccm Säure R vor und multiplicirt das Resultat mit $\frac{2}{5}$.

Ueber Ammoniakbestimmungen im Rohgase hat auch Leybold²⁾ nähere Mittheilungen gemacht.

2. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. a) Gewichtsanalytisch. Man leitet das Rohgas durch zwei Waschflaschen, welche eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in verdünntem Ammoniak enthalten (letzteres wegen Chlor- und Cyangehalt des Rohgases!). Der Gasstrom ist so zu reguliren, dass in der zweiten Flasche nur sehr wenig Schwefelsilber ausgeschieden wird. Sehr theerreiches Gas leitet man vorher durch ein mit loser Watte gefülltes Rohr. Das aus den Waschflaschen tretende Gas wird zur Absorption des (die Zählerwerke angreifenden) Ammoniaks durch eine Flasche mit verdünnter Säure und alsdann in den Gaszähler mittelst einer hinter diesem angebrachten Saugvorrichtung geführt.

Der aus Schwefelsilber und wenig Acetylsilber bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und alsdann auf dem Filter vorsichtig und unter Bedeckung des Trichters mit verdünnter Salzsäure zur Zersetzung

¹⁾ In der Kölner Gasfabrik wird nach Knublauch im Rohgase vor der Reinigung fast stets unter $\frac{1}{2}$ g gefunden — eine Zahl, die jetzt (10 Jahre nach Knublauch's Publication) sehr wahrscheinlich noch eine weitere Reduction erfahren haben dürfte.

²⁾ J. Gasbel. 1890, 302.

des Acetylsilbers in Chlorsilber und entweichendes Acetylen behandelt. Man wäscht hierauf mit Wasser, dann (zur Entfernung des Chlorsilbers) mit verdünntem Ammoniak und schliesslich wieder mit Wasser. Der resultirende Niederschlag von reinem Schwefelsilber wird in einem Rose'schen Tiegel zuerst für sich an der Luft und dann im Wasserstoffströme geglüht. Die gefundene Gewichtsmenge metallisches Silber, mit 0,1578 multiplicirt, giebt die entsprechende Menge Schwefelwasserstoff (in Raumtheilen gerechnet entspricht 1 g Ag 103,6 ccm H₂S).

b) Gasvolumetrisch nach Leybold¹⁾. Man misst in der zuvor mit Wasser²⁾ gefüllten Bunte'schen Gasbürette (S. 51) 100 ccm Rohgas ab und saugt das Sperrwasser von 0 bis 10 ccm unter Null (von uns nach Leybold's Vorschlag mit „+ 10 ccm“ ausgedrückt) aus. Nunmehr wird Jodlösung in kleinen Portionen eingelassen und geschüttelt; anfangs scheidet sich Schwefel als weisses Pulver aus, zuletzt färbt sich die Lösung von überschüssigem Jod deutlich gelb. Nunmehr misst man ab, wieviel Cubikcentimeter Gas absorhirt und durch Jodlösung ersetzt worden sind, abzüglich des zu 0,25 ccm rechnenden Inhaltes des Hahnstückes³⁾ und multiplicirt diese Zahl mit dem Coëfficienten für Cubikcentimeter Schwefelwasserstoff auf 1 ccm Jodlösung. Letztere Lösung ist entweder $\frac{1}{100}$ Jodlösung, d. h. 1,27 g Jod in Jodkalium gelöst und auf 1 Liter verdünnt, so dass 1 ccm davon 0,110 ccm Schwefelwasserstoff entspricht, oder sie enthält 1,134 g Jod im Liter, es entspricht dann 1 ccm davon 0,1 ccm Schwefelwasserstoff. Nöthigenfalls kann man auch $\frac{1}{200}$ oder $\frac{1}{400}$ Jodlösung verwenden.

Beispiel: 100 ccm Leuchtgas, nach den Scrubbern genommen, verbrauchte 6,8 ccm $\frac{1}{100}$ Jodlösung. Hiervon abzuziehen Inhalt des Hahnstückes (s. o.): $6,8 - 0,25 = 6,55$ ccm; $6,55 \times 0,11 = 0,72$ Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff.

Leybold⁴⁾ theilt verschiedene Schwefelwasserstoffbestimmungen von Rohgas nach den Scrubbern mit. Die gefundenen Gehalte bewegen sich zwischen 0,8 und 2,0 Vol.-Proc.⁵⁾.

¹⁾ Dingl. 1888, 270; J. Gasbel. 1890, 280.

²⁾ Nach Leybold (J. Gasbel. 1890, 241) ist die Probenahme des Gases, falls man an der betr. Stelle keinen oder geringen Druck hat, wie z. B. in der Vorlage und den Kühlern der Gasfabriken, welche mit Exhaustor arbeiten, stets mit der wassergefüllten Bürette vorzunehmen.

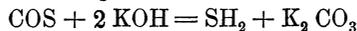
³⁾ Der Nullpunkt ist bei der Bunte'schen Bürette genau 100 ccm vom oberen Ende des Messrohres abwärts, nicht etwa vom oberen Hahn an, gesetzt. (Vgl. Leybold, J. Gasbel. 1890, 239.)

⁴⁾ J. Gasbel. 1890, 280.

⁵⁾ Ebendasselbst führt Leybold auch verschiedene, von 0,31 bis 0,42 Vol.-Proc. variirende, von ihm ausgeführte Bestimmungen des Schwefelwasserstoffgehaltes von Wassergas aus dem Strong'schen Ofen eines westfälischen Hüttenwerkes an.

Man könnte auch den Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases derart bestimmen, dass man das Rohgas durch einen Absorptionscyliner streichen lässt, welcher ein gewisses Volumen einer der oben erwähnten verdünnten Jodlösungen, etwas Stärkelösung und eine Lösung von Natriumbicarbonat¹⁾ enthält. Man saugt wie beim Reich'schen Verfahren (S. 240) das Rohgas bis zur Entfärbung der Flüssigkeit durch oder — was für den Beobachtenden jedenfalls bequemer ist — man wendet einen Ueberschuss von Jodlösung an, leitet ein ganz bestimmtes Volumen Rohgas (z. B. mittelst selbstabsperrender Saugvorrichtung — siehe S. 932) durch die Absorptionsflüssigkeit und titirt den Jodüberschuss mit unterschwefligsaurem oder arsenigsaurem Natron zurück.

Es sei hier daran erinnert, dass im Rohgase ausser Schwefelwasserstoff von Schwefelverbindungen noch Schwefelkohlenstoff, Schwefelcyanwasserstoff, Mercaptan, Thiophen und Kohlenoxysulfid vorkommen. Zur Bestimmung des letzteren, welches sowohl in wässriger Lösung als auch in Gasform in Berührung mit feuchter Luft beständig genug ist, um nach mehreren Tagen noch mit Sicherheit ermittelt werden zu können, ermittelt York Schwartz²⁾ zunächst den Schwefelwasserstoffgehalt, wie oben angegeben, in der neutralen Lösung mit titrirter Jodlösung und macht alsdann die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch:



Nach einigen Minuten säuert man an und bestimmt nun den dem Kohlenoxysulfid entsprechenden Schwefelwasserstoff mit der Jodlösung.

3. Kohlensäure. Man reinigt das Gas durch eine in Waschflaschen vorgelegte, schwach essigsaure Lösung von Bleiacetat von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und bestimmt die Kohlensäure in der Bunte'schen Bürette (S. 51), in dem Winkler'schen Apparate (S. 77) oder in dem hierzu eigens construirten Rüdorff'schen Apparate³⁾. Sehr bequem und rasch erfolgt die Bestimmung im eben genannten Winkler'schen Apparate, während der Rüdorff'sche die genaueren Resultate giebt. Eine dreihalsige Flasche *g* trägt vermitteltst eingeschliffener durchbohrter Stöpsel in der Mitte die in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte Hahnbürette *P*, an der einen Seite das Manometer *M* mit dem Dreiweghahn *t* und an der anderen Seite oben den Hahn *s* mit rechtwinkelig gebogenem Glasrohr und unten ein fast bis zum

¹⁾ Um die Reaction quantitativ und vollkommen scharf nach der Gleichung $\text{H}_2\text{S} + 2\text{J} = 2\text{HJ} + \text{S}$ zu bekommen, ist dreierlei nöthig: 1. Anwendung sehr verdünnter Lösungen; 2. Abhaltung des directen Sonnenlichtes; 3. Zusatz von kalt gesättigtem Natriumbicarbonat. Letzterer Zusatz macht nach Winkler die Reaction erst zu einer scharfen.

²⁾ Chem. Z. 1888, 1018.

³⁾ J. Gasbel. 1865, No. 8; Dingl. 178, 448; „Anleitung zur Untersuchung der Industriegase“ von Winkler, 2. Bd., S. 116.

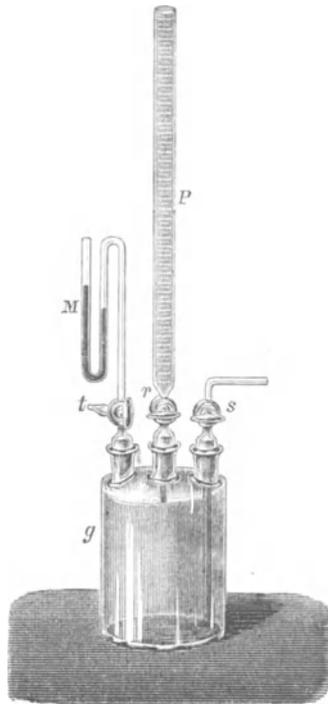
Boden der Flasche reichendes Glasrohr. Vermittelt des Dreiweghahnes *t* kann das Gefäß *g* sowohl mit der äusseren Luft als auch mit dem Manometer und letzteres mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt werden. Das Manometer ist mit einer leicht beweglichen Flüssigkeit, Wasser oder Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,300, gefüllt. Der Inhalt der Flasche beträgt ungefähr 1 l und wird durch Auswägen mit Wasser von bekannter Temperatur bestimmt. Um den Einfluss von Temperaturschwankungen zu vermeiden, kann man die Flasche *g* noch in ein Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur stellen.

Man leitet nun durch den Apparat Gas bis zum vollständigen Verdrängen der Luft, wozu ungefähr das sechsfache Volumen genügt. Das Gas muss vorher zwei Waschflaschen mit einer schwach essigsauen Lösung von Bleiacetat passiren, um von Schwefelwasserstoff und Ammoniak befreit zu werden. Man schliesst dann zuerst den Ableitungshahn *t* und hierauf den Zuleitungshahn *s*. Nach 3 Minuten hat das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und man stellt durch momentanes Oeffnen des Hahnes *s* in dem Gefässe den Druck der Atmosphäre her, was nach entsprechender Stellung des Hahnes *t* durch den gleich hohen Flüssigkeitsstand im Manometer angezeigt wird.

Lässt man nun vorsichtig tropfenweise aus der Bürette Kalilauge von 1,205 specifischem Gewicht einfließen, so zeigt das Manometer zuerst Ueberdruck an, welcher sich jedoch bald in Folge der Absorption in Unterdruck verwandelt. Man fährt mit dem Einlassen von Kalilauge so lange fort, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist und nach einigem Warten nicht mehr gestört wird. In der Flasche ist die absorbirte Kohlensäure durch ein gleiches, an der Bürette direct ablesbares Volumen Kalilauge ersetzt worden, woraus dann der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure leicht berechnet werden kann.

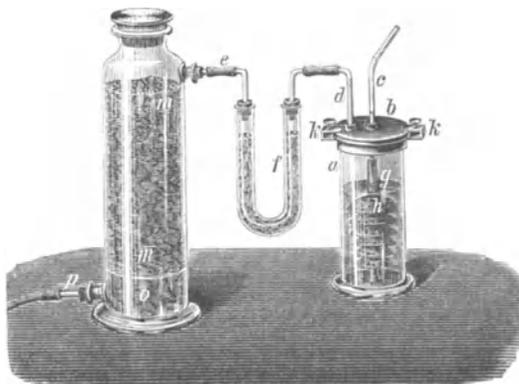
4. Bestimmung des Theers. Um auf das Vorhandensein desselben qualitativ zu prüfen, hält man ein weisses Blatt Papier (etwa in 2 cm Entfernung) vor das ausströmende Gas. Das baldige Entstehen eines braunen oder schwarzen Fleckes zeigt das Vorhandensein von Theer an.

Fig. 102.



Zur quantitativen Bestimmung dient der Apparat von Tieftrunk¹⁾. Der Glaszylinder *a* Fig. 103 hat eine Messingfassung, mit welcher der aufgeschliffene und mit etwas Talg befettete Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt mittelst eines Gummischlauches das fast bis zum Boden des Gefäßes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken aus Messingblech, welche in einer Entfernung von 5 mm mit mehreren Reihen von 1,5 mm weiten Löchern versehen sind. Beim Gebrauche wird das Gefäß *a* soweit mit Alkohol von 30 bis 35° Tralles gefüllt, dass die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Löcher wird der Theer mechanisch zurückgehalten; die letzten Reste desselben werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. Die darauf folgende tubulirte Flasche

Fig. 103.



enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrirpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff aufnimmt. Vor dem Gebrauche muss man 10 Minuten lang Gas durch die Flasche strömen lassen, um die Oberflächenanziehung der Masse zu erschöpfen. Von *p* führt ein Gummischlauch zu einem Gaszähler und einer dahinter befindlichen Wasserstrahlpumpe.

Der Apparat wird direct an der Entnahmestelle des Gases angebracht oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben mittelst eines vorher gewogenen, nach dem Apparate zu geeigneten Glasrohres verbunden. Dieses Rohr muss dann nach dem Versuche natürlich wieder gewogen werden. Je nach dem Orte der Entnahme ist die Geschwindigkeit und das Quantum des Gases verschieden zu wählen. Vor den Condensatoren wendet

¹⁾ Winkler, „Anleitung zur Untersuchung der Industriegase“, 2. Bd., S. 51.

man 250 l Glas an mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 l pro Stunde, vor und nach den Scrubbern 500 l mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 l.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 38° Tralles die Glocken soweit wie möglich von dem anhaftenden Theer und fügt denselben zu dem im Gefäss befindlichen hinzu. Man lässt 12 Stunden absitzen und filtrirt dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhilfenahme der Luftpumpe. Letztere wird abgestellt, wenn man den Theer auf's Filter bringt. Die alkoholische Flüssigkeit lässt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarirte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsiccator und wägt dann.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt sein sollte, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat lässt man in eine tarirte Glasschale tropfen und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge. Das Gewicht des zurückbleibenden Theeres wird ohne Berücksichtigung der geringen Menge mitverflüchtigter Dämpfe zu dem vorher gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Theer haften geblieben ist, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates.

Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Resultate werden zweckmässig in Kilogramm pro 1000 cbm Gas angegeben.

5. Cyan. Dasselbe kann, abgesehen von Schwefelcyanwasserstoff, Cyanmethyl und Cyanammonium, als Cyan oder als Cyanwasserstoff im Rohgase vorhanden sein. Da nur letzterer bei der Absorption durch Alkalilösung ausschliesslich Cyanmetall, ersteres auch Cyanat nach der Gleichung



bildet und für dieses keine trennende Bestimmungsmethode bekannt ist, so kann man Cyan und Cyanwasserstoff überhaupt nur gemeinsam bestimmen. Nach Knublauch¹⁾ verwandelt cyanhaltiges Gas beim Durchleiten durch Alkalilösung, welche Eisenoxydulhydrat suspendirt enthält, seinen ganzen Cyangehalt in Ferrocyanverbindung, selbst wenn gleichzeitig grössere Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vorhanden sind und sämtliches Alkali in Carbonat oder Sulfid verwandelt ist.

Zur Bestimmung des Cyans im Rohgase eignet sich am besten die Methode von Leybold²⁾. Man bereitet sich eine Natronlauge 1:3 und

¹⁾ D. R. P. 41930; J. Gasbel. 1888, 374 u. 472.

²⁾ J. Gasbel. 1890, No. 23. Vgl. auch die neue Methode von Drehschmidt (J. Gasbel. 1892, 268).

gibt in drei Woulff'sche Flaschen (von etwa 250 ccm Inhalt) je 20 ccm dieser Natronlauge. Ferner werden im 50 ccm-Cylinder 30 ccm Eisenvitriollösung 1 : 10 mit 20 ccm Natronlauge 1 : 3 ausgefällt und wird die Mischung nach dem Umschütteln in den Flaschen derart vertheilt, dass in die erste etwa 25 ccm, in die zweite 15 ccm, in die dritte 10 ccm kommen. In das Fabrikationsrohr, aus welchem die Probe entnommen werden soll, wird ein Glasrohr mittelst Kautschukstopfens eingesteckt, welches etwa bis zur Mitte des Rohres reicht; die Woulff'schen Flaschen werden auf das Rohr gestellt, an das Proberohr anstossend. An den Reinigungskästen wird die Probe einfach an den Probirhahnen angestellt. In 1· bis 1½ Stunden leitet man 100 l Gas durch die drei Flaschen und misst das Quantum mittelst der Gasuhr, welche aber durch eine vorgelegte Flasche mit Hanf oder Watte vor Theer geschützt werden muss. Wo kein oder nur geringer Druck herrscht, lässt man die Probe durch einen Aspirator oder Körting-Sauger ansaugen.

Nach dem Durchleiten des Gases wird der Inhalt der drei Flaschen in einen Kolben zusammengeworfen, die Flaschen werden gut ausgespült und alle Waschwasser in den Kolben gebracht. Hier wird die Lösung etwa ¼ Stunde gekocht, aber nicht länger, um Rhodanbildung zu vermeiden. Man filtrirt nach dem Absitzen und Erkalten vom Schwefeleisen etc. in einen 500 ccm-Messkolben ab und wäscht aus, bis einige Tropfen Filtrat nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr ergeben. Es wird aufgefüllt und bei Bestimmungen vor dem ersten Reiniger 100 ccm, nach demselben 200 ccm herausgenommen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und Eisenchloridlösung 1 : 10 im Ueberschuss zugesetzt.

Nach dem Absitzen muss die überstehende Flüssigkeit gelb sein. Man filtrirt das Blau durch ein Faltenfilter ab und wäscht wenig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gelb ist. Niederschlag sammt Filter bringt man in ein Bechergläschen und giebt etwas Wasser und wenig Natronlauge zu. Das Blau zersetzt sich rasch, man rührt mit einem Glasstäbchen um, verdünnt und filtrirt ab, zuerst unter Decantiren. Mit heissem Wasser wird das Filter nachgewaschen, bis das Filtrat kein Ferrocyan mehr enthält; es ist dies sehr rasch geschehen.

Das Filtrat dampft man unter dem gut ziehenden Abzuge in der Platinschale auf etwa 30 ccm ab und setzt Schwefelsäure 1 : 10 bis zu stark saurer Reaction hinzu. Nun wird auf dem Sandbad völlig abgedampft, bis Schwefelsäure entweicht, zuletzt über offener Flamme verdampft und geglüht. Den Rückstand nimmt man mit 100 ccm Schwefelsäure 1 : 10 auf und wäscht mit 50 ccm Wasser nach. Sollte etwas Eisenoxyd in der Schale haften, so löst man dasselbe in einigen Tropfen Salzsäure, giebt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und dampft ab, bis letztere beginnt, zu entweichen; der Rest wird in Wasser gelöst und zum Uebrigen gegeben.

Man hat schliesslich in einem 250 ccm-Kolben 150 bis 160 ccm Flüssigkeit; in dieselbe giebt man 1 ccm Kupfervitriollösung 1 : 10 und 10 g chemisch reines Zink. Der Kolben wird auf einem kochenden Wasserbade 3 bis 4 Stunden erhitzt und ist nach dieser Zeit die Reduction des Eisenoxydsulfats zu Oxydul sicher vor sich gegangen. Ein herausgenommener Tropfen darf auf Porzellan mit Rhodankalium keine rothe Farbe mehr geben. Man filtrirt nach dem Abkühlen im kalten Wasser durch ein Filter oder durch Glaswolle ab, wäscht aus und verdünnt auf ungefähr 400 ccm im Becherglas. Die schliessliche Titration geschieht mit Chamäleon. Dessen Concentration und Stellung des Titers vgl. J. Gasbel. — 1888, S. 155 und dieses Werk und dieser Band S. 161¹⁾.

III. Die Reinigungsmasse. A. *Allgemeines*. Wir müssen hier nothwendiger Weise zum besseren Verständniss der gesammten analytischen Betriebscontrole der Gasfabriken einige Worte über den ganzen Reinigungsprocess (einschliesslich der reinigenden Thätigkeit von Vorlage, Condensatoren und Scrubber) sagen.

Auf den ersten Blick ist es zu verwundern, dass die Reinigung des Rohgases in den genannten drei Apparaten nicht eine grössere ist und dass daher den mit Raseneisenerz oder sonst einer geeigneten Masse (siehe weiter unten) beschickten Reinigern noch die Hauptarbeit aufgebürdet bleibt. So wird beispielsweise nach Leybold²⁾ von dem Cyangehalt des Gases in Procenten abgeschrieben :

in der Vorlage	3,76 Proc.
nach der Kühlung	1,62 -
nach dem Scrubber	45,09 -
nach dem 1. Reiniger	18,20 -
nach dem 2. Reiniger	8,16 -
nach dem 3. Reiniger	7,67 -
im Behältergas	15,50 -
	100,00

Merkwürdiger Weise bleibt selbst im Scrubberwasser neben viel kohlen-saurem Ammoniak und Schwefelammonium wenig Cyanammonium (und ebenfalls wenig Rhodan- und Ferrocyanammonium). Es bleibt vielmehr der grösste Theil des Cyans in der Eisenreinigung hängen, während noch eine geringe Menge in das Behältergas gelangt, zum Theil auch im Uhrwasser und Behälterwasser verbleibt.

¹⁾ Leybold hat mit dieser Methode der Cyanbestimmung sehr werthvolle, auf dieser Seite näher besprochene Versuche über den Gehalt des Rohgases an Cyan in den verschiedenen Stadien der Fabrikation angestellt.

²⁾ J. Gasbel. 1890, 239; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch 13, 185.

Diese scheinbar auffallende Thatsache der relativ geringen Absorptionsfähigkeit der den Reinigern vorausgehenden Apparate erklärt sich aber sofort, wenn man erwägt, dass die in diesen Apparaten bereits condensirten und absorbirten verunreinigenden Bestandtheile des Leuchtgases (man denke an Cyanammonium, Schwefelammonium etc.) wieder theils durch die Kohlensäure des Rohgases unter Zersetzung (Rückbildung von Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff) ausgetrieben, theils durch für ihre dauernde Absorption zu grosse Wärme der Apparate von Neuem verflüchtigt werden (wie beispielsweise das schon bei 36° flüchtige Cyanammonium in der heissen Vorlage).

Der Stickstoffgehalt der Kohlen wechselt etwa zwischen 1 bis 1½ Proc.; der Gehalt der daraus gewonnenen Gaskoks beträgt rund zwischen 1,2 und 1,4 Proc., und man kann nach Leybold (l. c.) die Menge des bei der Leuchtgasfabrikation flüchtig werdenden Stickstoffes zu 20 bis 43 Proc. des Gesamtstickstoffes veranschlagen. Von diesem flüchtigen Stickstoff geht etwa die Hälfte gasförmig in's Leuchtgas, ein geringer Theil bleibt im Theer, ein anderer destillirt als Ammoniak über, nur eine kleine Menge wird in Cyan¹⁾ umgebildet. Ist dessen Menge auch procentmässig nur gering, so summirt es sich in grossen Betrieben doch bedeutend, und es empfiehlt sich schon desshalb zur Gewinnung, weil Stickstoff im Cyan viel werthvoller ist, als im Ammoniak; 1 kg im Blutlaugensalz ist werth etwa 6 Mark, im Ammonsulfat dagegen nur 0,90 Mark. — Es werden nach Leybold in Deutschland und Oesterreich zusammen jährlich etwa 30 000 Ctr. gelbes Blutlaugensalz hergestellt; im Auslande noch etwa 20 000 Ctr.; ausserdem werden enorme Quantitäten Berlinerblau direct aus Rohlaugen von alten Reinigungsmassen ausgefällt. Cyankalium wird jährlich zu etwa 80 bis 100 t aus Blutlaugensalz fabricirt.

Das bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entwickelte Ammoniak²⁾ reicht bei Weitem nicht hin, um die sauren Bestandtheile des Rohgases (Kohlensäure, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff etc.) zu neu-

¹⁾ Die Bildung des Cyans bei der Kohlendestillation erklärt sich Pendrié (J. Gasbel. 1888, 1006 aus J. de l'éclairage au gaz) durch folgende Formeln:

1. $C_2 + 4 NH_3 = 2 CN(NH_4) + 2 H_2.$
2. $3 C_2 + 8 NH_3 = 4 CN(NH_4) + 2 CH_4.$
3. $CO + 2 NH_3 = CN(NH_4) + H_2 O.$
4. $CS_2 + 2 NH_3 = CN(NH_4) + H_2 S.$

²⁾ Nach Versuchen von C. Schilling (Inauguraldissertation 1887, München; referirt von Leybold, Dingl. 265, 218) zeigte sich die Ammoniakproduction sehr verschieden und betrug zwischen 0,094 und 0,284 kg auf 100 kg Kohle. Im Allgemeinen steigt und fällt dieselbe mit dem Gesamt-Stickstoff der Kohle. Von 100 Th. Stickstoff werden im günstigsten Falle 20 Proc., im Mittel nur 14 Proc. als Ammoniak gewonnen.

tralisiren, und es beruht auf dieser Thatsache gerade die sehr aussichts- volle und rationelle Claus'sche Reinigung¹⁾, welche in Belfast im Grossbetriebe mit sehr gutem Erfolge eingeführt ist und auf folgenden Grundzügen beruht. Das vor dem Eintritt in die Scrubber durch einen Livesey'schen oder anderen Wascher von Theer befreite Gas zieht in continuirlichem Strome durch die fünf Scrubber und verlässt den letzten frei von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Am oberen Ende des zweiten Scrubbers tritt ein continuirlicher Strom von Ammoniak- gas ein, mischt sich dort mit dem Rohgase und strömt mit demselben zusammen in den nächsten Scrubber. Oben auf den fünften Scrubber (also der Richtung des Rohgases entgegen) wird statt Wasser eine Flüssig- keit gepumpt, welche als Rückstand der Destillation von Ammoniakflüssig- keit aus den Ammoniakregenerationsapparaten verbleibt. Die Flüssigkeit wird durch Pumpen vom Boden des fünften auf den vierten Scrubber ge- pumpt u. s. w., bis sie am Boden des letzten Scrubbers anlangt. Auf dem Wege durch die Scrubber nimmt die Waschflüssigkeit die Verbindungspro- ducte des Ammoniaks mit der Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff aus dem Rohgase auf und bildet mit diesen das Gaswasser. Im ersten Scrubber absorbirt sie fast alle Kohlensäure, im zweiten deren letzte Spuren und den grössten Theil des Schwefelwasserstoffes, im dritten die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff und enthält zugleich viel freies Ammoniak, aus dem fünften zieht das Gas frei von Ammoniak ab. Wie aus dem er- haltenen Gaswasser der Schwefelwasserstoff und aus diesem der Schwefel abgeschieden, die Cyanverbindungen und das kohlen- saure Ammoniak ge- wonnen und das freie Ammoniak durch Destillation regenerirt wird, ist eingehend in Joly's citirter Abhandlung beschrieben.

Im Anschlusse an die Ammoniakreinigung sei hier ein nicht minder wichtiger Process, die continuirliche Reinigung mit Hülfe von Sauerstoff²⁾ erwähnt. Der Process basirt auf dem von L. Brin und A. Brin in Paris angegebenen Verfahren³⁾ zur Gewinnung von comprimirtem Sauerstoff. Trockene Luft wird über aus salpetersaurem Baryt her- gestellten schwammigen, absolut reinen und wasserfreien Baryt, welcher in einer Anzahl auf 500—600° erhitzter und in einem gemeinschaftlichen Ofen liegender Retorten vertheilt ist, zur Absorption des Sauerstoffes gesaugt.

¹⁾ Claus, D.R.P. 23763 u. 39277; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **6**, 184 u. **9**, 226; Joly in J. Gasbel. **1887**, 1033; Biedermann's Jahrbuch **10**, 215; Hunt, Journ. of Gaslighting **1891**, 1004; Chem. Z. Rep. **1892**, 23.

²⁾ Valon and Brin's Oxygen Company Limited zu Westminster (D.R.P. 45439); Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **11**, 202; The Gas World **1888**, 693; Vortrag von Hunt, Jour. of Gaslighting **1891**, 1004 durch Chem. Z. Rep. **1892**, 23.

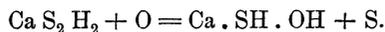
³⁾ D.R.P. 34405; Biedermann's Jahrbuch **8**, 101; D.R.P. 46730; Bieder- mann's Jahrbuch **11**, 119; Chem. Z. **1889**, 468.

Der freie Stickstoff wird durch die Pumpen entfernt. Ist der Baryt mit Sauerstoff gesättigt, so werden die Retorten auf 800° erwärmt, worauf man den freiwerdenden Sauerstoff mit Hülfe des Vacuums nach einem Behälter absaugt.

Der Sauerstoff tritt hinter dem Auslass des Exhaustors ein aus einem kleinen Gasbehälter, welcher aus einem Stahlcylinder mit comprimiertem Sauerstoff gespeist wird. Der Zusatz beträgt (bei einem Gehalte von ca. 1400 g SH₂ in 100 cbm Gas, entsprechend 0,9 Vol.-Proc. SH₂) etwa 0,60 Vol.-Proc.

Mit Hülfe dieser bedeutungsvollen neuen Reinigungsmethode werden unter Beseitigung der Eisenoxydreiniger aus dem Leuchtgase der Schwefelwasserstoff bezw. andere geschwefelte Verbindungen und die Kohlensäure gleichzeitig durch Kalk¹⁾ entfernt. Wendet man bei der Sauerstoffreinigung aber Eisenoxydreiniger an, so wird die Gasreinigungsmasse fortwährend „in situ“ regenerirt und es genügen auf 100 g im Rohgase enthaltenen Schwefelwasserstoff 44 l Sauerstoff, um das gebildete Schwefel-eisen zu oxydiren, also etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ mehr, als der Rechnung entspricht.

Bei Anwendung von Kalk ergaben die Versuche dasselbe Verhältniss des Sauerstoffes zum Schwefelwasserstoff wie bei Eisenoxyd als das vortheilhafteste. Hierbei wird der Schwefelwasserstoff durch den Kalk absorbiert, aber nicht wie bei der gewöhnlichen Kalkreinigung durch die Kohlensäure wieder verdrängt und vorwärts getrieben, sondern die zuerst gebildete Verbindung Ca S₂ H₂ wird durch den Sauerstoff unter Abscheidung von Schwefel oxydirt:



Die hierbei entstehende Calciumverbindung vermag von Neuem Schwefel aufzunehmen. Die gebrauchte Reinigungsmasse besteht aus Schwefel und kohlen-saurem Kalk, also aus unschädlichen Substanzen gegenüber der sonstigen ausgebrauchten Kalkmasse. Der gebildete Schwefel kann durch

¹⁾ Bekanntlich wird in England meistens nur mit Kalk (seltener mit Kalk und Eisenoxyd in getrennten Kästen) gereinigt, wobei man unter Verzicht auf Ferrocyangewinnung aus der stark rhodanhaltigen gebrauchten Reinigungsmasse in letzterer nur den Schwefel in gewinnbarer Form (seine Gewinnung ist aber momentan in England nicht rentabel) erhält. Die Gasreinigung mit Zufuhr von Sauerstoff bietet nun für die Anwendung von Kalk verschiedene Vortheile, gegenüber der Eisenoxyd-Reinigung. Nicht nur wird durch den Sauerstoff die Belästigung durch den ausgebrauchten, intensiv und übel riechenden Kalk vermieden, sondern die Wirkung des Sauerstoffes ist bei Anwendung von Kalk auch entschieden grösser als bei Eisenoxyd, ebenso steht die Verwendung von Kalk in Bezug auf günstige Druckverhältnisse in den Reinigern (nicht mehr als ca. 500 mm Druck, wovon höchstens $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ durch die Reiniger verursacht) über dem Eisenoxyd.

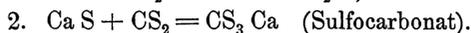
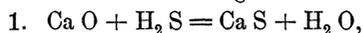
Erhitzen der ausgebrauchten Reinigungsmasse und Sammeln in Kühlräumen leicht gewonnen werden. Die Kosten der Sauerstoffreinigung hängen vom Schwefelgehalte des Rohgases beim Eintritt in die Reiniger und von den Herstellungskosten des Sauerstoffes ab. 100 cbm Sauerstoff sollen unter Anrechnung von Abnutzung, Reparatur und Verzinsung der Apparate auf M. 17,6 zu stehen kommen.

Der vor Einführung der Sauerstoffreinigung übliche Luftzusatz zum Gase bewirkte eine Verringerung der Leuchtkraft im Mittel um 0,5 Proc. auf das Procent Luft; bei 0,75 Proc. Luftzusatz betrug diese Zahl 1,4 Proc., 4,80 Proc. Luft dagegen 0,4 Proc. Es sank also bei höherem Luftgehalte der Einfluss derselben.

Gleichzeitig sei hier erwähnt, dass man den die Leuchtkraft vermindern den Einfluss der Kohlensäure (ausgedrückt in Procenten der Gesamt-Leuchtkraft des Gases) zu 6—11 Proc. auf das Procent Kohlensäure berechnet hat, welcher Verlust aber durch Wahl geeigneter Brenner fast auf die Hälfte reducirt werden kann.

Die Rhodanbildung tritt bei der Gasreinigungsmasse immer da in den Vordergrund, wo alkalische Substanzen mit ihr vorwaltend in Berührung kommen. Desshalb enthalten die englischen Kalkreiniger vorwaltende Mengen von Rhodan calcium, deshalb nimmt die Rhodanbildung auch bei unserer Eisenoxydreinigung entschieden zu, sowie die Scrubber nicht richtig functioniren, also sowie mehr Ammoniak mit der Reinigungsmasse in Berührung kommt. Desshalb hat auch die sonst sehr gute und am Rhein fast ausschliesslich zur Verwendung gelangende Lux'sche Masse in Folge ihres kleinen Alkaligehaltes den Nachtheil, dass sie die Rhodanbildung auf Kosten der Doppelverbindungen von Ferrocyan Eisen und Ferrocyan ammonium, welche den eigentlich werthvollen Bestandtheil der gebrauchten Reinigungsmassen ausmachen (siehe unten), befördert.

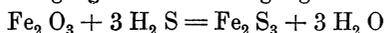
Die Gasreinigung ist noch keineswegs auf einer idealen Höhe angelangt und entschieden verbesserungsfähig. Man kann durchschnittlich annehmen, dass das Rohgas am Eingange in die Reinigerkästen 800—1800 g SH₂ in 100 cbm (entsprechend rund 0,5—1,2 Vol.-Proc.), sowie noch 40—110 g SC₂ (und sonstige Schwefelverbindungen), der unabsorbirt die Reiniger passirt, enthält. Man könnte nun diesen Schwefelkohlenstoff, der beim Brennen des Gases die in hygienischer wie in technischer Richtung (für manche empfindliche Farben u. dgl.) nicht unbedenkliche schwefelige Säure giebt, dadurch absorbiren, dass man beispielsweise etwas Kalkhydrat in die Reiniger brächte. Es würden dann folgende zwei Reactionen vor sich gehen:



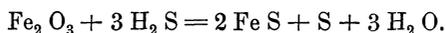
Gleichzeitig würde durch den Kalk auch der Gehalt an Kohlensäure bedeutend vermindert, also die Leuchtkraft des Gases entsprechend erhöht.

Die in Deutschland vorwaltende Reinigung mit Raseneisenerz erfolgt in der Weise, dass letzteres fein gemahlen mit dem gleichen Volumen Sägespäne¹⁾ gut vermischt auf in 3 Etagen übereinander stehende Holzhürden vertheilt wird. Das Ganze befindet sich in eisernen Kästen, von welchen beispielsweise drei zu einem System vereinigt sind.

Der chemische Vorgang bei der Reinigung ist:



und ausserdem auch:



Wenn die Reinigungsmasse mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, so wird der betreffende Reiniger ausgeschaltet und die Masse durch Ausbreiten an der Luft und Anfeuchten regenerirt:



Diese Regeneration lässt sich etwa 20mal wiederholen, wobei natürlich mit jedem Male der Gehalt an freiem Schwefel wächst. So erhält man schliesslich eine ausgebrauchte Masse mit 30—50 Proc. Schwefel²⁾ neben viel in Wasser unlöslichen Ferrocyanverbindungen (siehe unten), das werthvolle Ausgangsmaterial für die Darstellung von Berliner Blau und Ferrocyankalium. Ausserdem ist vorhanden Rhodanammonium, Schwefelammonium, Schwefeleisen, etwas regenerirtes Eisenoxydhydrat, Rhodan-eisen, Theersubstanzen, schwefelsaures Ammoniak, hygroskopisches Wasser (letzteres bis gegen 30 Proc.) etc.

Am Rhein und in Norddeutschland existiren zahlreiche Fabriken, welche die gebrauchte Reinigungsmasse (unter theilweisem Bezug aus Belgien, Frankreich und der Schweiz) verarbeiten (vgl. die auf S. 942 mitgetheilten Productionszahlen für Blutlaugensalz und Cyankalium). Die Missstände bei der Verarbeitung der gebrauchten Reinigungsmassen ergeben sich einmal aus ihrer je nach Art und physikalischer Beschaffenheit des Reinigungsmateriales und nach mehr oder weniger rationeller Leitung des ganzen Betriebes ausserordentlich wechselnden Zusammensetzung³⁾, sodann aus der relativen Schwierigkeit, Massen mit solch stark schwankender Zusammensetzung die werthvollen Bestandtheile möglichst quanti-

1) Oder statt dessen Torf, Spreu, Gerberlohe, Reishülsen u. dgl.

2) Bei der Deicke'schen Masse steigt der Schwefelgehalt bis zu 65 Proc. Vgl. auch die Abhandlung von E. Schilling jun. „Ueber Gasreinigungsmassen und ihre Maximalaufnahmefähigkeit an Schwefel“ (J. Gasbel. 1890, 322; Biedermann's Jahrb. 13, 184).

3) Nach Esop (Z. angew. Ch. 1889, 305) variirt der Gehalt an HCNS zwischen $\frac{3}{4}$ und bis über 4 Proc., an NH_3 zwischen $\frac{1}{4}$ bis über 3 Proc. und an Ferrocyanverbindungen, ausgedrückt als $\text{K}_4 \text{FeCy}_6 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ zwischen 3 und 9 Proc. (Näheres über die Zusammensetzung frischer und gebrauchter Reinigungsmassen siehe im 3. Bd. der „Chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden“.)

tativ und in möglichst concentrirter Flüssigkeit zu entziehen und endlich aus den unangenehmen Veränderungen, welche gebrauchte Reinigungsmasse beim Lagern erleidet. Nicht jede gebrauchte Masse kann sofort verarbeitet werden, sondern oft erst nach längerem Lagern, wodurch sie leider ihre Zusammensetzung bedeutend verändert. Es ist daher nach Esop¹⁾ in Wahl der Lagerräume, sowie in der Höhe der lagernden Schicht grösste Vorsicht geboten, da sehr leicht Erwärmung der Gasreinigungsmasse eintritt und diese bei ihrem bedeutenden Gehalt an freiem Schwefel der Verbrennungsfahr ausgesetzt ist. Dabei oxydirt sich ein Theil des Schwefels, das Sulfoeyan wird zersetzt, wobei das Ammoniak mit dem oxydirten Schwefel schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak bildet. Ein Theil des Sulfoeyans geht in Ferrocyan über und derartige „verbrannte“ Gasmassen²⁾ enthalten dann gegen ihre ursprünglichen Bestandtheile viel Ferrocyan und Ammoniumsulfat.

Zur Verarbeitung der gebrauchten Massen auf Rhodan- und Ferrocyanverbindungen laugt man dieselben nach Esop in Shank'schen Kästen oder in mit Rührwerk versehenen geeigneten grossen Gefässen zunächst durch Wasser behufs Gewinnung der löslichen Sulfoeyanate in möglichst concentrirter Lösung aus. Das Auslaugen der in Wasser unlöslichen Ferrocyan-eisenammonium-Doppelverbindungen (siehe unten) erfolgt dann nach Zusatz von Kalk und Natriumsulfat. Durch den Aetzkalk soll ein Theil des Ammoniaks frei werden, Calciumsulfat und Aetznatron entstehen, welch letzteres auf die Ferrocyan-Doppelverbindungen lösend wirkt. Man kann auch die Sulfoeyanate und Ferrocyanate zugleich auflösen, wobei man alsdann die Kalkmenge so zu bemessen hat, dass auch das Rhodanammonium zersetzt wird. Die Lauge wird alsdann durch fractionirte Fällung auf Berliner Blau und Rhodansalze verarbeitet.

Sehr beachtenswerthe Beiträge zur Kenntniss der Gasreinigungsmasse hat Bunte³⁾ geliefert. Geht man von den beiden Körpern $(\text{NH}_4)^{12}(\text{FeCy}_6)^3$ und $\text{Fe}^4(\text{FeCy}_6)^3$ aus, so sind theoretisch folgende Doppelverbindungen möglich:

1. $(\text{NH}_4)^3\text{Fe}^3(\text{FeCy}_6)^3$; 2. $(\text{NH}_4)^6\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)^3$ und
3. $(\text{NH}_4)^9\text{Fe}(\text{FeCy}_6)^3$.

Darin verhält sich die Menge des Ammoniaks zu der des Cyans wie
 1. 17 : 156; 2. 34 : 156; 3. 51 : 156,
 oder der Ammoniakgehalt der einzelnen Verbindungen beträgt:

1. 5,94 Proc.; 2. 11,91 Proc.; 3. 17,91 Proc.

Ammoniumferrocyanid ist im wässerigen Auszug höchstens in Spuren

1) Z. angew. Ch. 1889, 305.

2) Analysen sind mitgetheilt im 3. Bd. der „Chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden“.

3) J. Gasbel. 1888, 542; Biedermann's tech.-chem. Jahrb. 11, 204.

nachweisbar, dagegen ist Eisenferrocyanid in manchen Massen vorhanden. Der Ammoniakgehalt wechselt je nach der Grösse der Condensation und wird sich je nach dem Gehalte daran die Verbindung 3, 2, 1 oder sogar Berliner Blau bilden. Am häufigsten wurde von Bunte das Verhältniss 17 Ammoniak : 156 Cyan gefunden; oft war die Ammoniakmenge noch geringer, was auf die gleichzeitige Anwesenheit von Berliner Blau hinweist. Eine Trennung der drei Verbindungen ist bis jetzt nicht gelungen.

Im 3. Bande dieses Werkes finden sich nähere Angaben der Literatur und chemischen Zusammensetzung der gebräuchlichsten frischen und ausgenutzten Reinigungsmassen, so dass wir uns hier begnügen auf die übrigen Massen ausser Raseneisenerz, Kalk und der nur noch historisches Interesse bietenden Laming'schen Masse (mit überschüssigem Kalk versetzter Eisenvitriol) hinzuweisen. Es sind dies die namentlich in der Rheingegend verwendete Lux'sche Masse, ferner die Deicke'sche Masse, die Masse von Mattoni, die in München eingeführte, nur für grössere Betriebe geeignete Superphosphat-Reinigung¹⁾, sowie endlich verschiedene andere, im 3. Bande erwähnte neuere Reinigungsmassen.

Wir wenden uns nach diesem allgemeinen, aber für die richtige Erfassung der analytischen Controle der Gasreinigung unbedingt nothwendigen Ueberblick zur Untersuchung der Reinigungsmassen selbst, wobei wir annehmen, dass es sich um Raseneisenerz, dem in Deutschland weitaus am häufigsten gebrauchten Absorptionsmaterial, handle. Die für anderes Reinigungsmaterial sich ergebenden Abweichungen für die Analyse der frischen Masse wird jeder tüchtige Analytiker unter Zugrundelegung der im 3. Bande sich findenden Angaben über die chemische Zusammensetzung dieser Massen, resp. fussend auf einer eigenen qualitativen Analyse derselben, selbst bestimmen können.

B. Die Analyse der frischen Masse, d. h. der Mischung des Raseneisenerzes mit den Sägespänen oder sonstigem Auflockerungsmaterial wird, falls man die Mischung im eigenen Betriebe selbst herstellt, nicht vorgenommen. Man analysirt vielmehr nur das zu dieser frischen Masse verwendete Raseneisenerz. Die Mischung des letzteren mit dem Auflockerungsmaterial aber unterzieht man nach Knublauch²⁾ einer praktischen, mehrere Tage

¹⁾ Ueber diese von Bolton und Wanklyn herrührende Reinigung, welche das Ammoniak bis auf die letzten Spuren aus dem Gase unter Wegfall jeder Scrubberrieselung entfernt, hat Ries (J. Gasbel. 1887, 1061) und über ihre analytische Controle E. Schilling (ibidem 1888, 481) Mittheilung gemacht. Das durchschnittlich zweimal in den Apparaten zur Verwendung gelangende Superphosphat wird als bis zu 7—8 Proc. Stickstoff angereichertes Ammoniak-Superphosphat wieder an die chemische Fabrik zurückgesandt, von welcher das Superphosphat bezogen wurde.

²⁾ J. Gasbel. 1882, 806.

dauernden Reinigungsprobe en miniature, indem man sowohl die auf ihre Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff und Cyan zu prüfende Masse (resp. eine Mischung von 1 kg Eisenerz mit 100 g Sägemehl) als auch eine in ihrer Wirkung genau bekannte zum Vergleiche dienende typische Reinigungsmasse in einem besonderen Versuchsapparate¹⁾ mehrere Tage lang unter wiederholter Regeneration der beiden Massen mit vor den Reinigern entnommenem Rohgase behandelt und schliesslich nach vollendeter Sättigung ihren freien Schwefel (nach S. 953) bestimmt, dessen Menge ein vergleichbares Maass des relativen Wirkungswerthes beider Massen abgibt.

Das Raseneisenerz wird sich um so besser zur Reinigung eignen, je poröser und gehaltreicher an Eisenoxyd es ist. Einen Rückschluss auf die Porosität gestattet

a) die Bestimmung des cubischen Gewichtes nach dem Principe, wie solches bei der Analyse der Soda (S. 386) angegeben wurde.

b) Die Feuchtigkeit. 200 g Raseneisenerz werden in einer Porzellanschale auf einer 0,1 g noch scharf anzeigenden Wage (vgl. S. 11), besser aber auf der S. 185 beschriebenen Wage (welcher, wenn mit Gehäuse versehen, eine Empfindlichkeit von 0,05 g erhalten bleibt) abgewogen und im Dampftrockenschrank 4 Stunden getrocknet.

Die erhaltene und gewogene trockene Masse bildet nun das Ausgangsmaterial für die übrigen Bestimmungen. Man zerreibt zu diesem Zweck die ganze Menge rasch in einem geräumigen Porzellanmörser, siebt durch ein Sieb auf einen Bogen glattes, trockenes Packpapier, zerreibt den Siebrückstand von Neuem, bis alles durch das Sieb gegangen ist. Von der rasch durchgemischten gepulverten Masse nimmt man eine gute kleinere Durchschnittsprobe, die man nun im Achatmörser feiner pulvert.

c) Hydratwasser und organische Substanz. Etwa 2 g des erhaltenen feinen Pulvers werden zunächst schwach im bedeckten Platintiegel bei hin und her bewegter Flamme, später stärker im schief liegenden Tiegel erhitzt. Den Inhalt des erkalteten Tiegels befeuchtet man mit Ammoniumnitratlösung, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den bedeckten Tiegel zuerst sehr schwach, später stärker. Nach dem Wägen wird die ganze Procedur mit Ammoniumnitratlösung wiederholt, bis Gewichtskonstanz festgestellt ist. War im Eisenerze Calciumcarbonat vorhanden, so muss man den gebildeten Aetzkalk durch (auf die eben beschriebene Operation folgendes) schliessliches Befeuchten mit Ammoniumcarbonatlösung, Verdampfen und schwaches Erhitzen wieder in Calciumcarbonat zurückverwandeln. Da das im Raseneisenerz vorhandene Eisenoxydul sich beim Glühen und nachfolgenden Behandeln mit Ammonium-

¹⁾ Beschrieben im 3. Bd. dieses Werkes.

nitrat in Eisenoxyd verwandelt, so hat man die sub e) gefundenen Procente Eisenoxydul mit 0,1111 zu multipliciren und das erhaltene Product dem direct gefundenen Glühverluste hinzuzuaddiren.

Will man annähernd die organische Substanz wissen — was insofern einen gewissen Werth hat, als sehr lockere, d. h. also zur Reinigung gut geeignete Raseneisenerze gewöhnlich auch viel organische Substanz enthalten —, so mache man unter Berücksichtigung des auf S. 664 bei „Kalkstein“ Gesagten eine Kohlenstoffbestimmung, wobei man selbstverständlich den Kohlenstoff etwa vorhandenen Calciumcarbonates durch eine besondere Kohlensäurebestimmung in Abrechnung zu bringen hat.

d) *Gesammteisen.* 2,5000 g des nach oben im Achatmörser feingepulverten Erzes werden zunächst zur Zerstörung des grössten Theiles der organischen Substanz im Platintiegel gelinde geglüht, alsdann in einer Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen, dicken Brei verrührt und mit Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des Eisens erwärmt. (Nöthigenfalls vollzieht man die Lösung, falls sie Schwierigkeit bietet, in einem Kochfläschchen mittelst rauchender Salzsäure unter mässigem Erwärmen.) Nach Zusatz von etwas chloresaurem Kali dampft man auf dem Wasserbade zur vollkommenen Trockne, löst den erkalteten, mit Salzsäure befeuchteten Rückstand (Behandlung genau wie bei „Kalkstein“ S. 656 angegeben) unter Zusatz von warmem Wasser und filtrirt in einen 250 ccm-Kolben. 100 ccm (= 1 g ursprünglicher Substanz) werden mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter, reiner Schwefelsäure (1:4) gelöst, die Lösung mit Zink reducirt und nach starkem Verdünnen mit Wasser mit einer etwa 1 proc. Chamäleonlösung titirt¹⁾.

e) *Eisenoxyd, resp. Eisenoxydul.* Ebenfalls 2,5 g Raseneisenerz werden mit wenig Wasser in einem 250 ccm-Kolben zu einem dünnen Brei verrührt, durch den man bis zur völligen Austreibung aller Luft Kohlensäure leitet. Alsdann fügt man, ohne das Einleiten der Kohlensäure zu unterbrechen, concentrirte (event. rauchende) Salzsäure hinzu, erwärmt $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bis zur völligen Lösung, lässt im Kohlensäurestrom erkalten, füllt zur Marke auf und titirt 100 ccm von der abgeklärten Flüssigkeit mit Zinnchlorür oder mit Chamäleon.

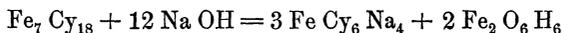
C. Die gebrauchte Reinigungsmasse. a) Die Cyanbestimmung. Wir besprechen von den äusserst zahlreichen für diesen Zweck angegebenen Methoden, von welchen die bekannteren weiter unten mit Quellenangaben citirt sind, eingehender das Verfahren von Moldenhauer und Leybold

¹⁾ Wegen Vermeidung der directen Titration einer salzsauren Eisenoxydul-lösung unter Zusatz von Mangansulfat siehe S. 663.

und das Knublauch'sche Verfahren. Ersteres halten wir für die einfachste und beste aller hierher gehörigen Methoden, letzteres wird augenblicklich am häufigsten in Gasfabriken angewendet, erfordert aber grössere Erfahrung und Aufmerksamkeit.

α) Nach Moldenhauer und Leybold¹⁾ bringt man 50 g der zerkleinerten Reinigungsmasse in einen Literkolben und fügt 100 ccm einer Flüssigkeit hinzu, welche 10 Proc. Natronhydrat und 2 Proc. Soda gelöst enthält. (Bei Massen, welche nicht über 3—4 Proc. Blau enthalten, genügt 6 Proc. Natronhydrat nebst 2 Proc. Soda in Lösung.) Nach 4—5 stündigem Stehen auf einem warmen Sandbade wird mit destillirtem Wasser auf 1030 ccm aufgefüllt (30 ccm ist das Durchschnittsvolumen von 50 g Masse. Der Literkolben hat eine dieses Volumen angegebende, zweite obere Marke am Halse). 100 ccm Filtrat werden in einer Porzellanschale unter einem gut ziehenden Abzuge auf 10 ccm verdampft, wobei das Ammoniak fortgeht. Zu der in eine Platinschale gebrachten Flüssigkeit fügt man langsam 25 ccm Schwefelsäure (1 : 10). Man dampft unter dem Abzuge ab und glüht zur Zerstörung der organischen Substanz. Die gelbe, aus Eisenoxydulsulfat und Natriumbisulfat bestehende Schmelzmasse wird unter Erwärmen in 100 ccm Schwefelsäure (1 : 10) gelöst, mit 50 ccm warmem Wasser nachgespült und in einem etwa $\frac{1}{4}$ Liter fassenden Kolben mit 10 g reinem Zink, sowie 1 ccm einer 10 proc. Lösung von reinem Kupfervitriol (letzterer beschleunigt die Reduction wesentlich) versetzt. Nach 3 stündiger Reduction auf dem Wasserbade wird die Lösung kalt filtrirt (zur Abscheidung des ausgeschiedenen Kupfers) und das auf 0,4 Liter verdünnte Filtrat mit Chamäleon titrirt. ($12\frac{1}{2}$ g krystallisirtes Salz zu 2 Liter gelöst; 100 ccm hiervon mit 700 ccm destillirtem Wasser versetzt. 1 ccm dieser Lösung = 10 mg Blutlaugensalz oder 6,78 mg Berlinerblau.) Die Multiplication des Eisentiters mit 5,119 giebt das äquivalente Berlinerblau. Für das Färben des Wassers müssen 0,4 ccm Chamäleon in Abzug kommen.

Man hat sich bei dieser Bestimmung wohl daran zu erinnern, dass entsprechend der Gleichung



von den 7 Atomen Eisen des in der Masse vorhandenen Ferrocyans nur 3 Atome zur Titration gelangen.

β) Knublauch²⁾ hat seine Methode in folgender Weise modificirt. 10 g gut zerriebener Masse werden mit 50 ccm 10 proc. Kalilauge in einem 250 ccm-Kölbchen, das noch eine Marke für 255 ccm hat, 16 Stunden in

¹⁾ J. Gasbel. 1889, 153; Biedermann's techn.-chem. Jahrb. 11, 207.

²⁾ J. Gasbel. 1889, 452; Biedermann's Jahrb. 12, 200.

der Kälte behandelt (beim Kochen entwickelt sich Schwefelwasserstoff und bedeutende Mengen anderer störender Verbindungen gehen in Lösung). Man füllt hierauf zur Marke 255 auf (5 ccm = 10 g Substanz), schüttelt gut durch und filtrirt. 100 ccm Filtrat giesst man in eine heisse, saure Eisenchloridlösung (60 g Eisenchlorid und 200 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 pro 1 Liter) unter Umrühren und Erwärmen der Flüssigkeit. Hierauf wird die heisse Flüssigkeit durch ein Faltenfilter in einem Heisswassertrichter filtrirt. Der Blauniederschlag wird mit dem Filter in das Fällungsbecherglas zurückgebracht und mit 20 ccm ($\frac{2}{5}$ von 50) der 10 proc. Kalilösung übergossen. Man breitet das Filter zweckmässig an den Wandungen des Becherglases aus und zertheilt den Niederschlag mit einem Glasstabe. Man lässt kurze Zeit stehen, zertheilt wiederholt die Klümpchen gut, giebt wenig Wasser zu und erwärmt gelinde. Die Flüssigkeit mit dem abgeschiedenen Eisenhydroxyd und den Filterfasern wird in einen Kolben von 250 ccm gespült.

Hierauf werden nach Auffüllung zur Marke 50 ccm des Filtrates mit $2\frac{1}{2}$ ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und mit Kupferlösung (12—13 g reines schwefelsaures Kupfer pro 1 Liter, gestellt mit Lösung von reinem Ferrocyankalium, welches 4 g pro 1 Liter enthält) titrirt. Endreaction: auf Filtrirpapier ein Tropfen der Flüssigkeit und in einiger Entfernung davon ein Tropfen verdünnter Eisenlösung. Man kann nun, und wenn Nitroprussidnatrium sofort eine deutliche Reaction auf Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit giebt, muss man (in letzterem Falle nach Schütteln der Flüssigkeit mit 1—2 g kohlen-saurem Blei) filtriren und im Gegensatze zum erwähnten „Tupftiter“ den „Filtrirtiter“ machen. Man giesst die ersten Tropfen des Filtrates weg und prüft das absolut blanke, keine Spur Kupferniederschlag enthaltende Filtrat. Endreaction: statt bläulichen Tones meistens ein bräunlicher; der Uebergang ist bei Zusatz von sehr wenig einer ganz verdünnten Lösung von Rhodansalz zu dem Filtrate noch schärfer. Man giebt beim „Filtrirtiter“ je 0,2 ccm Kupferlösung zu, filtrirt, giesst den Filtrirüberschuss wieder in das Glas und so fort bis zum Eintritt der Endreaction. Die Differenz zwischen Tupf- und Filtrirtiter liegt für die angegebene Concentration nicht über 0,6 ccm. Beträgt die Differenz ausnahmsweise mehr, dann ist noch eine Cyaneisenverbindung, die einen von der gesättigten Ferrocyanverbindung abweichenden Eisengehalt hat und wahrscheinlich noch geringe Mengen Schwefel enthält, vorhanden. Nach Knublauch soll man in diesen Fällen einerseits Tupftiter und zwar ohne Eisenchloridzusatz, lediglich auf das ja stets etwas eisenhaltige Papier, andererseits Filtrirtiter machen und das Mittel von beiden nehmen.

Weitere Verfahren (vgl. auch S. 520—522 und S. 359 dieses Bandes) zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen haben u. A. mitgetheilt:

Leschhorn¹⁾, Arnold²⁾, Gasch³⁾, Schmitt⁴⁾, Zaloziecki⁵⁾. Die ältere Methode von Drehschmidt⁶⁾ giebt nach uns aus der Praxis gewordenen Mittheilungen unrichtige Resultate; über seine neue Methode⁷⁾ liegen uns noch keine praktischen Erfahrungen vor.

b) Freier Schwefel. Etwa 3—5 g der bei 70—80° getrockneten, fein gepulverten und gut gemischten Reinigungsmasse kommen in eine Glasröhre, welche in ihrem unteren Theile an einer Stelle durch Ausziehen verengt ist und dort mit einem locker eingefügten Pfropfen von ausgeglühtem Asbest versehen ist. Die Glasröhre wird mittelst eines Korkes auf ein gewogenes Fractionirkölbchen aufgesetzt. Man giesst nun wiederholt Schwefelkohlenstoff auf, bis (nach etwa 6—12 maligem Wiederholen) aller Schwefel in Lösung gegangen ist, was man an dem Verschwinden des gelbbraunen Ringes in der Extractionsröhre ziemlich sicher wahrnehmen kann. Der im Kölbchen sich ansammelnde Schwefelkohlenstoff wird durch Einstellen des ersteren in warmes Wasser abdestillirt. Das Kölbchen wird schliesslich bei 70—80° getrocknet. Die Gewichtszunahme ist gleich dem Gehalt an freiem Schwefel.

c) Gesammtschwefel. Die Bestimmung desselben erfolgt zweckmässig nach der vom Verfasser empfohlenen Methode zur Schwefelbestimmung der Pyrite (S. 230 Nota 1). Etwa 0,5 g der nach No: a vorbereiteten Reinigungsmasse werden in einer geräumigen Platinschale mit der fünfzigfachen Menge der Mischung von 6 Th. kohlen saurem Natron und 1 Th. chloresurem Kali innig gemischt und die noch mit einer reinen Schicht der Chloratmischung bedeckte Masse geschmolzen.

d) Schwefelsaures Ammoniak, Schwefelcyanammonium und Ammoniak. 10 g der bei 70—80° getrockneten Reinigungsmasse bringt man in einen Literkolben, giesst Wasser von gewöhnlicher Temperatur hinzu und lässt unter öfterem Umschütteln etwa 1 Stunde lang stehen.

¹⁾ (Neue Methode) J. Gasbel. 1888, 878; Biedermann's tech.-chem. Jahrb. **11**, 207. Die alte Methode von Leschhorn ist im Wesentlichen eine vereinfachte Knublauch'sche unter Wegfall der vorherigen Ausfällung des Berlinerblaus vor der Titration mit Kupfervitriol.

²⁾ „Ammoniak und Ammoniakpräparate“. Berlin, Fischer 1889, 100; Biedermann's Jahrb. **12**, 199.

³⁾ J. Gasbel. 1889, 966; Biedermann's Jahrb. **12**, 201.

⁴⁾ Journ. des usines à gaz 1889, 227; Biedermann's Jahrb. **12**, 201.

⁵⁾ Z. angew. Ch. 1890, 210. Unser auf S. 522 gegebenes Versprechen, die (auf S. 521 näher erläuterte) Zaloziecki'sche Methode in Anwendung auf Cyanbestimmung der Reinigungsmassen zu beschreiben, können wir mit Rücksicht auf notwendige Raumersparniss leider nicht einhalten.

⁶⁾ Post, „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 166.

⁷⁾ J. Gasbel. 1892, 221; Chem. Z. Rep. 1892, 186.

Alsdann füllt man zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter dreimal je 100 ccm (= 1 g) ab. In der einen Portion bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure des schwefelsauren Ammoniaks, in der anderen ermittelt man nach Zusatz von Bromwasser die dem schwefelsauren Ammoniak + Schwefelcyanammonium entsprechende Menge Schwefelsäure¹⁾, und in der dritten bestimmt man durch Destillation mit Kalkmilch oder Magnesia das Ammoniak, wobei man letzteres durch überschüssige Schwefelsäure absorbiren lässt und den Ueberschuss unter Anwendung von Rosolsäure mit Normalalkali zurücktitrirt.

e) Gesammt-eisen (einschliesslich des an Cyan gebundenen). 2½ g der bei 70° getrockneten Reinigungsmasse werden in einem Porzellantiegel geglüht. Den erkalteten Glührückstand erwärmt man mit Salzsäure, giesst die Flüssigkeit in einen ¼-Literkolben, füllt bis zur Marke auf und filtrirt 100 ccm durch ein trockenes Filter. Dieselben werden mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der gefällte und filtrirte Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gelöst, die Lösung mit Zink reducirt und mit Chamäleon titrirt.

f) Gesammt-eisen, welches als Oxyd und Oxydul vorhanden ist. 2½ g der bei 70° getrockneten Substanz werden in einem ¼-Literkolben auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure etwa ½ Stunde erwärmt. Hierauf füllt man zur Marke auf und filtrirt 100 ccm ab, mit welchen man genau nach No. e weiter verfährt. Die zwischen e und f sich ergebende Differenz im Eisengehalte entspricht dem als Cyanverbindung enthaltenen Eisen. Man kann auch das an Cyan gebundene Eisen aus dem nach S. 950 gefundenen Cyangehalt berechnen.

g) Bestimmung des Eisenoxyds neben Eisenoxydul. Man erwärmt 2½ g Substanz im ¼-Literkolben auf dem Wasserbade mit Salzsäure unter Einleitung von Kohlensäure, lässt im Kohlensäurestrom nach beendeter Lösung erkalten, füllt zur Marke auf und nimmt 100 ccm der völlig geklärten Flüssigkeit zur Titration des Eisenoxyds mittelst Zinnchlorürs oder des Oxyduls mittelst Chamäleons.

h) Feuchtigkeit. 100—200 g Masse werden (wie beim Raseneisenerz S. 949 beschrieben) in einer Porzellanschale 5—6 Stunden bei unter 70° (50—70°) erwärmt²⁾.

¹⁾ Das in diesem Falle gefundene Mehrgewicht von schwefelsaurem Baryt giebt mit 0,2532 multiplicirt den Gehalt an HCyS.

²⁾ Nach Knublauch (J. Gasbel. 1889, 452) tritt beim Trocknen bei 100—110° schon eine geringe Zersetzung ein und die Masse neigt dann beim darauf folgenden Pulvern zum Wasseranziehen, was zu beachten ist, wenn man die zuvor getrocknete Masse pulvert und das erhaltene feinere (durch ein Sieb

i) Glührückstand. Man erhitzt nach Drehschmidt¹⁾ 2,5 g der Masse in einem Porzellantiegel anfänglich sehr schwach über einem Bunsenbrenner, so dass der Schwefel eben anfängt zu verdampfen und sich nachher entzündet; später erhitzt man stärker und zerdrückt die zurückgebliebene zusammenhängende Masse mit einem Platindrahte, um die Verbrennung der organischen Substanz und die Zersetzung von gebildetem Eisensulfat zu befördern. Nachdem man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei nicht allzu hoher Temperatur unter zeitweisem Umrühren erhitzt hat, lässt man erkalten, befeuchtet den Tiegelinhalt vorsichtig mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder Ammoniumnitrat, verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den geschlossenen Tiegel zuerst schwach, nachher stärker und wiederholt diese Operation, bis der Tiegelinhalt keine Gewichtsabnahme mehr erleidet.

Es bleiben nach dem Glühen zurück das gesammte Eisen als Eisenoxyd, Sand, Thon und Kieselsäure als Hauptbestandtheile und in geringer Menge Kalk, Alkalien, Phosphorsäure u. s. w., sowie ein wenig Schwefelsäure. Die quantitative Bestimmung dieser verschiedenen Bestandtheile erfolgt nach bekannten analytischen Methoden.

k) Organische Substanz und Hydratwasser ergeben sich aus der Differenz von 100 und der Summe der sämtlichen übrigen analysirten Bestandtheile.

Es seien hier noch einige Worte über die Probenahme der Reinigungsmassen gesagt. Zunächst kann nur dringend angerathen werden, von jedem neu bezogenen Waggon frischer Masse eine sorgfältige Durchschnittsprobe zu nehmen und genau auf die maassgebenden Bestandtheile, resp. sonstigen Factoren (Absorptionsfähigkeit, cubisches Gewicht) zu prüfen, da man sonst zu leicht zu Schaden kommt.

Die Durchschnittsprobe der gebrauchten Reinigungsmasse empfiehlt Knublauch²⁾ ganz besonders sorgfältig zu nehmen, da (namentlich in kleineren Gasanstalten) der Gehalt der verschiedenen Haufen an Blau³⁾ etc. sehr wechselt. Man achte auch auf das Vorhandensein der in der getrockneten Masse stets vorhandenen Knoten, welche innen meist unangegriffen sind. Die Probenahme und das Zerkleinern hat möglichst rasch zu geschehen, um Wasserverlust möglichst zu verhüten.

von 360 Maschen pro Quadratcentimeter getriebene) Pulver zum Ausgangspunkt für alle weiteren Bestimmungen nimmt. Bei gewöhnlichen Betriebsanalysen kann das vorherige Trocknen und feine Stossen auch ganz gut unterbleiben.

¹⁾ Post, „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 165.

²⁾ J. Gasbel. 1889, 452.

³⁾ Das Rendement der verschiedenen Reinigungsmassen an Blau variirt etwa zwischen 2 und 8 Proc. (siehe 3. Bd. dieses Werkes). Am meisten hat die Masse von Deicke, am wenigsten die von Lux.

Bei Massen, welche Sägemehl enthalten, bleibt beim Stossen leicht ein Theil dieser Zusätze, welcher nicht so fein zu zerkleinern ist, auf dem in der Nota auf S. 954 genannten Siebe zurück. Ist dieser Rückstand bedeutend und kann nicht durch Vermischen vertheilt werden, so bestimmt man sein Gewicht und wägt alsdann zur Analyse 10 g vom durchgeseibten Pulver und vom Siebrückstand die entsprechende Menge in derselben Schale ab.

IV. Gaswasser. Die technische Prüfung beschränkt sich auf die Ermittlung des freien und gebundenen Ammoniaks und der Grade Beaumé des schwachen, des (durch Destillation) concentrirten Ammoniakwassers und des bei der Destillation im Rückstande verbleibenden Abflusswassers.

a) Die Prüfung des schwachen und starken Wassers erfolgt auf dieselbe Weise. Man ermittelt zunächst die Grade Beaumé. Schwache Wasser werden etwa zwischen 0,5 und 3° Bé., starke zwischen 10 und 18° Bé. zeigen. Aus den gefundenen Graden liest man das specifische Gewicht auf der entsprechenden Tabelle¹⁾ ab.

Nunmehr werden 20 ccm des Ammoniakwassers in eine Porzellantasse gebracht und mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt. Man titrirt alsdann mit Schwefelsäure (S. 154) unter Anwendung von neutralem Lackmuspapier (S. 146) als Indicator. Die verbrauchten Cubikcentimeter Säure werden mit dem specifischen Gewichte des Ammoniakwassers²⁾ getheilt. Man erhält so die für 20 Gramm Ammoniakwasser zum Neutralisiren nöthige Anzahl ccm titrirter Schwefelsäure und hieraus die Gewichtsprocente Ammoniak.

Oft will man auch wissen, wieviel Ammoniak im Gaswasser als freies oder kohlen-saures und wieviel als Salmiak u. dgl. vorhanden ist. Man verfährt alsdann wie folgt. In eine blecherne (oder gläserne) Kochflasche von ungefähr 1 l Inhalt bringt man etwa 150 ccm reines Wasser und 20 ccm Ammoniakwasser. In der Oeffnung der Flasche sitzt ein Gummistopfen, durch dessen Durchbohrung eine gebogene kurze Glasröhre geht. Dieselbe trägt einen Kautschukschlauch, an dessen anderem Ende eine Glasröhre eingeschoben ist. Letztere taucht in eine mit etwa $\frac{3}{4}$ l Wasser gefüllte Porzellantasse. Das Wasser in der Tasse ist mit eben roth gemachter Lackmustinctur gefärbt. Nun wird die Kochflasche über freiem Feuer kräftig erhitzt. Das beginnende knatternde Absorptionsgeräusch zeigt die Entwicklung des Ammoniaks an, welche sich auch durch den auftretenden

¹⁾ Mitgetheilt im 3. Bd. dieses Werkes.

²⁾ Selbstverständlich kann man auch (z. B. wenn die zu untersuchende Flüssigkeitsmenge zur Ermittlung der Grade Beaumé nicht ausreicht) das spec. Gewicht direct mittelst eines Pyknometers bestimmen und auf der oben genannten Tabelle die entsprechenden Grade Beaumé ablesen.

blauen Streifen an der Ausmündungsstelle des Glasrohrs in der Tasse zu erkennen giebt. Man lässt nun rasch und in geeigneten Intervallen die Säure hinzufließen. Ist man dem Ende der Ammoniakentwicklung nahe gekommen, so regulirt man den letzten Säurezusatz mit Hülfe von Lackmuspapier. Obwohl keine Wasserkühlung bei diesem einfachen Apparate vorhanden ist und das Wasser sich in der Porzellانتasse ziemlich erwärmt, sind die nach dieser Methode ausgeführten Ammoniakbestimmungen durchaus genau.

Hat man nun das freie und kohlen saure Ammoniak ermittelt, so unterbricht man das Kochen, giebt 2—3 Löffelchen Soda und etwas Wasser in das Blech und kocht von Neuem. Man erfährt jetzt das „gebundene Ammoniak“.

b) Die Prüfung des Abflusswassers (von der Destillation des Gaswassers). Man kann für dieselbe sehr gut das soeben beschriebene Verfahren anwenden, wobei man etwa 100—250 ccm Abflusswasser der Destillation zuerst ohne Zusatz, dann mit Sodazusatz unterwirft. Das im ersteren Falle erhaltene Ammoniak ist in Folge der nicht lang genug fortgesetzten Destillation des Gaswassers im Abflusswasser verblieben, während das im zweiten Falle erhaltene gebundene Ammoniak beweist, dass nicht genug Kalk bei der Destillation angewendet wurde¹⁾.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in dem Abflusswasser kann man auch vortheilhaft den Knublauch'schen Ammoniakprober²⁾ anwenden. Man füllt mit dem zu untersuchenden Abflusswasser nach dem Erkalten ein mit Glasstöpsel versehenes Fläschchen von etwa 150 ccm Inhalt ungefähr $\frac{2}{3}$ voll, giebt einige erbsengrosse Stückchen Kalk hinzu und lässt ca. 3 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Von dieser Lösung werden 50 ccm in ein Messkölbchen filtrirt, wobei man jedoch die ersten trüben Tropfen fortlaufen lässt. Diese 50 ccm Filtrat giesst man in ein grösseres Kölbchen, färbt mit einigen Tropfen Rosolsäure roth und setzt aus dem Cylinder, welcher mit der beigegebenen Säure bis zur obersten Marke am Halse gefüllt ist, diese Säure nach und nach und schliesslich tropfenweise zu, bis die rothe Farbe in Gelb übergeht. Die verbrauchten Theilstriche geben direct die Theile Ammoniak pro 100 000 Theile Wasser an. Ist der Gehalt des Wassers zu hoch, dass man mit einer Füllung des Cylinders nicht auskommt, so füllt man zum zweiten Male, aber dann nur bis zur 0-Marke.

¹⁾ Natürlich hat das hier Gesagte nur beschränkte Gültigkeit, d. h. man wird bei relativ viel vorhandenem freien resp. gebundenen Ammoniak auf unvollendete Destillation resp. ungenügenden Kalkzusatz schliessen können. Dagegen beweisen geringe Mengen freien oder gebundenen Ammoniaks Nichts.

²⁾ Zu beziehen sammt Säure und Zubehör von E. Leybold's Nachf. in Köln für 13 Mark.

Ein gut abdestillirtes Wasser enthält nach Knublauch 0,012—0,030 Proc. d. h. 12—30 Th. Ammoniak pro 100 000 Theile.

c) Eine vollständige Analyse des Ammoniakwassers¹⁾ wird im technischen Betriebe nur selten nöthig werden. Man hat alsdann neben Gesamtammoniak und Gesamtschwefel Carbonat, Sulfid, Thiocyanat, Sulfat, Thiosulfat, Chlorid und Ferrocyanid zu bestimmen. Eine vorherige qualitative Analyse ist, soweit es sich um den Nachweis der eben genannten Salze handelt, kaum nöthig, da dieselben in allen Gaswassern vorzukommen pflegen.

a) Das Gesamtammoniak wird nach S. 956 durch Destillation von 20 ccm unter Zusatz von reiner Soda oder Magnesia bestimmt.

b) Zur Ermittlung des Gesamtschwefels werden 10 ccm concentrirtes (resp. 100 ccm schwaches) Wasser mit Wasserstoffsperoxyd oxydirt, bis (unter Erwärmung) völlige Entfärbung eingetreten ist. Alsdann kocht man noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, um das theilweise gebildete Thiosulfat in Sulfat überzuführen und fällt mit Chlorbarium. — Oder man versetzt das Ammoniakwasser allmählich mit salzsäurehaltiger, wässriger Bromlösung, verdampft das überschüssige Brom, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

c) Carbonat. Man fällt 10 ccm starkes resp. 100 ccm schwaches Wasser mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung und bestimmt den kohlen sauren Kalk.

d) Sulfid. Man versetzt 1 ccm starkes Wasser oder 100—2 ccm schwaches Wasser mit Zinksulfat und Chlorammonium und spritzt den ausgewaschenen Niederschlag in ein Wasserstoffsperoxyd enthaltendes Becherglas. Die übrige Behandlung ist wie sub b. Vor dem Fällen muss filtrirt werden.

e) Thiocyanat. 50 ccm Gaswasser werden vollständig zur Trockene verdampft, der vier Stunden lang auf 100° erwärmte Rückstand²⁾ wird mit starkem Alkohol digerirt, das Alkoholfiltrat verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Schwefligsäure und Kupfersulfat gefällt. Das Kupferrhodanat wird in Salpetersäure gelöst und mit Natronlauge gefällt. Das erhaltene Kupferoxyd, mit 0,96 multiplicirt, giebt die äquivalente Menge des Rhodanammoniums.

f) Sulfat. 250 ccm Gaswasser werden zur Trockene eingedampft; die wässrige filtrirte Lösung wird mit Salzwasser gekocht, darauf mit etwas Zinkoxyd versetzt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

g) Thiosulfat. Indem man vom Gesamtschwefel den Schwefel

¹⁾ Nach S. Dyson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, 229.

²⁾ Unterlässt man dies Erhitzen, so wird später das Kupferrhodanat in so fein vertheiltem Zustande gefällt, dass die Filtration unmöglich wird.

von Sulfid, Sulfat und Thiocyanat abzieht, erhält man den Schwefel des Thiosulfates. Um richtige Resultate zu erhalten, sind selbstverständlich diese vier Bestimmungen, aus welchen sich das Thiosulfat durch Differenz ergibt, mit grösster Sorgfalt auszuführen.

h) Chlorammonium. 50 ccm Gaswasser werden auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft; dann wird Wasser zugesetzt und die theerige Substanz abfiltrirt. Nun rührt man zu dem Filtrate eine Lösung von Kupfersulfat und Ferrisulfat in etwa gleichen Mengen, filtrirt die Lösung nochmals, setzt Salpetersäure und Silbernitratlösung zu dem Filtrate, kocht, lässt den Niederschlag absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter. Bevor schliesslich das Chlorsilber abfiltrirt wird, digerirt man es mehrere Male mit Salpetersäure, um das von der Zersetzung des Silberthiosulfats herstammende Silbersulfid zu lösen.

i) Ferrocyanammonium. Etwa 100—250 ccm Gaswasser werden zur Trockene verdampft, der in Wasser gelöste Rückstand wird filtrirt und mit Eisenchlorid gefällt. Der Niederschlag wird mit Natronlauge zersetzt, das zurückbleibende ausgewaschene Eisenoxyd in Salzsäure gelöst und unter Zusatz von Mangansulfat mit Chamäleon titrirt. Das gefundene Eisen, multiplicirt mit 5,07, entspricht dem Gehalt an Ferrocyanammonium.

Anhang: Reiner Salmiakgeist und Ammoniaksalze.

1. Salmiakgeist. Ueber seine qualitative Prüfung auf Verunreinigungen (speciell Pyridin und Ammoniumcarbonat) wurde bereits S. 212 berichtet. Man prüft zweckmässig die Durchschnittsproben der verschiedenen abgehenden, resp. ankommenden Flaschensendungen der Reihe nach mit folgenden Reagentien: Kalkwasser, Oxalsäure, Salzsäure + Chlorbarium, Salpetersäure + Silberlösung, Schwefelwasserstoff. Beim genauen Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure muss eine helle, klare, nicht nach Theer¹⁾ oder Naphtalin riechende Flüssigkeit resultiren. Bei der (S. 212 erwähnten) Prüfung auf Salpetersäure muss reines Ammoniak farblos bleiben.

Die neue Lunge'sche Gehaltstabelle²⁾ ist im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

Oft ist es eine Betriebsaufgabe, ein Ammoniak von bestimmter Grädigkeit aus einem stärkeren Producte durch Verdünnen mit Wasser herzustellen. Das hierzu nothwendige Verhältniss beider Bestandtheile ermittelt man durch einen kleinen Laboratoriumsversuch, wobei man sich zur Herstellung der verschiedenen Versuchsmischungen von Wasser und Salmiakgeist geeigneter geräumiger Standcylinder (von etwa 40—45 cm Höhe, 10 cm lichter Weite und mehreren Litern Inhalt) bedient.

¹⁾ Qualitative Prüfung auf Theer vgl. Z. anal. Ch. 1891, 104.

²⁾ Lunge und Wiernik, (Z. anal. Ch. 1890, 594).

2. Chlorammonium (vgl. S. 199). Die gut verriebene Durchschnittsprobe wird (zur Vermeidung von Klumpenbildung) alsbald zur Analyse abgewogen.

a) Gesamtchlor. 5 g zu 500, hiervon 20 ccm mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung titirt. (Man wird ca. 35 ccm von letzterer verbrauchen.)

b) Feuchtigkeit. Man trocknet in paarweise auf einander geschliffenen Uhrgläsern einige Stunden einige Gramme bei 90° und wägt.

c) Unlösliches in Wasser, Schwefelsäure, Kalk und organische Substanz. 50 g in Wasser gelöst, Unlösliches auf einem Filter, das mit einem genau gleich schweren zweiten Filter tarirt ist (S. 20), abfiltrirt und von dem auf 1000 ccm verdünnten Filtrate je 250 ccm für SO_3 - und CaO-Bestimmung verwendet. Findet man mehr SO_3 , als der gefundene CaO zu binden vermag, so verrechnet man den Ueberschuss als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Umgekehrt würde ein vorhandener Kalküberschuss als Chlorcalcium anzugeben sein. Ebenfalls 250 ccm des Filtrates werden nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer etwa 0,1 proc. Chamäleonlösung zur Ermittlung der organischen Substanz titirt. Man muss hierbei der Einwirkung des Kaliumpermanganates etwas Zeit lassen. Der rohe Salmiak des Handels wird öfters 0,1 oder 0,2 Proc. organische Substanz enthalten. (Man kann, da es ja nur auf technische Prüfung ankommt, annehmen, dass 1 Gewichtstheil Chamäleon 5 Gewichtstheile organische Substanz oxydirt.)

Durch schwaches Glühen von 2—3 g Salmiak im gut bedeckten Platintiegel bei hin und her bewegter Flamme erfährt man den Glührückstand, dessen Gehalt an Chlornatrium man ermittelt. Letzteres zieht man vom gefundenen Gesamtchlor ab und erhält so das Chlorammonium.

Nach ähnlichen Grundsätzen werden Ammoniumsulfat (vgl. S. 200), Ammoniumnitrat (ibidem) etc. geprüft und analysirt.

V. Strassengas. 1. Verunreinigungen. a) Allgemeines. Als solche kommen für die analytische Prüfung in Betracht Gesamtschwefel, Schwefelkohlenstoff, organische Schwefelverbindungen, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Cyanverbindungen und Kohlensäure. Von diesen Bestandtheilen werden am häufigsten bestimmt der Gesamtschwefel und (qualitativ) der Schwefelwasserstoff. Letzterer soll in gut gereinigtem Leuchtgas gar nicht oder höchstens in Spuren vorhanden sein. Der weitaus überwiegende Theil des Gesamtschwefels besteht aus Schwefelkohlenstoff, welcher bei der Verbrennung des Gases die in hygienischer Beziehung und auch für manche Industrien (Färbereien etc.) schädliche schweflige Säure (resp. Schwefelsäure) bildet. Ebenso hat ein ungewöhnlich grosser Gehalt an Ammoniak (was aber nur bei unregelmässigem Betriebe vorkommen wird) hygienische und (bei Verwendung in Heiz- und Trockenapparaten von Färbereien und Druckereien) technische Bedenken. Mit russender Flamme brennendes Leuchtgas

erzeugt aus dem Ammoniak etwas Cyan, in einer „zurückgeschlagenen“ Flamme tritt der von organischen Schwefelverbindungen stammende Schwefel zum Theil als Schwefelwasserstoff auf (siehe unten sub d). Nach Drehschmidt¹⁾ ist ein ungewöhnlicher Gehalt an Ammoniak oder Cyan namentlich auch den Gasmessern schädlich. (Cyanverbindungen geben Anlass zur Bildung von Ferrocyanverbindungen in Gasmessern, Gasleitungen u. s. w.) Ueber den die Leuchtkraft des Gases vermindern den Einfluss an Kohlensäure wurde bereits S. 945 berichtet. In den Kreisen der Gastechner herrscht allgemein die Ansicht vor, dass über Maximalgehalt des Strassengases keine Vorschriften zu machen oder Wünsche zu äussern seien, sobald nur das Gas die vorgeschriebene oder garantierte Leuchtkraft hat. Es scheint uns aber doch zweckmässiger, auf möglichste Entfernung der Kohlensäure (durch mit der Eisenoxydreinigung leicht zu verbindende kleine Kalkreiniger) bedacht zu sein, namentlich im Hinblick auf die im Concurrenzkampfe mit der elektrischen Beleuchtung immer schärfer hervortretende Tendenz der künstlichen Erhöhung der Leuchtkraft des Gases, sei es nun durch Zusatz von (bekanntlich immer seltener werdenden) Cannelkohlen bei der Destillation oder durch Mischung des Gases mit Oelgas (Pintsch-Verfahren), mit Oxyölgas (Thatam-Process), oder mit dem carburirten Wassergases des Lowe-Processes²⁾.

Wir wenden uns nun b) zu den analytischen Prüfungen.

a) Der Gesamtschwefelgehalt wird jetzt in Deutschland ganz allgemein nach dem exacten Verfahren von Drehschmidt³⁾ bestimmt.

Dasselbe besitzt vor dem früher bei uns fast ausschliesslich gebrauchten Valentin-Tieftrunk'schen den Vorzug, dass man keines sehr theuren, häufig Reparaturen erfordernden Platinapparates bedarf, abgesehen davon, dass die letztere Methode den Schwefelgehalt in der Regel um 1,5 g pro 100 cbm Gas zu niedrig finden lässt.

Das zu untersuchende Leuchtgas wird in einem mit Mikrometerhahn versehenen Experimentirgasmesser gemessen und durch ein Glasrohr nach dem im Gehäuse A befindlichen Bunsenbrenner geleitet. Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulirung seiner Luftzuführungsöffnungen eine ver-

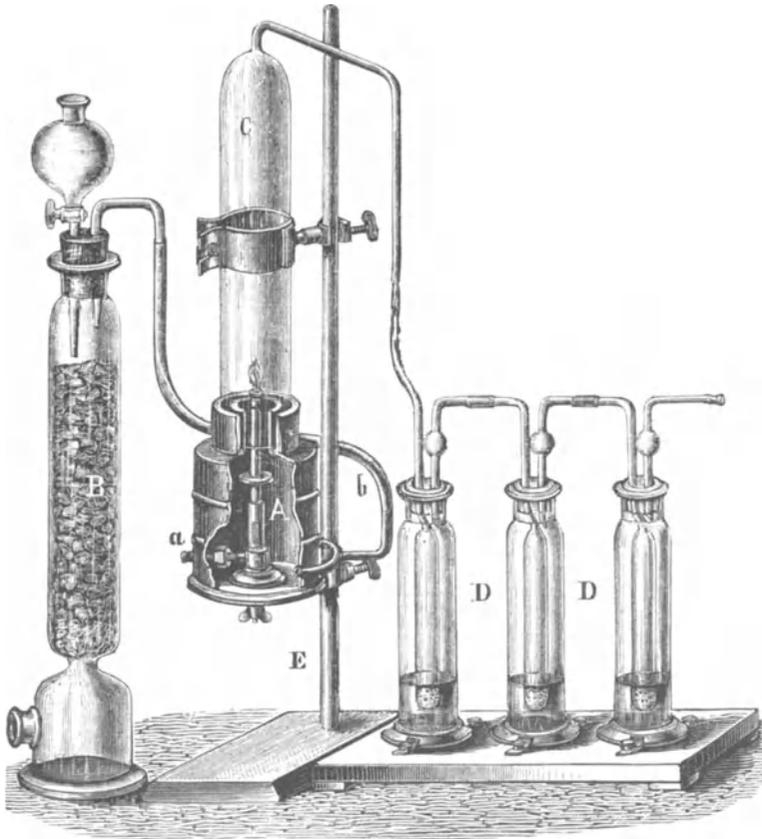
¹⁾ Post, „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 183.

²⁾ Vgl. Chem. Z. 1892, 614.

³⁾ Chem. Z. 1887, No. 8. Auf die anderen bekannteren Verfahren sei hier nur durch Citate hingewiesen: Valentin-Tieftrunk (Winkler, „Industriegase“ 2, 205), Lethaby (Chem. News 1863, 73; J. Gasbel. 1863, 353; Z. anal. Ch. 1863, 441), Methode der Gas-Referees in London (King's Treatise on the science and practice of the manufacture, distribution of coal-gas 1879, Vol. II, S. 264), Evans (Schilling, „Handb. f. Steinkohlengasbeleuchtung“, 3. Aufl., S. 98), F. Fischer (Chem. Technologie der Brennstoffe S. 281) und Knublauch (J. Gasbel. 1882, 593).

schiebbare Brennerhülse, welche so gestellt wird, dass die Flamme eben entleuchtet ist. Das Gaszuführungsrohr *a* des Brenners geht durch die Wand des cylindrischen Blechgehäuses hindurch, ist darin festgelöthet und mit dem vom Gasmesser kommenden Glasrohre durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, damit noch eine gewisse Beweglichkeit des Apparates vorhanden ist. Das Gehäuse *A* besteht aus zwei in einander

Fig. 104.



passenden Theilen. Der obere Theil wird auf den unteren gesetzt und mit ihm durch conischen Schluss gedichtet. In den unteren Theil münden noch die Oeffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres, durch welches die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllten Cylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge oder alkalische Bleilösung von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen befreit und dann durch

einen Gummischlauch nach *A* weiter geleitet. Der Deckel des oberen Theils von *A* hat eine kreisrunde Oeffnung, durch welche die Brenneröhre einige Centimeter hoch hindurchragt, und trägt eine Vorrichtung mit Quecksilberschluss für den Glascylinder *C*. *C* ist 5 cm weit und 32 cm lang und wird von einem breiten, ringförmigen, an einer Seite offenen Messingbande gehalten, welches durch eine Schraubvorrichtung fest zusammengezogen werden kann. Das Band ist hinten mit einem Stifte versehen, welches in einer an dem Stative *E* verschiebbaren Muffe drehbar ist und durch eine kleine Schraube festgestellt werden kann. Von *C* führt ein oben angeschmolzenes, U-förmig gebogenes Rohr abwärts und ist durch einen Glasschliff mit einem in den Absorptionscylinder *D* mündenden Rohre verbunden. Letzteres geht durch den in den Hals von *D* eingeschliffenen Glasstopfen hindurch und erweitert sich zu einem unten geschlossenen Cylinder, in welchen am Ende eine Reihe kleiner Löcher gebohrt sind. Durch diese Durchbohrungen wird eine sehr grosse Vertheilung des Gasstromes und eine energische Absorption der Schweflig- resp. Schwefelsäure erzielt. Ein auf dem Glasstopfen sitzendes Kugelrohr führt zu einem zweiten ähnlichen Absorptionscylinder, welchem noch ein dritter angegeschlossen ist. Die Verbindungsrohre der drei Cylinder sind gleich hoch, stehen dicht vor einander und sind durch übergeschobene, mit etwas Glycerin benetzte, kurze Gummischläuche mit einander verbunden. Von dem letzten Absorptionscylinder führt ein Gummischlauch zu einer Wasserstrahlpumpe. Die drei Cylinder werden mittelst je dreier Flügelschrauben auf einem Brette befestigt. Als Absorptionsflüssigkeit werden in jedem Cylinder 20 ccm einer 5 proc. Lösung von Kaliumcarbonat verwendet, welchem man in den beiden ersten Cylindern noch einige Tropfen Brom hinzufügt, damit vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt werde.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die drei Absorptionscylinder in der angegebenen Weise, befestigt sie etwas locker auf dem Brette und senkt die schon vorher verbundenen inneren Cylinder hinein. Man stellt das Stativ *E* so auf, dass die Glasrohrverbindung zwischen *A* und dem Experimentirgasmesser passt, steckt *C* durch das gelockerte, noch drehbare Messingband hindurch, so dass nach Verrückung des Brettes mit den drei Cylindern das emporstehende Einmündungsrohr des ersten Cylinders in den Glasschliff des Ableitungsrohres von *C* passt und schraubt das Messingband unverrückbar fest, verbindet hierauf das auf dem Tische stehende Gehäuse *A* mit dem Gasmesser und dem Waschcylinder *B*, zündet die Flamme an, stellt sie auf einen stündlichen Consum von 25—30 Liter ein und setzt die Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit. Ist der Zeiger des Gasmessers an einer vorgemerkten Stelle angekommen, so hebt man *A* hoch, so dass *C* in die mit Quecksilber gefüllte Rinne eintaucht, und schiebt einen tellerförmigen Träger unter, welcher an dem Stative *E* be-

festigt wird. Da die Luftpumpe auf die Flamme saugend wirkt, so muss letztere später noch etwas regulirt werden. Ob genug Verbrennungsluft in *A* hineingesaugt wird, erkennt man an den scharfen Contouren, welche die Flamme in diesem Falle zeigt. Die Temperatur des gemessenen Leuchtgases wird durch ein dicht beim Gasmesser aufgehängtes Thermometer bestimmt. Zu einer genauen Schwefelbestimmung sind 50 Liter Gas ausreichend. Nach Beendigung des Versuches werden die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt, indem man zuerst *A* senkt, dann *C* nach Lockerung des Halters hebt und die Absorptionscylinder vom Brette losschraubt. *C* und die Cylinder *D* werden in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter, heisser Bariumchloridlösung versetzt. Die gefundene Schwefelmenge wird auf 100 ccm Gas von 10° C. und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Hat man 50 Liter Gas zur Bestimmung verwendet und bezeichnet *t* die Temperatur des Gases, *f* die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur, *B* den Barometerstand, *p* das Gewicht des Bariumsulfates, so beträgt die Menge des Schwefels *S* in 100 cbm Gas:

$$S = 2000 \cdot p \cdot 0,13748 \cdot \frac{750,8}{283} \cdot \frac{273 + t}{B - f} = p \cdot 729,47 \cdot \frac{273 + t}{B - f}.$$

Der vorstehend beschriebene Apparat ist durch die Firma Dr. Robert Muencke, Berlin NW. zum Preise von M. 65 zu beziehen.

β) Schwefelkohlenstoff weist man qualitativ ausserordentlich scharf nach A. W. Hofmann¹⁾ nach. Das zuvor in einer Chlorcalciumflasche getrocknete Leuchtgas wird durch drei mit einander verbundene weite Proberöhren, welche Natronlauge und auf dieser schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten, gesaugt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so färbt sich diese Lösung nach kurzer Zeit in dem ersten Proberohr rosenroth, und bald erscheinen rothe Krystalle der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$. Der Versuch wird (falls es sich um eine quantitative Bestimmung handelt) mehrere Stunden fortgesetzt. Sobald sich in dem dritten Proberohr Röthung zeigt, ist das Triäthylphosphin in den beiden ersten Röhren verbraucht; man muss in diesem Falle den Versuch unterbrechen und, wenn die ausgeschiedene Menge der Triäthylphosphinverbindung zur Bestimmung noch nicht ausreichend ist, die dritte Röhre als erste anwenden und die beiden anderen von Neuem beschicken. Schliesslich wird die Gesamtmenge der ausgeschiedenen Krystalle auf einem gewogenen Filter gesammelt und dann gewogen. 1 g $(C_2H_5)_3PCS_2$ entspricht 0,3920 CS₂.

Hat man Triäthylphosphin nicht zur Verfügung, so prüft man quali-

¹⁾ Ber. 13, 1732; Drehschmidt in Post's „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 183.

tativ nach Vogel¹⁾ auf Schwefelkohlenstoff, indem man das wie oben getrocknete Gas behufs Bildung von xanthogensaurem Kali durch eine Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol hindurchsaugt. Hierauf verdampft man den Alkohol, säuert schwach mit Essigsäure an und setzt eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol hinzu (Niederschlag von gelbem Kupferxanthogenat).

γ) Organische Schwefelverbindungen kann man nach Ilosvay de Ilosva²⁾ bequem unter Anwendung einer zurückgeschlagenen Flamme innerhalb einer Minute mittelst Bleiacetpapieres constatiren, während es bekanntlich viel mehr Zeit bedarf, um die Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Leuchtgase nachzuweisen (siehe δ). Bei dieser relativ niederen Temperatur der zurückgeschlagenen Flamme (355—360⁰) verbindet sich der vorher an Kohlenstoff und Wasserstoff gebundene, nun frei werdende Schwefel sofort mit nascirendem Wasserstoff, der aus der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen resultirt, oder mit freiem Wasserstoff des Gases zu Schwefelwasserstoff. — Desshalb wird auch mit Thalliumoxydullösung getränktes Papier in 4—5 Minuten durch die Einwirkung der Zersetzungsproducte der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsenbrenners völlig schwarz (viel dunklere Färbung als durch Ozon!).

δ) Schwefelwasserstoff soll, wie schon bemerkt, höchstens in geringen Spuren im gereinigten Gase nach längerer Einwirkung auf Bleipapier nachweisbar sein. Nach E. Schilling³⁾ soll man diese Probe jede Stunde mit Bleipapier vornehmen und die Reagenspapiere hintereinander in ein besonderes Buch, welches Vordruck für Datum und Stunden hat, einkleben. Da das Laboratorium einer Gasfabrik selten völlig frei von Schwefelwasserstoff sein wird, so empfiehlt es sich, das Bleipapier, (falls man nicht den folgenden Prüfungsmodus wählt) in ein an beiden Enden offenes und am einen Ende zur Spitze ausgezogenes Glasröhrchen zu bringen.

Man kann sich zur qualitativen Prüfung auf Schwefelwasserstoff zweckmässig des „Schwefelprobers“ von Elster⁴⁾ bedienen. Das zu prüfende Gas passirt, bevor es zum Brenner gelangt, eine unterhalb desselben befindliche Glasröhre, in welcher ein geknickter Streifen Bleipapier hängt, der in ein Gefäss mit Bleiacetatlösung eintaucht und auf diese Weise beständig feucht gehalten wird. Das Gas passirt mit einer mittelst Regulators eingestellten Geschwindigkeit von 50 Liter pro Stunde die Glasröhre und soll das Bleipapier nach 12 Stunden (d. h. nach Passiren von 600 l

1) Ann. 1853, 369.

2) Bull. soc. chim. 1890, 714 nach Chem. Z. Rep.

3) J. Gasbel. 1888, 481.

4) Abgebildet und beschrieben im 3. Bd. dieses Werkes.

Strassengas) höchstens eine kaum wahrnehmbare bräunliche Färbung zeigen. Die von einem graduirten Glaszylinder umgebene Flamme von Elster's Schwefelprober lässt sich zugleich als Jetphotometer¹⁾ benutzen.

ε) Ammoniak. Man lässt nach Drehschmidt²⁾ 100 Liter innerhalb 5—6 Stunden durch 5 ccm in einem schmalen, hohen Absorptionscylinder (2 cm Weite, 25 cm Höhe) befindliche $\frac{1}{20}$ -Normalschwefelsäure streichen und misst das Gas in einem Experimentirtirgasmesser. Letzterer ist mit einem selbstthätigen Absperrhahn versehen, welcher nach einem Durchgange von 100 Liter in Wirksamkeit tritt. Die überschüssige Schwefelsäure wird zurücktitrirt. 1 ccm $\frac{1}{20}$ -Normalschwefelsäure entspricht 0,85 g Ammoniak auf 100 cbm Gas berechnet.

In gut gereinigtem Leuchtgas wird der Gehalt an Ammoniak 0,5 g in 100 cbm nicht häufig überschreiten.

ζ) Cyan weist man auf bekanntem Wege qualitativ nach, indem man eine grössere Menge Strassengas durch concentrirte Natron- oder Kalilauge leitet, eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung hinzufügt und nach erfolgtem Durchmischen der Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert (Berlinerblaubildung).

Zur quantitativen Bestimmung hat man ein grösseres, durch Phosphorsäure zuvor sorgfältig von Ammoniak befreites Strassengas über in einem Verbrennungsofen zum schwachen Glühen erhitzten Natronkalk zu leiten und in bekannter Weise das gebildete Ammoniak aufzufangen und zu bestimmen.

η) Kohlensäure bestimmt man auf die S. 936 angegebene Weise, wobei man wegen der höchst geringen Spuren vorhandenen Schwefelwasserstoffes keine vorherige Absorption des letzteren vorzunehmen braucht.

2. Das specifische Gewicht wird mit der Lux'schen Gaswage (S. 98) beständig controlirt. Da die Aichung derselben bei 15° und 760 mm Barometerstand erfolgt, so muss das direct gefundene specifische Gewicht (δ bt) auf das wirkliche (bei 0° und 760 mm) umgerechnet werden, nach der Formel:

$$\delta = 1 - \frac{1 - \delta \text{ bt}}{\frac{288}{273 + T} \cdot \frac{b}{760}}$$

Hat man beispielsweise gefunden das specifische Gewicht 0,435 bei + 5° und 765 mm, so ist das wirkliche specifische Gewicht

$$\delta = 1 - \frac{1 - 0,435}{\frac{288}{273 + 5} \cdot \frac{765}{760}} = 0,458.$$

¹⁾ Siehe 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“.

²⁾ Post, „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 197.

Prof. Mehmke hat nun eine Berichtigungstafel zur Umwandlung des mit der Lux'schen Gaswage gefundenen scheinbaren in das wirkliche specifische Gewicht auf Grund obiger Formel entworfen und berechnet, welche diese bei beständigem Gebrauche der Gaswage immerhin lästige Umrechnung völlig überflüssig macht.

Diese Berichtigungstafel¹⁾ zeigt acht bezifferte Theilungen, von denen die oberste eine Doppeltheilung ist, auf welcher oben die Temperaturen von -20 bis $+40^{\circ}$ C., unten die Barometerstände von 700 bis 800 mm aufgetragen sind; die sieben folgenden Theilungen geben die specifischen Gewichte von $-0,100$ bis $2,100$ in der Weise an, dass jeder Theilung vier Zahlenreihen, zwei oberhalb, zwei unterhalb, zugesellt sind. Die oberhalb befindlichen Zahlenreihen geben die specifischen Gewichte unter 1,000, die unterhalb befindlichen diejenigen über 1,000 an.

Um eine Berichtigung vorzunehmen, greift man einfach mit einem Zirkel die Entfernung zwischen dem der Temperatur (in Celsius) und dem, dem Barometerstand entsprechenden Punkt ab und trägt sie von dem, dem beobachteten specifischen Gewicht entsprechenden Punkt an auf, und zwar in der Richtung, in welcher man vom „Temperaturpunkt“ ausgehen muss, um zum „Barometerpunkt“ zu gelangen; der Endpunkt ergibt das wirkliche specifische Gewicht.

Höheres specifisches Gewicht des Gases weist im Allgemeinen auf einen höheren Gehalt von die Leuchtkraft erhöhenden schweren Kohlenwasserstoffen und ölbildendem Gas (spec. Gew. 0,967) hin. Selbstverständlich ist es aber nicht etwa ein zuverlässiger Maassstab seines Leuchtwertes, wie schon aus der Ueberlegung hervorgeht, dass ein gleiches Gewicht wie ölbildendes Gas auch Kohlenoxyd und ein fast gleiches (0,971) der Stickstoff hat.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Leuchtgases mit Hilfe des Apparates von Bunsen-Schilling²⁾ wird im 3. Bande dieses Werkes beschrieben.

3. Die Leuchtgasanalyse nimmt man in nachstehender Reihenfolge vor: Dampfförmige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan. Die Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd wurde bereits

¹⁾ Fr. Lux hatte die Freundlichkeit, uns den Abdruck dieser Berichtigungstafel im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ zu gestatten, „damit die geniale Methode von Professor Mehmke, die Veränderungen dreier Variablen in so einfacher Weise graphisch darzustellen, allgemein bekannt wird. Es ist ja klar, dass mutatis mutandis sich dieselbe noch auf viele andere rechnerische Aufgaben (Thermometer-, Barometer-, Hygrometer-Correctionen u. s. w.) anwenden lässt, und daher deren allgemeines Bekanntwerden im allgemeinen Interesse liegt.“

²⁾ Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 101.

S. 51—63, die von schweren Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Methan S. 86—91 und S. 801 hinlänglich besprochen und haben wir hier zunächst die neue Methode zur Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe von Hempel¹⁾ und Dennis zu erwähnen.

Bisher fasste man unter dem gemeinsamen Namen „schwere Kohlenwasserstoffe“, die man auch gemeinsam mittelst Bromwasser oder (besser) conc. Schwefelsäure bestimmte, sowohl Gase (Acetylen, Aethylen etc.), als auch Dämpfe (Benzol²⁾, Naphtalin etc.) zusammen. Eine Trennung dieser die Leuchtkraft des Gases wesentlich und günstig beeinflussenden Dämpfe von den genannten Gasen war bisher nicht gelungen und so liess häufig der gefundene Gehalt an „schweren Kohlenwasserstoffen“ keinen inneren Zusammenhang mit der beobachteten Leuchtkraft des Gases erkennen.

Hempel misst zur Bestimmung dieser dampfförmigen Kohlenwasserstoffe 100 ccm in einer Hempel'schen Bürette über mit Leuchtgas gesättigtem Sperrwasser ab und führt das Gas durch eine sehr feine Verbindungscapillare in eine Gaspipette (vgl. S. 90) über, in welcher sich über Quecksilber 1 ccm (vorher mit Leuchtgas gesättigten) absoluten Alkohols befindet. Das Leuchtgas wird mit letzterem 3 Minuten lang geschüttelt. Man hüte sich, beim Ueberführen des Gases in die Pipette das Sperrwasser weiter als bis in die Capillare treten zu lassen, damit keine Verdünnung des Alkohols mit Wasser eintritt. Noch ängstlicher hat man Acht zu geben, dass beim Zurückführen des von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen befreiten Leuchtgases in die Hempel'sche Bürette kein Alkohol in die Verbindungscapillare tritt. Es handelt sich nun noch darum, den im Leuchtgase noch vorhandenen Alkoholdampf zu absorbiren, zu welchem Zwecke man das Gas wieder in eine Hempel'sche mit Quecksilber gefüllte Pipette überführt, in welcher sich über dem Quecksilber 1 ccm von mit Leuchtgas gesättigtem Wasser befindet. Man schüttelt mit diesem das Leuchtgas 3 Minuten lang und führt es dann in die Bürette zurück.

Bisher fand man, da die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in bedeutendem Grade von Natronlauge absorbirt werden, den Kohlensäuregehalt des Leuchtgases zu hoch und die Gesamtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe zu niedrig.

Leybold³⁾ hat eine vortreffliche, sehr eingehende Anleitung zur Untersuchung von Leuchtgas, Oelgas, Wassergas etc. mit Hilfe der Bunte'schen Bürette gegeben. Wir bedauern, dass der Raum uns nicht gestattet,

¹⁾ Ber. 1891, 1162.

²⁾ Vgl. die Bestimmung des Benzols im Leuchtgase durch Abkühlung desselben auf — 22° nach Sainte Claire-Deville (J. Gasbel. 1889, 652 u. 690) nach J. usines à gaz; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb.“ 12, 196.

³⁾ J. Gasbel. 1890, 239, 257, 277 u. 299.

näher auf diese sehr instructive Anleitung einzugehen. Wir müssen uns hier mit folgenden Erläuterungen begnügen.

Die Ausführung der Wasserstoffbestimmung geschieht entweder mittelst zweier Bunte'scher Büretten, zwischen welchen sich das Röhrchen mit Palladiumdraht befindet, oder aus der Bürette in die Hempel'sche einfache Gaspipette und zurück; im Nothfalle kann auch statt der einen Bürette eine 100 ccm-Messpipette dienen. Im Laboratorium wird am einfachsten die Hempel'sche Gaspipette benutzt.

Bei Leuchtgas oder Wassergas werden 25 ccm des Gasrestes zur Bestimmung des Wasserstoffes gebraucht. Man füllt zu diesem Zwecke nach der Kohlenoxydbestimmung den ganzen Gasrest in eine zweite Bunte'sche Bürette über, wäscht die erste mit verdünnter Salzsäure aus, füllt mit Wasser und drückt 25 ccm des Restes zurück unter Auslaufenlassen von Wasser. Der Druck wird eingestellt, das angewandte Volumen gemessen. Das Einlassen von Luft geschieht auf einfache Weise durch Oeffnen des unteren, dann des oberen Hahnes, so dass die Luft mit dem Innern der Bürette communicirt. Ein Austreten von Gasrest ist hierbei nicht zu befürchten. Ist der Wasserspiegel bis 110 ccm (d. h. 10 ccm unter Null) abgelaufen, so schliesst man den unteren Hahn, dann rasch den oberen, stellt den Druck ein und liest das Volumen von oben herunter ab.

Leybold (l. c.) verbrennt das Methan stets in dem noch Wasserstoff enthaltenden Gasreste, dessen Wasserstoffgehalt er zuvor ermittelte. Man kann zwar selbstverständlich auch in dem nach der Bestimmung des Wasserstoffes verbleibenden Gasreste das Methan bestimmen, doch hat dies seine missliche Seite und ist nach Leybold nicht zu empfehlen. Die Verpuffung geschieht in der Hempel'schen Explosionspipette, welche mit destillirtem Wasser gefüllt ist. Es ist nicht zu rathen, wie es manchmal geschieht, mit Natronlauge zu füllen, welche die gebildete Kohlensäure sogleich absorbirt, weil Natron die dünnen Glaswände angreift und so zum Zerplatzen geneigt macht. Vorsicht ist nach Leybold bei der Verpuffung überhaupt geboten. Manche Pipette hält gegen 100 Explosionen aus, während eine andere, ohne ersichtlichen Fehler, schon nach drei Operationen unter heftigem Knall explodirt, so dass die ganze Pipette in herumfliegende Glasstückchen zersplittert. Ueberhängen eines Handtuches ist als Sicherheitsmaassregel anzurathen.

Es ist nun selbstverständlich nothwendig, vor Ausführung der Methanbestimmung die Grössen der Luftzumischung zum Gasrest zu kennen, um eine vollständige Verbrennung von Wasserstoff und Methan zu erzielen, dabei aber auch eine bestimmte Grösse der Contraction zu haben, so dass sich der verbleibende Rest auf einmal in der Bürette messen lässt. Im Verlauf von Hunderten von Analysen wurde ausprobiert, dass etwa 125 ccm

Luft zum (aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehenden) Gasrest eben die richtig passende Grösse ist.

Wie man nun den Gasrest berechnet, welcher im Maximum für diese 125 ccm Luft zur Verpuffung benutzt werden darf, lehrt folgendes von Leybold (l. c.) angegebenes Beispiel.

Man habe in einem Leuchtgas nach Absorption von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd einen Gasrest von 83,5 ccm und in demselben (auf den ganzen Gasrest berechnet) 47,4 ccm (also Volumprocente) Wasserstoff gefunden. Demnach bestand der Gasrest aus:

Wasserstoff	47,4
Methan und Stickstoff	36,1
	83,5

Rechnet man nun zur völlig sicheren Verbrennung für Wasserstoff das 2 $\frac{1}{2}$ fache, für Methan aber das 10fache Luftvolumen, so hat man nöthig	
für 47,4 ccm Wasserstoff	47,4 \times 2,5 = 118,5 ccm Luft
und - 36,1 - Methan und Stickstoff	36,1 \times 10 = 361,0 - -
also für 83,5 ccm Gasrest	479,5 ccm Luft

Aus der Proportion

$$83,5 : 479,5 = x : 125$$

folgt $x = 21,8$ ccm Gasrest auf 125 ccm Luft.

Man wird also rund 20 ccm Gasrest mit 125 ccm Luft zu mischen haben. Da die Bürette nur 110 ccm fasst, so muss es auf zweimal geschehen, was Leybold (l. c. S. 278) folgendermaassen bewerkstelligt.

Man öffnet den unteren Hahn so, dass Wasser ausfliesst, darauf den oberen, den Dreiweghahn, nach aussen; es fliesst nun Wasser aus und tritt Luft nach, ohne dass irgend etwas an Gasrest verloren gehen kann. Ist der Wasserstand bei 110, d. h. + 10, angelangt, so wird der untere Hahn, dann der obere geschlossen; es kann der Druck eingestellt und das Volumen gemessen werden. Die Explosionspipette füllt man durch Einblasen bis zum Ende des Schlauchs mit Wasser und schliesst den Glashahn; das Schlauchstück wird an den Dreiweghahn angesteckt, während die Bohrung des letzteren nach oben geöffnet ist. Es soll nun die Gasluftmischung in die Pipette gedrückt werden; um keinen Gasverlust zu erfahren, stellt man Unterdruck durch kurzes Oeffnen des unteren Hahns her, aus welchem etwas Wasser ausfliesst und dreht nun den oberen vollständig um. Der Hahn der Pipette wird geöffnet, das Gasvolumen hinübergedrückt, bis Wasser in den Dreiweghahn tritt. Letzterer wird dann so gestellt, dass die gerade Bohrung vom Messrohr in den Trichter offen steht. Es fehlen nunmehr noch 35 ccm Luft, welche als zweites Volumen nachgemessen und nachgedrückt werden müssen. Man öffnet den unteren Hahn und lässt das Wasser im Trichter auslaufen, ebenso aus der Bürette, so dass Luft nachtritt bis ungefähr zum Stand 65 ccm. Der Dreiweghahn wird in

Zwischenstellung geschlossen, der Trichter mit Wasser gefüllt, der Druck eingestellt und das Volumen Luft gemessen. Ebenso wie vorher kann nun etwas Unterdruck hergestellt, der Dreiweghahn gedreht und die Luft in die Pipette gedrückt werden, bis Wasser die Capillarrohre vollständig erfüllt. Man schliesst den Glashahn, sowie den Schraubquetschhahn, letzteren dicht am Capillarrohr, und schüttelt die Pipette tüchtig um. Letzteres darf nicht versäumt werden, da sonst die Explosion häufig erst spät nach der Mischung der Gase eintritt.

Vorbereitung und Ausführung der Explosion beschreibt Leybold (l. c. S. 277) wie folgt:

An das Capillarrohr der Explosionspipette ist mit Schellacklösung und Drahtverschluss ein Stückchen dickwandigen Kautschukschlauches befestigt; brauner, dünner Schlauch hält hier länger als schwarzer. Daran ist ebenso ein rechtwinklig gebogenes Capillarrohr angesetzt, so dass ein Stück Schlauch frei bleibt, genügend, um einen Schraubquetschhahn einzufügen. Am anderen Ende des Capillarrohres ist noch ein Stückchen schwarzen Schlauchs angebracht, welches an den Hahn der gewöhnlich verwendeten Gasbürette gut schliesst. Die eingeschmolzenen Platindrähte werden um die am Gestell angebrachten Messinghaken einmal gewickelt und am vordringenden Ende umgebogen. Derein werden die Drähte am Inductionsapparat gehängt. Der Glashahn wird stets mit etwas Talg eingefettet, damit er ohne Anstand rasch drehbar ist; der Hahnschlüssel wird zweckmässig an den Hahnkopf angebunden, um ein Herausschleudern bei der Verpuffung zu vermeiden. Der Wasserstand in der Pipette ist so zu stellen, dass in der oberen Kugel höchstens 1 ccm hoch Wasser steht. Als galvanisches Element dient eine kräftige Stöhrer'sche Tauchbatterie mit ein oder zwei Zinkplatten. An dieselbe ist ein Inductionsapparat angefügt, dazwischen ein Einschalter; beide sind vortheilhaft an der Wand befestigt, der Einschalter einige Meter von der Explosionspipette entfernt, doch so, dass man dieselbe im Auge behalten kann. Ist die Pipette zur Verpuffung fertig, so werden die Drähte eingehängt, die Zinkplatten gesenkt und für einen Augenblick eingeschaltet. Meist erfolgt gleich unter Lichterscheinung die Verpuffung, die Glaskugel wird heiss; der Glashahn wird sogleich geöffnet.

Verpufft man Methan allein mit Luft und absorbirt im Reste die entstandene Kohlensäure, so ist $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$, d. h. $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ verschwunden, es hat sich eine bedeutende Contraction gebildet, deren Grösse gleich dem vorhandenen Volumen Methan + dem doppelten Volumen Sauerstoff beträgt = 3 Vol. $\frac{1}{3}$ der Contraction war also Methan, $\frac{2}{3}$ verbrauchter Sauerstoff. Der Rest ist Stickstoff und überschüssiger Sauerstoff.

Wird dagegen ein Gemenge von a Vol. Methan und b Vol. Wasserstoff mit überschüssiger Luft verpufft, so entsteht eine Gesamtcontraction,

entsprechend a Vol. Methan + 2 a Vol. Sauerstoff und b Vol. Wasserstoff + $\frac{b}{2}$ Vol. Sauerstoff. Ist diese letztere Contraction (wie dies ja bei jeder in dieser Weise vorgenommenen Methanbestimmung der Fall sein muss) für den Wasserstoff bekannt, so kann sie von der Gesamtcontraction abgezogen und so die Contraction für Methan erhalten werden. $\frac{1}{3}$ der letzteren war Methan. Enthielt der verwandte Gasrest Stickstoff, wie es z. B. im Leuchtgase stets der Fall ist, so bleibt dieser ebenfalls im Rest.

Doch kehren wir zu unserer Methanbestimmung nach der wie beschrieben vollzogenen Verpuffung zurück, wobei wir wie bisher ganz den Ausführungen Leybold's¹⁾ folgen.

Es soll nunmehr das übrig gebliebene Gasvolumen nach Absorption der Kohlensäure in der Bürette gemessen werden; da es aber mit der Kohlensäure mehr beträgt als 110 ccm, also mehr als die Bürette fasst, so muss erstere während des Ueberleitens absorbirt werden. Dies geschieht, indem man das Sperrwasser der Bürette alkalisch macht; man gießt in den Trichter etwa 5 ccm Natronlauge zum Wasser und lässt dies etwa halb in das Messrohr treten, indem man den unteren Hahn öffnet und Wasser auslaufen lässt. Dann wird durch den Dreiweghahn das Messrohr mit der Pipette in Verbindung gesetzt, der Schraubquetschhahn geöffnet. Durch langsames Auslaufenlassen von Wasser aus dem unteren Hahn der Bürette wird während des Uebertretens des Gases die Kohlensäure an den benetzten Wänden weggenommen. Von Zeit zu Zeit werden die Wände neu befeuchtet, einfach durch Nachlassen von etwas Natronlauge aus dem Trichter, ohne dass der untere Hahn geschlossen zu werden braucht. Ist alles Gas übergetreten, so schliesst man den unteren Hahn, bringt den oberen in Zwischenstellung und nimmt die Explosionspipette weg. Von oben lässt man Lauge einlaufen, soviel eintreten will, schliesst und schüttelt die Bürette etwas, sodass die Kohlensäure sicher absorbirt wird. Die Lauge im Trichter wird durch Wasser ersetzt, die Wände etwas abgespült, dann der Druck eingestellt und abgelesen.

Es ist nun gegen den vorigen Stand eine gewisse Contraction, etwa 40 bis 42 ccm, eingetreten. Dieselbe wird vom angewandten Theil des Gasrestes auf den ganzen Gasrest umgerechnet, was etwa 166 bis 180 ccm ergibt, die Gesamtcontraction für Wasserstoff und Methan aus dem ganzen Gasrest. Wird hiervon die bei der Wasserstoffbestimmung berechnete ganze Contraction abgezogen, so ist der Rest die dem Sumpfgas entsprechende Contraction. Nach der vorher besprochenen Formel ist $\frac{1}{3}$ derselben ursprünglich Sumpfgas gewesen, und giebt diese Zahl direct Vol.-Proc. Methan an. Zur Controle des ganzen Vorganges wird in dem

¹⁾ J. Gasbel. 1890, 278.

von der Verpuffung bleibenden Rest eine Sauerstoffbestimmung mit Phosphor angestellt. Der für Wasserstoff verwendete Sauerstoff ist bekannt, ebenso der für Methan verbrauchte; mit dem gefundenen Rest zusammen muss die Summe mit dem zugesetzten Sauerstoffquantum, aus der Luft berechnet, ziemlich genau übereinstimmen.

Ein Beispiel der Methanbestimmung (unser altes Beispiel von S. 970)

Gasrest	83,5 ccm			
Verwendet: Gasrest	20,5 -	(statt 21,8 berechnet)	Sauerstoff	
mit Luft bis	+ 45,7 -	1. 110,0 ccm	+ 4,0 ccm	
nach der Verpuffung	+ 4,0 -	dazu 2. 35,7 -	Luft	0,1 -
	Contraction 41,7 ccm	145,7 ccm ¹⁾	Gesamtcontraction	169,85
20,5 : 41,7 = 83,5 : x			— Wasserstoffcontraction	71,14
x = 169,85			bleibt Methancontraction	98,71
		$\frac{1}{3} \times 98,71 = 32,9$ Proc. Methan.		
	Zum Gasrest Luft zugesetzt	125,2 ccm		
	entsprechend Sauerstoff	26,29 -		
Verbraucht Sauerstoff für	11,64 ccm	Wasserstoff	5,82 ccm	
- - -	8,08 -	Methan	16,16 -	
		Wiedergefunden	4,1 -	
		Gesammtsauerstoff	26,08 ccm	

Diese Zahlen für Wasserstoff und Methan sind folgendermaassen erhalten:

$$\begin{aligned}
 83,5 \text{ ccm Gasrest} : 47,4 \text{ ccm Wasserstoff} &= 20,5 : x \\
 &= 11,64 \text{ ccm Wasserstoff} \\
 \text{und } 83,5 \text{ ccm Gasrest} : 32,9 \text{ ccm Methan} &= 20,5 : x \\
 &= 8,08 \text{ ccm Methan.}
 \end{aligned}$$

Wie jeder in der Praxis beschäftigte Chemiker gern zugeben wird, hat sich Leybold mit seiner überaus eingehenden und sachverständigen Beschreibung der Analyse von Leuchtgas, Wassergas, Oelgas etc. mittelst der Bunte'schen Bürette ein hohes Verdienst um die Förderung der technischen Gasanalyse erworben. So häufig bisher Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, (zur Noth auch noch Wasserstoff im dazu eingerichteten Orsat'schen Apparate S. 808) in allen chemischen Fabriken mit geregelter analytischer Controle bestimmt wurde, so schritt man doch nur ungern — wir haben hierbei stets die durchschnittliche analytische Controle, nicht die die Minderheit bildenden lobenswerthen Ausnahmen im Auge — zu regelmässigen Wasserstoff- und Methanbestimmungen, obgleich doch jede grössere chemische Fabrik hierzu — durch eigenes oder von der betr. Gasanstalt geliefertes Steinkohlengas oder durch im eigenen Betrieb gewonnenes Oelgas, Wassergas, Mischgas, Generator-, Hohofen-, Rauchgas

¹⁾ 145,7 ccm in die Explosionspipette eingefüllt auf zweimal, das erste Mal 110,0 ccm, das zweite Mal 35,7 ccm.

u. s. w. — reichlich Gelegenheit bietet. Es fehlte eben noch an einer wirklich eingehenden, aus der Praxis kommenden und für die Praxis ausschliesslich berechneten ausführlichen Anleitung, wie sie nun Leybold geliefert hat. Wir ermangeln daher nicht, seine höchst lesenswerthe Abhandlung¹⁾ dem eingehenden Studium Jedermann zu empfehlen, der sich mit technischen Gasanalysen beschäftigt.

Der Thörner'sche Universalapparat²⁾ zur Ausführung genauer und vollständiger Analysen von Leuchtgas, Generatorgas und sonstigen Industriegasen findet sich im 3. Band der „Untersuchungsmethoden“ beschrieben und abgebildet, wobei auch eine vollständige Analyse des Leuchtgases mittelst dieses Apparates an einem Beispiele beschrieben ist.

Die Analyse des bekanntlich von vielen chemischen Fabriken zum eigenen Gebrauch selbstfabricirten Oelgases erfolgt — mutatis mutandis — nach denselben Grundsätzen wie die des Steinkohlengases. Man hat dabei nach Leybold³⁾ nur zu beachten, dass im Allgemeinen leichte Kohlengase hohen Gasrest von hohem Wasserstoff- und niedrigem Methangehalt, schwere Mischgase und Oelgas wenig Gasrest mit dem umgekehrten Verhältnisse geben. Bei Kohlengas kann man dann entsprechend viel Gasrest, etwa 20 ccm, zur Methanbestimmung verwenden, während schwere Cannelgase etwa 17—18 ccm, Oelgas nur 14 ccm zur Verpuffung gestatten. Methan gebraucht eben, wie schon früher erläutert wurde, bei Weitem mehr Luft, das 10 fache Volumen, als Wasserstoff, der nur das $2\frac{1}{2}$ fache nöthig hat.

Analysen von Kohlengas, Oelgas, Wassergas u. s. w. finden sich im 3. Bd. der „Untersuchungsmethoden“. (Siehe auch die zahlreichen von Leybold⁴⁾ mitgetheilten Analysen von Kohlen-, Cannel-, Oel-, Misch- und Wassergas.)

4. Die Verbrennungswärme. Man kann nach Leybold's zahlreichen, auf Grund der (l. c.) mitgetheilten Analysen ausgeführten Berechnungen annehmen, dass zur vollständigen Verbrennung von 1 ccm der verschiedenen Gase nöthig sind folgende Cubikmeter Luft: bei gewöhnlichem Steinkohlengas 5—6, bei Cannelgas 7—9, bei Oelgas 10—11 und bei Wassergas 2— $2\frac{1}{2}$.

Zur Berechnung des Heizwerthes von Steinkohlengas theilen wir nachfolgende zwei einfache Methoden mit.

a) Für bei der technischen Betriebscontrole nöthig werdende derartige Berechnungen hat man sich für die brennbaren Bestandtheile des Leuchtgases folgende Factoren zu merken, mit welchen man die gefundenen

¹⁾ l. c. (siehe Nota 1 S. 781). Wie wir hören, wird diese Abhandlung demnächst als eigener Separatabdruck von Leybold herausgegeben werden.

²⁾ Chem. Z. 1891, 767.

³⁾ J. Gasbel. 1890, 278.

⁴⁾ Ibidem S. 303, 304 u. 305.

Vol.-Proc. derselben Bestandtheile jeweils zu multipliciren hat, um aus der zusammengerechneten Totalsumme der so entstandenen Producte den annähernden Heizwerth des betr. Gases in Calorien pro 1 cbm zu erfahren (wobei für die wasserstoffhaltigen Bestandtheile die Verbrennungswärme nicht zu flüssigem Wasser, sondern zu Wasserdampf gerechnet wird).

Die genannten Factoren sind:

H	26·5
CO	30
CH ₄	85
Schwere Kohlenwasserstoffe	249

Es habe beispielsweise ein Leuchtgas folgende Zusammensetzung:

	Vol.-Proc.
CO ₂	1·6
CO	9·6
H	49·6
CH ₄	30·7
Schwere Kohlenwasserstoffe .	4·7
N	3·8
	100·0

Man hat demnach:

$$\begin{aligned}
 H &= 49\cdot6 \times 26\cdot5 = 1314 \\
 CO &= 9\cdot6 \times 30 = 288 \\
 CH_4 &= 30\cdot7 \times 85 = 2609 \\
 \text{Schwere Kohlenwasserstoffe} &= 4\cdot7 \times 249 = 1170 \\
 &\hline
 &5381
 \end{aligned}$$

Das betreffende Leuchtgas hat also pro Cubikmeter einen annähernden Heizwerth von 5381 Calorien. Für die folgenden Gase kann man durchschnittlich die darunterstehenden Zahlen als mittlere Heizwerthe betrachten.

Generatorgas	Generatorwassergas	Dowsongas	Wassergas
773	1026	1313	2884

b) Eine einfache Methode zur Bestimmung des Brennwerthes von Leuchtgas (und Gasmischen überhaupt) hat Lothar Meyer¹⁾ mitgetheilt. Bekanntlich werden die Ergebnisse der Gasanalysen stets nach Volumen, die Verbrennungswärmen aber nach Gewicht, und zwar entweder für einen Gewichtstheil oder für das Moleculargewicht jedes Stoffes angegeben. Die dadurch gebotene lästige Umrechnung von Volum auf Gewicht und umgekehrt kann man auf eine sehr einfache Weise umgehen. Die Moleculargewichte aller Gase erfüllen alle bekanntlich den gleichen Raum und zwar, wenn sie in Grammen abgewogen werden, von 22,312 Liter bei 0° und 760 mm. Enthält nun irgend ein Gasmisch in 1 Vol. den

¹⁾ Ber. 1889, 883; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb.“ 12, 198.

Bruchtheil x irgend eines Bestandtheiles, so findet sich in dem Volumen von 22,312 Liter derselbe Bruchtheil x des Moleculargewichtes. Wir brauchen daher nur die moleculare Verbrennungswärme jedes Bestandtheiles mit dem Gehalte eines Volumens des Gemisches an dem betreffenden Stoffe zu multipliciren, um den Antheil dieses Bestandtheiles an der von 22,312 Liter des Gemisches gelieferten Verbrennungswärme zu erhalten. Wenn z. B. ein Leuchtgas 34,02 Proc. Grubengas enthält oder 0,3402 Vol. in der Volumeneinheit, so ist in 22,312 Liter $0,3402 \times \text{CH}_4$ (Mol.-Gew.) enthalten. Da die Verbrennungswärme des Moleculargewichtes Methan nach Julius Thomson 211 930 Cal. beträgt, so liefert diese Quantität $0,3402 \times 211\,930 = 72\,099$ Cal. Berechnet man in gleicher Weise den Antheil aller Bestandtheile und dividirt die Summe aller durch 22,312, so erhält man die Verbrennungswärme von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm. Nachstehend das Ergebniss einer solchen Berechnung für Leuchtgas (Zusammensetzung nach Bunsen's „gasometrischen Methoden“, 2. Aufl. S. 142):

Volumtheile	Moleculare Verbrennungswerthe	Product
0·4620 K ₂	68 448 Cal.	31 623 Cal.
0·3402 CH ₄	211 930 -	72 099 -
0·0888 CO	67 960 -	6 035 -
0·0255 C ₂ H ₄	333 350 -	8 500 -
0·0121 C ₃ H ₆	492 740 -	5 962 -
0·0133 C ₆ H ₆	787 950 -	10 480 -
Verbrennungswärme von 22,312 l = 134 699 Cal.		
		1 l = 6 037 -

In diesem Falle giebt also 1 Liter Steinkohlengas rund $\frac{3}{4}$ soviel Wärme wie 1 g Kohle (8080) oder 1 cbm soviel wie 0,75 kg Kohle¹⁾.

5. Photometrie²⁾. Den Leuchtwerth eines Gases ermittelt man mit dem Bunsen'schen oder Rumford'schen Photometer. In Leuchtgasfabriken muss man selbstverständlich für die so unendlich wichtigen, continuirlich auszuführenden photometrischen Messungen mit den besten und genauesten Apparaten, ohne Rücksicht auf den Kostenpunkt, ausgerüstet sein. Anders steht die Sache in den zahlreichen chemischen Fabriken, welche sich ihr Kohlen- oder Oelgas selbst herstellen. Da wird man eine Ausgabe von 150 Mark oder mehr für ein doch nur periodisch benutztes Photometer vielfach vermeiden und sich in der Schreinerwerkstätte der

¹⁾ Vgl. auch noch Aimé Witz, „pouvoir calorifique du gaz d'éclairage“. Ann. chim. phys. Octobre 1885 und Slaby, „Der Heizwerth des Leuchtgases mit Bezug auf die Verwendung in Gasmaschinen“ (J. Gasbel. 1890, 139; Dingl. 278, 135); Biedermann's Jahrb. 13, 190; sowie Fischer's Bemerkungen hierzu (Z. angew. Ch. 1890, 242; Biedermann's Jahrb. l. c.).

²⁾ Die in Gasfabriken gebräuchlichen Photometer (von Bunsen, Lowe und Sugg) finden sich im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.

Fabrik ein einfaches Bunsen'sches Photometer mit verschiebbarem Schlitten u. s. w. oder noch einfacher die zu einem Rumford'schen Photometer nöthigen Utensilien anfertigen lassen.

Man lässt sich in letzterem Falle einen aus einer auf zwei Füßen stehenden Bretterwand gebildeten Schirm herstellen und heftet auf denselben einen weissen Bogen Papier mittelst Zeichenstifte auf. Ferner bedarf man noch eines in einem Fuss stehenden, schwarz angestrichenen Stockes. Man verdunkelt das Zimmer völlig, stellt den Schirm auf den Fussboden und etwa 1 m von ihm entfernt eine Gaslampe, in welcher das zu untersuchende Gas brennt und ziemlich dicht vor den Schirm den schwarzen Stock. Nun nähert man von der Seite die Normalkerze dem Schirm und verschiebt Kerze und Brenner so lange vorsichtig vor-, rück- und seitwärts, bis die zwei auf den Schirm geworfenen Schatten möglichst gleich in der Intensität der Farbe sind. Man operirt zweckmässig so, dass die beiden Schatten in Form breiter Schattenbänder sich auf dem weissen Papier des Schirmes dicht begrenzen. Auf diese Weise kann man die Farbenintensität beider Bänder sehr scharf mit einander vergleichen. Ist die Intensität beider gleich, so misst man mit dem Meterstab die Entfernung der Kerze und des Brenners vom Papierschirm. Die Lichtstärken beider verhalten sich bekanntlich proportional den Quadraten der Entfernungen.

Nach Sainte Claire-Deville beträgt der Verlust an Leuchtkraft für Kohlensäure 2,7 Proc. pro 1 Proc. Kohlensäure (vgl. unsere Bemerkungen auf S. 945) und für Stickstoff 1,8 Proc. pro 1 Proc. Stickstoff im Gase. Derselbe Verfasser unterscheidet auf Grund seiner Eintheilung der Kohlen in 5 Typen zwischen reichem, armem und mittlerem Gas und giebt für jedes dieser drei Gasarten den wahrscheinlichen Beitrag der einzelnen Gasbestandtheile zur Erzeugung von 100 Lichteinheiten in folgender Tabelle.

Bestandtheile	Reiches Gas	Armes Gas	Mittleres Gas
	(Typus III, IV u. V)	(Typus I u. II)	
	Proc.	Proc.	Proc.
Aromatische Kohlenwasserstoffe	40—50	70—85	65—65
Schwere Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Propylen, Acetylen)	30—15	15—7	10—20
Sumpfgas	12—10	10—8	10—10
Höhere Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe	18—25	5—0	15—5
	100—100	100—100	100—100

Die Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck¹⁾ ist neuerdings durch Beschluss des Vereins deutscher Gas- und Wasserfachmänner als die unter dem Namen „Hefner-Licht“ zukünftig bei Lichtmessungen anzuwendende Lichteinheit adoptirt worden und es wäre demnach die Lichteinheit „die Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem, 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen“.

Die beste der in Deutschland sonst als Lichteinheit verwendeten Normkerzen ist die Münchener Stearinkerze²⁾, welche aus einem Stearin von 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff fabricirt sein und in der Stunde 10,2 bis 10,6 g Material bei einer Flammenhöhe von 52 mm verbrauchen soll.

Die Paraffinkerze des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner soll aus Paraffin von nicht unter 55° C. Schmelzpunkt hergestellt und bei einem Durchmesser von 20 mm so lang sein, dass 6 Kerzen 500 g wiegen. 1 m des aus 24 baumwollenen Fäden hergestellten (zu dünnen!) Dochtes soll (trocken) 0,668 g schwer sein. Man photometirt, wenn die Kerzenflamme 50 mm Höhe zeigt, wobei Putzen des Dochtes gestattet ist.

In England benutzt man die Walrath- oder Spermacetikerze (London Standard Spermaceti Candle³⁾), in Frankreich die Carcellampe.

Harcourt's Pentanflamme⁴⁾ ist im 3. Bde. der „Untersuchungsmethoden“ beschrieben.

Aus 2770 Versuchen der Lichtmesscommission des deutschen Gas- und Wasserfachmännervereins ergab sich nach Schiele⁵⁾, dass die deutsche Vereinskerze = 1,224 Hefnerlampe, die englische Walrathskerze = 1,151 Hefnerlampe und 1 Hefnerlampe = 0,808 deutsche Vereinskerze = 0,870 englische Walrathskerze ist.

b) Undichtigkeiten in der Rohrleitung erkennt man nach Merz⁶⁾ wie folgt. In je 2 m Entfernung werden Probelöcher geschlagen. Ist der Boden im Winter hart gefroren, so breitet man zunächst vor dem Schlagen der Löcher über die zu untersuchende Rohrstrecke ungelöschten Kalk in 10—15 cm dicker Schicht aus, auf den Kalk streut man eine Sandschicht und giesst durch in letztere gemachte Löcher Wasser auf den Kalk. In 30 Minuten kann man auf diese Weise den Boden auf 30—50 cm

1) J. Gasbel. 1883, 880; 1884, 73 u. 766.

2) Schilling, J. Gasbel. 1877, 190 und Handbuch, 3. Aufl., S. 206.

3) Siehe 3. Bd. dieses Werkes.

4) Chem. News 36, 103; 44, 243.

5) J. Gasbel. 1890, 715.

6) J. Gasbel. 1888, 834.

tief aufweichen und alsdann in gewöhnlicher, angegebener Art Probelöcher schlagen. Man führt in letztere $\frac{1}{2}$ zöllige, 1 m lange Schmiederohre nicht tiefer als 40—60 cm in die Probelöcher ein¹⁾ und bringt in dem oberen Ende der Rohre mit Korkstöpsel versehene Glasröhrchen an. Darauf wird in die Glasröhrchen das mit Palladiumchlorür eben vor dem Versuche befeuchtete Papier angebracht. Das Befeuchten des letzteren ist mit Sorgfalt und zwar derart auszuführen, dass nur ganz wenig von der Palladiumlösung an das Papier gelangt, während dann die Capillarität die Anfeuchtung des übrigen Theiles besorgt.

Durch das Schwarzwerden des Papiers wird die Stelle der Gasentweichung angezeigt und zwar wird je nach der stärkeren oder schwächeren Lösung des Palladiumchlorürs die Reaction schneller und deutlicher oder langsamer und weniger deutlich erfolgen. Doch genügt in allen Fällen eine Einwirkungsdauer von 15 Minuten. Wenn dann noch keine Reaction eingetreten ist, findet auch (bei sonst richtig angestelltem Versuche) sicher keine Ausströmung statt.

Zeigt sich eine Reaction, so werden an der betreffenden Stelle noch Zwischenprobelöcher geschlagen, die dann 60—70 cm weit auseinander sind und man wird die Entweichungsstelle ohne Weiteres da erkennen, wo die Reaction am stärksten ist. — Wenn die Versuche zu keinem richtigen Resultate führen, so liegt der Fehler stets entweder am unrichtigen Tränken der Papierstreifen oder aber an dem zu tiefen Schlagen der Probelöcher.

Schauffler²⁾ verwendet zu diesen Versuchen Gold-Palladiumchlorür. (Näheres siehe unter „Prüfung auf Kohlenoxyd“ im Abschnitte „Luft“).

Eine einfache (namentlich auch bei Verwendung von Wassergas zu empfehlende) Vorrichtung zur Prüfung der Dichtigkeit der Gasleitungen hat Muchall³⁾ angegeben. Man prüft zweckmässig mittelst derselben jeden Abend nach Schluss der Beleuchtung, um sich zu überzeugen, dass weder ein Brenner noch offen, noch die Leitung undicht ist.

¹⁾ Es ist hierbei sehr wesentlich, dass man die Rohre nicht tiefer, als oben angegeben, einführt. Denn es könnte sonst die durch das zu tief eingeführte Rohr entweichende Grundluft aus tieferen, nicht mit Leuchtgas beladenen Stellen des Erdbodens kommen.

²⁾ J. Gasbel. 1888, 834 aus Journ. des usines à gaz.

³⁾ Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb.“ **11**, 209. Der kleine sehr nützliche Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

Petroleum.

Von

Dr. Böckmann.

Das Rohpetroleum wird durch fractionirte Destillation in fünf Hauptproducte zerlegt: Gasolin (Canadol), Naphta, Benzin (Petroleumbenzin, Petroleumäther, Ligroin), Brennöle und die als Schmiermittel etc. verwendbaren schweren Oele. Man erhält durchschnittlich aus 100 Th. pennsylvanischem Rohöl:

Gasolin	1,5	Theile
Gereinigte Naphta	10,0	-
Benzin	4,0	-
Zusammen	15,5	Theile.

Die Prüfung des Brennpetroleums erstreckt sich auf gewisse organoleptische Eigenschaften, auf specifisches Gewicht, Entflammungspunkt, fractionirte Destillation, photometrische Messung und auf den Nachweis verschiedener etwa vorhandener Beimengungen.

1. Organoleptische Prüfung. Die Farbe von gutem Brennpetroleum soll rein wasserhell, kaum gelblich, aber mit bläulicher Fluorescenz sein. Der Geruch soll schwach, nicht unangenehm, namentlich nicht durchdringend empyreumatisch sein. Bei der fractionirten Destillation einer grösseren Menge (etwa eines Liters) Petroleum darf sich im späteren Verlauf derselben der Inhalt des Destillationskolbens nicht dunkel und schwarz färben und darf sich kein Geruch nach schwefeliger Säure oder Schwefelwasserstoff bemerkbar machen (Gehalt an Schwefelsäure von der Reinigung).

2. Das specifische Gewicht bei 15° soll nicht unter 0,795 und nicht höher als 0,804 sein. Hat man es bei anderer Temperatur genommen, so ist dasselbe umzurechnen nach der Formel:

$$S = S' + \frac{2}{3}(t - 15),$$

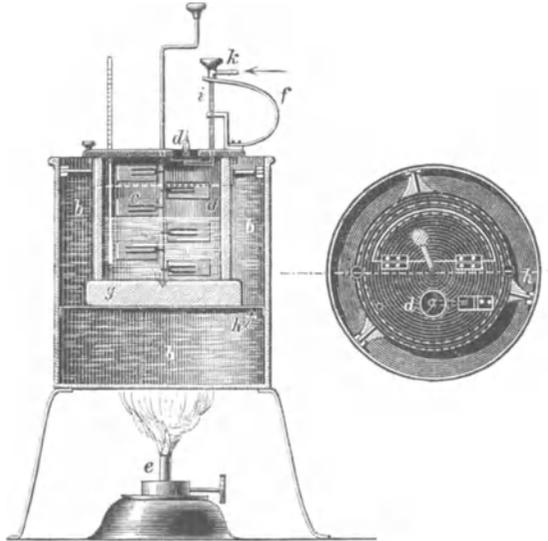
worin S das specifische Gewicht bei 15°, S' das direct ermittelte specifische Gewicht, t die Temperatur, bei welcher es genommen wurde, bedeutet.

Nach Höfer¹⁾ sind die lichtereren Erdöle in der Regel leichter als die dunklen. Die Dichte variirt nach ihm in den verschiedenen Oelgebieten wie folgt: Pennsylvanien 0,757—0,875, Gebiet Baku 0,780—0,890 und Galizien 0,779—0,902.

Man bestimmt die Dichte meistens mittelst Aräometers. Als Ausdehnungscoefficienten (bei Berechnung der Expansionsräume der Versendungsbehälter des Oeles u. dgl.) kann man rund 0,00072 für 1° in Rechnung stellen²⁾.

3. Entflammungspunkt. Das deutsche Reichs - Gesundheitsamt verlangt als Minima der Zulässigkeit einen Entflammungspunkt von 37,7° C.

Fig. 105.



und einen Entzündungspunkt von 43,3°. In anderen Ländern sind die zulässigen Minima für den Entflammungspunkt meistens höher als in Deutschland. Als obere Grenze der Entzündungstemperatur eines brauchbaren Brennpetroleums wird man ungefähr 60° anzusehen haben. Petroleum mit einem noch höheren Entzündungspunkt wird mit trüber oder russender Flamme brennen. In Deutschland und England ist zur Ermittlung des Entflammungspunktes bekanntlich der Abel'sche Apparat

¹⁾ „Das Erdöl und seine Verwandten“, 1888, S. 29 u. 30.

²⁾ Eine Tabelle, welche die Beziehungen zwischen Ausdehnungscoefficienten und Dichte verschiedener Rohöle mittheilt, findet sich im citirten Buche von Höfer (S. 33) angegeben.

amtlich anerkannt und gültig. Diesem Apparate ist eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigegeben, auf welche wir hier verweisen müssen. Unter den zahlreichen anderen Apparaten zu dem gleichen Zweck sind als besonders taugliche der von Engler¹⁾ und von Heumann²⁾ hervorzuheben. Wir beschreiben hier letzteren. Derselbe besteht aus einem auf 3 Füßen ruhenden, mit einer Spirituslampe erhitzten Wasserbad aus Messingblech (*b*) und dem aus dickem Glase hergestellten Petroleumgefäß *a*. Letzteres wird zur Hälfte mit dem zu prüfenden Petroleum gefüllt (mit Hilfe eines mit Hahn und Marke versehenen Glastrichters, um das lästige Saugen mit der Pipette zu vermeiden) und darauf mit dem Rührwerk, Zündvorrichtung und Thermometer tragenden Hartgummideckel verschlossen. Das Rührwerk besteht aus einem verticalen Messingstab, welcher oben mit einer Kurbel versehen ist, am unteren Ende in eine Ausbohrung des Glasbodens führt und unterhalb des Deckels sechs schräg gestellte Schaufeln von Messingblech trägt. Bei der Drehung der Kurbel wird das Petroleum sowohl wie die über ihm befindliche Luft — doch jedes für sich — continuirlich durchgerührt, wobei die schräge Stellung der Schaufeln ein Emporheben des Oeles resp. der Luft bewirkt und somit die gleichmäßige Mischung sichert. Die Zündvorrichtung besteht aus einem mehrmals gebogenen Messingröhrchen *dik*, in welches bei *k* durch einen dünnen Kautschukschlauch Leuchtgas geleitet wird. Das aus der Spitze bei *d* ausströmende Gas liefert ein etwa 5 mm hohes Flämmchen. Die Brennermündung befindet sich innerhalb einer kreisförmigen Oeffnung des Hartgummideckels, welche durch ein sich von unten anlegendes Hartgummischiebchen gewöhnlich geschlossen ist.

Soll der Zündungsversuch ausgeführt werden, so drückt man auf den bei *kf* befindlichen Knopf, wodurch das Zündflämmchen sammt dem Hartgummischiebchen sich in das Innere des Glasgefäßes herabsenkt und die Entflammung des Dampf-Luftgemisches daselbst bewirkt, wenn dasselbe bereits genügenden Gehalt an Oeldampf besitzt. Fand beim Niedertauchen des Zündflämmchens Verpuffung der mit Luft gemengten Petroleumdämpfe statt, so wird das Zündflämmchen ausgeblasen und eine blaue Flamme schlägt in das Innere des Glasgefäßes hinab. Brennt das Flämmchen fort, so ergreift man die Kurbel und dreht sie langsam herum, bis das Thermometer um einen ganzen oder halben Grad gestiegen ist, worauf abermals der Knopf einen Augenblick niedergedrückt wird u. s. f., bis endlich das Zündflämmchen von dem verpuffenden Dampf-Luftgemisch ausgeblasen wird.

Zwei neue Apparate zur Bestimmung der Explosivkraft des Petroleums

1) Berichte der Naturforscher-Vers. Baden-Baden 1879.

2) Chem. Ind. 1884, 188; E. Leybold's D.R.P. 25185 v. 17. Juni 1883.

in Lampen (d. h. des Grades der Feuergefährlichkeit desselben im Momente des Anzündens) hat Gawalowski¹⁾ construirt.

4. Die fractionirte Destillation ist unerlässlich zur Beurtheilung des Werthes eines Erdöles hinsichtlich seiner Leuchtkraft, falls man nicht umständliche photometrische Messungen vornehmen will. Sie klärt auch darüber auf, ob ein Petroleum beispielsweise Zusätze von leichter siedenden Kohlenwasserstoffen (Petroleumbenzin u. dgl.) oder von schweren Oelen erhalten hat. Seit den letzten fünf Jahren wird das in Deutschland consumirte Petroleum, um es dem Abeltest ohne sorgfältige Abscheidung der leichter siedenden Kohlenwasserstoffe genügen zu lassen, mit grösseren Mengen schwerer Oele versetzt. So fand Engler²⁾ als Mittel für die Zeit vor 1883 in einer grösseren Reihe von Versuchen 22,9 Vol.-Proc. unter 150° und 11,5 Vol.-Proc. über 300°, für die Zeit nach Beginn 1883 dagegen 15,1 Vol.-Proc. unter 150° und 25,4 Vol.-Proc. über 300° siedender Oele.

Man fractionirt in einem der bekannten Fractionirkölbchen etwa 200 ccm Petroleum, verbindet jenes mit einem nahezu 1 m langen Ableitungrohr ohne Kühler und leitet nach Beilstein³⁾ die Destillation so, dass in 1 Minute ungefähr 2 g übergehen. Was bis 150° übergeht, wird für sich aufgefangen, ebenso das zwischen 150° und 270° übergehende. Man bestimmt das Gewicht beider Destillate und des Rückstandes. Bei der Destillation hat man, falls man überhaupt verwertbare Zahlen erhalten will, die Vorschrift von Engler (l. c.) zu beachten, welcher fand, dass man völlig willkürliche Zahlen bekommt, wenn man einfach bis zu dem gewünschten Temperaturgrad erhitzt und alsdann ohne Wegnahme der Flamme langsam weiter destillirt. Man muss vielmehr, sowie die betreffende Temperatur erreicht ist, die Lampe wegnehmen und das Thermometer um mindestens 20° wieder sinken lassen. Hierauf erhitzt man von Neuem zum Kochen auf dieselbe Temperatur und fährt mit diesem Abkühlen und Wiedererhitzen so lange fort, als beim Wiedersieden noch messbare Mengen übergehen. Bei Einhaltung dieser absolut nöthigen Vorsicht stimmen die erhaltenen Resultate (auch bei zwei Beobachtern) bis auf 1 Proc. miteinander überein.

Bei einem Gehalte von höchstens 5 Proc. unter 150° siedender Bestandtheile kann das geprüfte Petroleum als genügend gefahrlos gelten, obwohl man sich davor zu hüten hat, nach den Resultaten der fractionirten Destillation die Feuergefährlichkeit taxiren zu wollen. Enthält ein Leuchtöl nicht über 15 Proc. oberhalb 270° siedender Bestandtheile, so brennt es

¹⁾ Oel- und Fett-Ind. 1892, 465.

²⁾ Chem. Ind. 8, 44.

³⁾ Chem. Ind. 7, 386.

in den Lampen gut. Je höher der Procentgehalt an diesen Schwerölen ist; desto schlechter brennt das Oel, weil mit steigendem Siedepunkt und specifischem Gewicht die Petroleumöle immer schwerer von den Lampendochten aufgesogen werden und weil die schwer siedenden Oele beim Brennen einen koksartigen Kohlenring am Dochte abscheiden. Das russische Leuchtöl brennt nach Beilstein (l. c.) besser als das amerikanische, ist weit weniger feuergefährlich und giebt bei gleichem Consum etwa 10 Proc. mehr Licht. Dies erklärt sich daraus, dass das kaukasische Erdöl aus den kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n}$, das amerikanische aus den Gliedern der Reihe $C_n H_{2n+2}$ besteht. In Uebereinstimmung mit Beilstein fand Engler (l. c.), dass das kaukasische Petroleum (Baku) weit bessere Zahlen bei der fractionirten Destillation giebt (7 Vol.-Proc. unter 150° und 4,5 Vol.-Proc. über 300° siedender Kohlenwasserstoffe wurden in einer Versuchsreihe durchschnittlich gefunden).

5. Die photometrische Messung erfolgt nach S. 976.

Wenn man nun unter Leuchtkraft das Product aus Lichtintensität (H) und Materialverbrauch (G) bezeichnet, so steht dieselbe (L) in geradem Verhältnisse zur Intensität und im umgekehrten zum Verbrauch $\left(L = \frac{H}{G}\right)$.

Führt man nun die auf gleichen Verbrauch zurückgeführte Lichtstärke auch auf gleiche Kosten zurück, so erhält man den Leuchtwert. Hätte man z. B. für zwei Beleuchtungsstoffe, Normalkerze A und Petroleum B, die Intensität H zu 1 und 2 und den Verbrauch in einer Stunde zu 7 und 28g gefunden, so verhält sich die Leuchtkraft L von A : B = $\frac{1}{7} : \frac{2}{28} = 4 : 2$.

Kosten nun 100 g von A 20 Pfennige und 100 g von B 3 Pfennige, so betragen die Beleuchtungskosten pro Stunde ohne Rücksicht auf die Lichtstärke für A $\frac{20 \times 7}{100} = 1,40$ Pf. und für B $\frac{3 \times 28}{100} = 0,84$ Pf. Sollen die Beleuchtungskosten auf gleiche Lichteffecte zurückgeführt werden, so sind die erhaltenen Zahlen durch die Lichtstärken zu dividiren, mithin:

$$A \frac{1,4}{1} = 1,4 \text{ und } B \frac{0,84}{2} = 0,42.$$

Da die bei gleichen Kosten hervorgebrachten Lichtmengen, das ist der Leuchtwert, sich umgekehrt verhalten wie die Beleuchtungskosten bei gleichen Effecten, so ist der Leuchtwert für B, der für A = 1 gesetzt:

$$0,84 : 1,4 = 1 : x; x = 166 \text{ Pfennige (Elsner).}$$

6. Verschiedene sonstige Prüfungen.

a) Mit gleichem Volumen Schwefelsäure von 1,53 specifischem Gewicht geschüttelt, soll das Petroleum die Säure nicht dunkel färben, obwohl es selbst heller dabei zu werden pflegt.

b) In ein Glasgefäß, welches mit zwei gleiche Volumina anzeigenden Marken versehen ist, giesst man conc. Schwefelsäure bis zur unteren Marke und das Petroleum bis zur oberen Marke, trägt aber Sorge dafür, dass das Petroleum auf der Schwefelsäure schwimme, was dadurch geschieht, dass man ersteres in einem dünnen Strahle an der Gefäßwand hinabfließen lässt. Nun beobachtet man die Temperatur der Luft, mischt beide Flüssigkeiten im Glase durch rasches Umrühren mit dem Thermometer und liest die Temperatur ab. Bestand die Flüssigkeit aus reinem Petroleum, so erhöht sich die Temperatur nur um etwa 5°. Liegt aber ein Gemenge von Petroleum und Destillationsproducten von Braunkohle oder Torf vor, so erhöht sich die Temperatur rasch um 20 bis 25 und mehr Grade.

c) Eine Portion Petroleum mit Natronlauge von 1,2 geschüttelt, soll keine Farbenänderung der letzteren verursachen und nach dem Sauer machen mit Salzsäure sollen keine organische Säuren ausfallen; sonst ist die Gefahr der „Erdöltrübung“¹⁾ vorhanden. Die Trübung (Opalisiren) und Farbenänderung des Erdöles sind verbunden mit einer Qualitätsverschlechterung (zuckende, rauchende Flamme). Die Ursache derselben liegt in der Bildung von sulfonsauren und petrolsauren Salzen bei der Behandlung mit Schwefelsäure, welche man deshalb von einer Vor- und Nachbehandlung mit Natronlauge (1:3) zu begleiten hat.

d) Zur Prüfung der Färbung des Handelserdöles kann man Stammer's Erdölcolumeter²⁾ benutzen.

e) Zur Unterscheidung von Petroleumbenzin und Steinkohlenbenzin³⁾ schüttelt man mit einer kleinen Menge von Jod. Steinkohlenbenzin giebt sogleich eine charakteristische violette, Petroleumbenzin eine himbeerrothe Färbung. Liegt ein Gemisch beider vor, so erscheint zwar auch die violette Reaction, dieselbe tritt aber gegen jene des Petroleumbenzins sehr in den Hintergrund, so dass die himbeerrothe Färbung vorwaltet.

f) Zur Bestimmung von Paraffin im Petroleum (Schmierölen, Rückständen)⁴⁾ werden 5—20 ccm der Flüssigkeit gut mit 100—200 ccm Eisessig geschüttelt, das ausgeschiedene Paraffin wird auf gewogenem Filter gesammelt, 2—3 mal mit Eisessig, dann 2—3 mal mit Alkohol von 75° Tr. gewaschen, getrocknet und gewogen. Oder man löst das auf dem ungewogenen Filter gewaschene Paraffin in Benzin oder Aether, verdunstet und wägt.

Fast alle Handelspetroleumsorten enthalten Paraffin (1—8 Proc.), das

1) Vgl. Veith (Dingl. 277, 567).

2) Dingl. 264, 287.

3) Burgmann, „Petroleum und Erdwachs“ 1880, 49.

4) Ber. 1888, 2973.

bei der Destillation des Erdöles schon bei 180—185° in das Destillat übergeht. — Es gelingt nach dieser Methode leicht, in 2—3 ccm Petroleum, welches nur 2 Proc. Paraffin enthält, letzteres noch sicher nachzuweisen¹⁾.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Erdöles geben Tabellen des 3. Bd. dieses Werkes Aufschluss.

Anhang: Asphalt.

Wir meinen hierunter nicht jenes aus geschmolzenem Steinkohlentheerpech durch Vermischen mit Kalksteinmehl, Kies u. dgl. gewonnene künstliche Product, sondern das in der Natur sich findende schwarze oder schwarzbraune, stark glänzende, bei 100° schmelzende, in Terpentinöl, Photogen, Benzin und Petroleum auflösbare Erdharz, dessen Hauptfundorte die Insel Trinidad und der Asphaltsee (todtes Meer) in Judäa sind. Sein specifisches Gewicht ist ca. 1,15. Das Erdharz ist wahrscheinlich durch allmähliche Oxydation von Petroleum entstanden. Seine Auflösung in Terperntinöl wird als Asphaltfirniss, als schwarzer Lack, zum Aetzgrund für Kupferstecher, zum schwarzen Anstrich auf Eisen, als dunkelbraune Lasurfarbe in der Oelmalerei u. dgl. verwendet.

Der natürliche Asphaltstein (bituminöser, von Erdpech gleichmässig und vollständig durchdrungener Kalkstein) kommt in guten Fundorten (Val de Travers, Seyssel) in der französischen Schweiz vor. Erhitzt zerfällt er zu Pulver und lässt sich dann zu comprimiertem Asphalt (Strassenfahrbahnen, Trottoirs etc.) verarbeiten. Viel häufiger als dieser comprimirte Asphalt wird aber nach Löwe²⁾ „Gussasphalt“ benutzt, indem man sich durch Zusammenschmelzen von pulverigem Asphaltstein und Erdpech (Asphalt von Trinidad etc.) Asphaltmastix bereitet (Isolirschichten in Mauern etc.). Der Asphaltmastix kann als solcher oder gemengt mit Goudron unter Zusatz von Sand, Kies etc. angewendet werden.

Sehr wenig geeignet ist nach Löwe (l. c.) jener Asphalt, welcher, statt mit natürlichem Bitumen, mit Stein- oder Braunkohlentheer, Kalksteinpulver, Kreide, Chausseestaub etc. gemischt ist. Man überzeugt sich von der Verfälschung des natürlichen Bitumens mit Stein- oder Braunkohlentheer durch folgende einfache Prüfungen.

a) Geruch: Natürliches Bitumen riecht angenehmer; mit Stein- oder Braunkohlentheer versetztes Bitumen hat dagegen einen widerlichen Geruch und auch eine dunklere Färbung.

¹⁾ In Eisessig fast unlöslich sind Paraffin, Ozokerit, Vaseline, Ceresin. Zum Lösen von 1 Vol. der nachstehenden flüssigen Producte sind folgende Volumina Eisessig erforderlich: Handelspetroleumsorten 8—16 Vol., Erdöle 15—30 Vol., Blauöle 25—50 Vol., Grünöle 30—60 Vol., Petroleumrückstände 20—50 Vol.

²⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ 1887, 73.

b) Mikroskopische Prüfung: Natürliches Bitumen erscheint in dünnen Schichten unter dem Mikroskope als eine durchsichtige, gelbliche oder bräunliche, gleichartige Masse, Steinkohlenpech aber als röthlichgelbe Masse mit vielen schwarzen Punkten.

c) Chemische Prüfung: 10 g werden mit 100 ccm Alkohol von 36° übergossen und nach 24 Stunden filtrirt. Bei natürlichem Bitumen bleibt der Alkohol hell oder ist nur unbedeutend gefärbt. Dagegen entsteht eine stark gelbe Färbung, wenn die Masse Steinkohlentheer enthält.

Die Analyse des Asphaltens führt man nach Bein¹⁾ aus. Man pulverisirt ganz fein eine Durchschnittsprobe von ca. 5—8 g, wägt davon etwa 0,8—1 g in ein sehr kleines Bechergläschen ab, bestimmt durch Trocknen bei 100° die Feuchtigkeit, giebt etwa 3—5 ccm frisch destillirtes Terpentinöl in das Bechergläschen hinein, rührt das Ganze unter vorsichtiger, einen Moment dauernder Digestion mit einem Glasstäbchen um, lässt einige Augenblicke stehen und filtrirt durch ein möglichst kleines, gewogenes Filter thunlichst rasch (zweckmässig mit Hilfe einer Saugpumpe) ab. Dieses Versetzen mit 3 bis 5 ccm Terpentinöl wird 3—4 mal wiederholt, so dass die zuletzt in das Gläschen gebrachte Flüssigkeit klar bleibt. Man wäscht dann durch Hineinspritzen von je 3—4 ccm absolutem Alkohol oder Aether Gläschen und Niederschlag ca. 4—5 mal aus und spritzt schliesslich mit der Waschflüssigkeit den Niederschlag ganz auf das Filterchen. Letzteres sammt Rückstand in das gebrauchte, gewogene Bechergläschen gebracht, getrocknet und gewogen, enthält sämtliche anorganische Stoffe der Probe. Dieses Gewicht von dem nach der Feuchtigkeitsbestimmung subtrahirt, giebt den Gehalt an Bitumen + dem etwa in Spuren vorhandenen Schwefel.

Das Filterchen mit dem anorganischen Rückstande wird vorsichtig auf dem früher gebrauchten Trichter ausgebreitet, mit warmer Salzsäure mittelst Pipette so lange behandelt, bis ein auf einem Uhrglase aufgefangener Tropfen keine Kalkreaction mehr zeigt, und schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen, wodurch man das in Säure Unlösliche erhält. Das Filtrat kann man nach Oxydation zur Bestimmung der Sesquioxyde, Kalk und Magnesia benutzen.

¹⁾ Rep. anal. Ch. 1886, 33.

Kerzenfabrikation.

Von

Dr. Rudolf Benedikt.

I. Stearinkerzen.

In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Antheile zerlegt, nämlich in ein, Stearin genanntes, Gemenge der festen Fettsäuren, das Kerzenmaterial, in flüssige Fettsäuren, technische Oelsäure oder Olein, welche der Seifenfabrikation zugeführt werden, und in Glycerin.

Zu diesem Zwecke werden die Fette zuerst durch Erhitzen mit Aetzkalk oder mit Schwefelsäure verseift, d. h. in Fettsäure und Glycerin gespalten und die Fettsäuren sodann durch kaltes und warmes Pressen in den festen und flüssigen Antheil geschieden.

Kalkverseifung. Das Fett wird in Autoclaven bei einem Druck von 10—12 Atmosphären mit ca. einem Drittheil seines Volumens Wasser und 3 Proc. seines Gewichtes Aetzkalk erhitzt und dadurch in ein Gemenge von freien Fettsäuren und deren Kalkseifen sowie in Glycerin zerlegt, welches letzteres in die wässrige Lösung geht, die sodann auf Glycerin verarbeitet wird. Die mit Fettsäuren gemischte Kalkseife wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, darauf lässt man den Fettsäuren Zeit, sich an der Oberfläche anzusammeln, wäscht sie und zieht sie in flache Formen ab, in denen man sie erstarren lässt.

Schwefelsäureverseifung. Die Fette werden mit 6—12 Proc. ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure auf 120° erhitzt. Dann giesst man in Wasser ein, bringt dasselbe zum Kochen, sammelt die aufschwimmenden, dunkelgefärbten Fettsäuren und reinigt sie durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Obwohl einige Fabriken nur mit Schwefelsäureverseifung arbeiten, so hat es sich doch im Allgemeinen als vortheilhaft erwiesen, reine Fette mit Kalk zu verseifen, während stark verunreinigte Fette ausschliesslich der Schwefelsäureverseifung zugeführt werden.

Bei der Werthbestimmung eines Fettes zur Kerzenfabrikation ist in erster Linie sein Gehalt an festen Fettsäuren zu berücksichtigen, da von demselben die Ausbeute an Kerzenmaterial abhängt. Bei Fetten gleicher Abstammung ist immer dasjenige das werthvollere, welches den grösseren

Gehalt an festen Fettsäuren besitzt. Dies ist aber für Fette verschiedener Art nicht immer der Fall, indem es nicht nur auf die Quantität, sondern auch auf die Qualität des Kerzenmaterials ankommt, ob dasselbe also in Bezug auf Gefüge, Transparenz, Farbe u. s. w. den Anforderungen entspricht. Auch ist zu bedenken, dass die Qualität des Productes sehr vom Fabrikationsverfahren abhängt. So wird der Rindertalg dem Hammeltalg für das Saponificatsverfahren vorgezogen, trotz der grösseren Ausbeute an festen Fettsäuren, die der letztere liefert, weil die daraus dargestellten Kerzen nicht so schön krystallinisch und rein weiss sind wie die aus Rindertalg.

Zur Beurtheilung des Werthes der festen Fette für die Kerzenfabrikation bestimmt man:

1. den Gehalt an Nichtfetten;
2. den Gehalt an unverseifbaren Substanzen;
3. den Erstarrungspunkt der Fettsäuren.

In vielen Fällen empfiehlt sich noch

4. den Gehalt an freien Fettsäuren;
5. den Oelsäuregehalt und
6. die zu erwartende Glycerinausbeute zu bestimmen.

1. Die Nichtfette werden nach der beim Abschnitte „Fette“ unter der Abtheilung „feste Fette und Wachsarten“ angegebenen Methode bestimmt. Weiches Unschlitt wird zuweilen in der Weise verfälscht, dass man ihm im geschmolzenen Zustande etwas Kalk einrührt, wodurch es härter wird, indem sich Kalkseife bildet. Dieselbe bleibt bei der Extraction des Fettes mit Aether oder Chloroform bei den Nichtfetten zurück. Man äschert den Rückstand ein und bestimmt den Kalkgehalt der Asche.

2. Fette, die nennenswerthe Mengen unverseifbarer Substanzen enthalten, sind zur Fabrikation von Stearinkerzen wenig geeignet. Dies gilt z. B. von der Sheabutter, die 5—15 Proc. Unverseifbares enthält. Die Bestimmung geschieht nach dem Abschnitt „Fette“.

3. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren, der nach Dalican's Vorschlag auch kurzweg der Talgtiter genannt wird, wird nach der beim Abschnitte „Fette“ angegebenen Methode bestimmt. Je höher er liegt, desto grösser ist die zu erwartende Ausbeute an Kerzenmaterial.

Dalican fand folgende Talgtiter für Talg und ähnliche Fette:

Pariser Talg	43,5	Rindertalg (Odessa)	44,5
Gewöhnlicher Rindertalg	44	Hammeltalg (Odessa)	45
Rindertalg (Nierenfett)	45,5	Talg aus New-York	43,5
Gewöhnlicher Hammeltalg	46	Rindertalg (Buenos-Ayres)	44,5
Hammeltalg (Nierenfett)	48	Hammeltalg -	45
Knochenfett	42,5	Florentiner Talg	44
Russischer Talg	43,5	Wiener Talg	44,5

de Schepper und Geitel¹⁾ finden folgende Erstarrungspunkte:

Talge	40,0—46° C.	Knochenfett	40,3
Margarin	38 —44	Baumwollöl	40,5
Presstalg	50,5	Baumwollsamöl	34,0
Hammeltalge	46,1	Cocosöl	23,0
Rindertalge	44,5	Stearin grease	44,0

Dieselben Autoren haben Tabellen entworfen, welche die zu erwartende Ausbeute an festem Kerzenmaterial aus dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren erschliessen lassen. Die Zahlen sind jedoch eigentlich nur maassgebend, wenn die Fabrikationsmethode genau die von de Schepper und Geitel befolgte ist, da abweichende Verfahren Fettsäuremischungen von gleichem Erstarrungspunkte, aber verschiedenem Gehalte an festen Fettsäuren liefern. Demnach sollen derartige Tabellen von jeder Fabrik ausgearbeitet werden. Es geschieht dies in der Weise, dass man aus den selbsterzeugten Fettsäuren, also aus dem Stearin und Elaïn, Mischungen von bekanntem Gehalte herstellt und deren Erstarrungspunkt bestimmt.

Selbstverständlich muss für jede Fettgattung eine besondere Tabelle entworfen werden.

Wir lassen hier die von Yssel de Schepper und Geitel entworfene Tabelle folgen. In derselben sind die Ausbeuten von Stearinen von verschiedenen Schmelzpunkten angegeben. Die niedriger, nämlich 48°, 50° und 52° schmelzenden Stearine sind noch nicht reine Gemische von Palmitin- und Stearinsäure, sondern enthalten noch Oelsäure. So ist z. B. ein Stearin von 48° gleichwerthig einer Mischung von 65 Th. Stearin von 54,8° und 35 Th. bei 5,4° erstarrenden Oleins.

4. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist bei Fetten animalischen Ursprunges sehr gering, doch beeinträchtigt ein etwas grösserer Gehalt (0,5—1,5 Proc.) den Werth des Talgs, indem die durch Kalkverseifung bereiteten Fettsäuren dunkel sind. Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes geschieht durch Titiren auf die beim Abschnitte „Fette“ angegebene Weise.

5. Die zu erwartende Ausbeute an festen Fettsäuren kann bei den wichtigsten Fetten nach 2. mit Hülfe von Tabellen aus dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren gefunden werden. Nicht selten wird man aber vorziehen, die in dem Fettsäuregemenge enthaltene Oelsäure durch Titration nach dem v. Hübl'schen Jodadditionsverfahren direct zu bestimmen; die Differenz auf 100 entspricht dann den festen Fettsäuren.

6. Der Glycerin Gehalt eines Fettes, oder richtiger die Glycerinmenge, welche es zu liefern vermag, kann aus der Verseifungszahl berechnet oder direct gefunden werden.

¹⁾ H. Yssel de Schepper und A. Geitel, Dingl. **245**, 295.

Vom Erstar- rungs- punkt	Palmölfettsäuren enthalten				Talgfettsäuren enthalten			
	Procente Stearin von				Procente Stearin von			
	48°	50°	52°	55·4°	48°	50°	52°	54·8°
5°	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4·2	3·6	3·2	2·6	3·2	2·7	2·3	2·1
15	10·2	9·8	7·8	6·6	7·5	6·6	5·7	4·8
20	17·4	15·0	14·4	11·0	13·0	11·4	9·7	8·2
25	26·2	22·4	19·3	16·2	19·2	17·0	14·8	12·6
30	34·0	30·5	26·6	22·3	27·9	23·2	21·4	18·3
35	45·6	40·8	35·8	29·8	39·5	34·5	30·2	25·8
36	48·5	43·2	38·0	31·8	42·5	36·9	32·5	27·6
37	51·8	45·5	40·3	33·6	46·0	40·0	34·9	29·6
38	55·5	48·8	42·6	35·8	49·5	42·6	37·5	32·0
39	59·2	51·8	45·6	38·2	53·2	45·8	40·3	34·3
40	63·0	55·2	48·6	40·6	57·8	49·6	43·5	37·0
41	66·6	58·7	52·0	43·0	62·2	53·5	47·0	40·0
42	70·5	62·2	55·2	45·5	66·6	57·6	50·5	42·9
43	74·8	66·0	58·8	48·5	71·8	62·0	54·0	46·0
44	79·2	70·2	62·0	51·4	77·0	66·2	58·4	49·8
45	84·0	74·5	66·0	54·3	81·8	71·0	62·6	53·0
46	89·4	78·8	69·8	57·8	87·5	75·8	67·0	56·8
47	94·3	83·0	74·0	61·0	93·3	80·9	71·5	60·8
48	100·0	88·0	78·6	65·0	100·0	87·2	76·6	65·0
49		94·2	83·5	69·1		93·0	81·7	69·5
50		100·0	89·0	73·4		100·0	87·0	74·5
51			94·5	78·0			93·5	79·8
52			100·0	82·8			100·0	84·8
53				87·6				90·1
54				92·2				95·3
55				97·5			(54·8)	100·0
55·4				100·0				

a) Aus der Verseifungszahl¹⁾. Man bestimmt mit ca. 5 g der Probe durch Titration mit Aetzkali ihre Säurezahl, d. i. die Anzahl (a) von Milligrammen Kalihydrat, welche zur Neutralisation der in 1 g des filtrirten Fettes enthaltenen freien Fettsäuren nöthig sind. Dann ermittelt man nach der beim Abschnitte „Fette“ angegebenen Weise die Verseifungszahl b. (b—a) ist somit die zur Zerlegung der Triglyceride verbrauchte Menge Kalihydrat und da zur Austreibung von 1 Mol. Glycerin aus einem Triglyceride 3 Mol. Kalihydrat nothwendig sind, so findet man die aus 100 Th. Fett erhältliche Glycerinmenge aus der Formel:

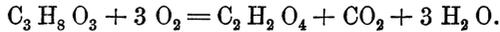
$$g = \frac{92 (b-a)}{10 (3 \times 56,1)} = 0,0547 (b-a).$$

b) Durch Oxydation mit Permanganat²⁾. Wenn man Glycerin

¹⁾ Zulkowsky, Ber. 16, 1140, 1315.

²⁾ Benedikt u. Zsigmondy, Chem. Z. 9, 975.

in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat oxydirt, so zerfällt es glatt nach der Gleichung:



Die entstandene Oxalsäure kann sodann durch Titration genau bestimmt werden. Die Resultate sind nur dann vollkommen befriedigend, wenn die folgende Vorschrift genau befolgt wird.

2—3 g des Fettes werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmässig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt mit Kalilauge und setzt noch 10 g Kalihydrat hinzu. Dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur soviel einer ca. 5 procentigen Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch feingepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und tropft soviel wässrige, schweflige Säure hinzu, als zur Entfärbung der Flüssigkeit nothwendig ist. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt, diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dabei freiwerdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit 10 ccm einer 10 procentigen Lösung von Chlorcalcium oder essigsäurem Kalk. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure und häufig auch etwas Gyps. Man darf ihn deshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlen-sauren Kalk, beziehungsweise als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen oxalsauren Kalks am besten mittelst Titration, entweder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch, vor. Schlägt man den letzteren Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in ca. $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure und titrirt nach Zusatz von Methylorange als Indicator mit $\frac{1}{2}$ -Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlen-saures Natron gestellt: 106 Th. kohlen-saures Natron entsprechen 92 Th. Glycerin.

Die Gegenwart von flüchtigen Fettsäuren stört die Bestimmung nicht, Aethylalkohol darf hingegen nicht vorhanden sein, deshalb wird Methylalkohol zur Verseifung verwendet.

Verfälschungen der Rohmaterialien. Die wichtigsten Rohmaterialien für die Stearinkerzenfabrikation sind Talg und Palmöl.

Als Verfälschungen des Talgs sind ausser Wasser, Nichtfetten und Kalkseife, die man nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt, vornehmlich Cocosnussöl, Palmkernöl, Wollschweissfett, Baumwollstearin und Cottonöl beobachtet worden.

Eine Beimischung von Palmkernöl und Cocosöl lässt sich an der erhöhten Verseifungszahl leicht erkennen. (Talg 196, Cocosöl 257,3 bis 268,4, Palmkernöl 248.)

Die Gegenwart von Wollschweissfett (destillirt) verräth sich durch den hohen Gehalt an freien Fettsäuren und von Cholesterin. Dasselbe ist unverseifbar, kann also durch Verseifen der Probe und Extrahiren der Seifenlösung mit Aether isolirt werden. Den Rückstand, den man nach dem Verdunsten des Aethers erhält, reibt man mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Vol. concentrirter Salzsäure und 1 Vol. Eisenchloridlösung auf einem Tiegeldeckel zusammen und verdampft zur Trockne, wobei die ungelöst gebliebenen Partikelchen eine violette Farbe annehmen¹⁾.

Zum Nachweise von Baumwollstearin oder Cottonöl wird das Fett geschmolzen und, nachdem es sich vollständig geklärt hat, abfiltrirt. Dann schüttelt man nach Muter 5 g der geschmolzenen Probe mit 15 Tropfen Salpetersäure von 1,380 spec. Gewicht stark durch. Bei Anwesenheit von Baumwollsamöl oder -stearin tritt eine rothe bis rothbraune Färbung auf. Zur Bestätigung dient der erniedrigte Erstarrungspunkt der Fettsäuren und die höhere Jodzahl.

Verfälschungen des Palmöles kommen selten vor. Ein Zusatz von Palmkernöl liesse sich wie beim Talg nachweisen.

Bei der Werthbestimmung des Palmöls ist besonders auf den Gehalt an freien Fettsäuren resp. auf die zu erwartende Glycerinausbeute Rücksicht zu nehmen, da älteres Palmöl stets sehr beträchtliche Mengen (bis zu 80 Proc.) freier Fettsäuren enthält.

Ueberwachung des Verseifungsprocesses und Prüfung der Endproducte. Um zu controliren, wie weit der Verseifungsprocess in den Autoclaven fortgeschritten ist, bestimmt man von Zeit zu Zeit das Verhältniss von Neutralfett und freier Fettsäure. Dazu nimmt man mittelst eines eigenen Hahnes eine Probe, kocht dieselbe zur Abscheidung der Fettmassen bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalkverseifung mit verdünnter Schwefelsäure. Dann lässt man erkalten, hebt den Fettkuchen ab und bestimmt die Säurezahl (s) und die Verseifungszahl (k). Berücksichtigt man, dass 100 Theile der zur Kerzenfabrikation benutzten

¹⁾ L. Mayer, Dingl. 247, 305.

Neutralfette 95 Theile Fettsäuren liefern, so ergibt sich das Verhältniss von freier Fettsäure (F) zum Neutralfett (N) im Moment der Probeentnahme aus der Proportion:

$$F : N = s : 1,053 (k - s).$$

Zur Bestimmung des Verhältnisses der festen Fettsäuren zur Oelsäure in den Presskuchen, den in den Kalt- und Warmpressen abgeflossenen Säuremischungen, des Oleins etc. kann man bei Anwendung der Kalkverseifung die Jodzahl ermitteln oder nach Bestimmung des Erstarrungspunktes in den Tabellen auf S. 989 und 991 nachsehen.

Kerzenmaterial. Die Untersuchung des technischen Stearins (Kerzenmaterials) erstreckt sich auf seinen Schmelz- und Erstarrungspunkt und auf einen möglichen Gehalt an Neutralfett, Paraffin, Ceresin, Carnaubawachs und Oelsäure. Zur qualitativen Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe löst man 2 g der Fettsäuren in 15 ccm heissem Alkohol und versetzt mit 15 ccm Ammoniak. Bei Gegenwart von Neutralfetten oder Kohlenwasserstoffen entsteht eine deutliche Trübung.

Den Oelsäuregehalt darf man nicht aus der Jodzahl berechnen, weil Destillatstearin neben Oelsäure auch feste Isoölsäure enthält¹⁾. Man ersieht denselben nach Bestimmung des Erstarrungspunktes aus den oben genannten Tabellen. Umständlicher wäre es, die Fettsäuren in die Bleisalze zu verwandeln und das ölsäure Bleioxyd mit Aether zu extrahiren.

Technische Stearinsäure enthält bis zu 17 Proc. Isoölsäure.

Ueber den Gehalt an Palmitinsäure giebt die Verseifungszahl annähernden Aufschluss, indem 1 g reine Stearinsäure 197,5, 1 g Isoölsäure 198,9, dagegen 1 g Palmitinsäure 219,1 mg Kalihydrat zur Absättigung bedarf.

Neutralfett kann in den Kerzen in Folge einer unvollständigen Verseifung oder als Zusatz zum Stearin vorhanden sein. Wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist, so giebt die Bestimmung der Säurezahl und der Verseifungszahl nur ungenügenden Aufschluss. Man erfährt dagegen den Gehalt an Neutralfett mit hinreichender Genauigkeit, wenn man mit 20—50 g der Substanz eine Glycerinbestimmung mittelst Permanganat nach S. 991 vornimmt und die Glycerinausbeute mit 10 multiplicirt. Oder man isolirt das Neutralfett durch Ausschütteln der alkoholischen, nach Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge genau neutralisirten Lösung mit Petroleumäther, indem man die Ausschüttelungen noch ein- oder zweimal mit etwas Wasser wäscht, in einem gewogenen Kölbchen abdestillirt, den Rückstand bei 100° trocknet und wägt.

Kohlenwasserstoffe sind entweder in Form von Paraffin oder Ceresin absichtlich zugesetzt oder sie haben sich bei fehlerhafter Destil-

¹⁾ Benedikt, Monatshefte f. Chem. 9, 518.

lation der Fettsäuren gebildet (3—7 Proc.). Die Bestimmung der unverseifbaren Beimengungen geschieht zweckmässig nach Donath¹⁾ in folgender Weise:

6 g Substanz werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorbarium gefällt. Wenn die Anwesenheit von viel Paraffin vermuthet wird, so setzt man vor dem Fällen etwas Natriumcarbonat hinzu, um den Niederschlag durch mitgefällten kohlensauren Kalk pulveriger zu machen. Die Kalkseife, welche das Paraffin vollständig mitnimmt, wird auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, bei 100^o getrocknet, fein gepulvert und im Soxhlet'schen Apparate mit Petroleumäther extrahirt.

Carnaubawachs erhöht den Schmelzpunkt des Stearins sehr bedeutend und zwar ein Zusatz von nur 5 Proc. schon um 10^o C.

Oleïn, Elaïn. Die technische Oelsäure (Oleïn, Elaïn) kann auf ihren Gehalt an Neutralfett, festen Fettsäuren, löslichen Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen zu untersuchen sein.

Die Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe wird wie beim Stearin vorgenommen. Destillatoleïn enthält häufig Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation der Fettsäuren als Zersetzungsproducte auftreten, so dass von ihrer Anwesenheit auf die Herstellungsweise des Oleïns geschlossen werden kann. Doch ist der umgekehrte Schluss, dass nämlich ein keine Kohlenwasserstoffe enthaltendes Oleïn Saponificatoleïn sei, nicht gestattet, da auch derartige nach verbesserten Verfahren bereitete Destillatoleïn in den Handel kommt.

Die Gegenwart einer mehr als normalen Menge von Oxydations- und secundären Producten sauren Charakters wird nach Allen durch Schütteln von 50 ccm Elaïn mit 1 ccm 10-procentigem Ammoniak und 50 ccm Wasser erkannt; beide Schichten sollen dadurch die saure Reaction auf Lackmus verlieren.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Palmitinsäure und Stearinsäure verseift man eine Probe mit alkoholischer Kalilauge, versetzt mit Phenolphtaleïn, neutralisirt genau mit Essigsäure, filtrirt, mischt das doppelte Volumen Aether hinzu und versetzt mit alkoholischer Bleizuckerlösung. Der entstehende weisse Niederschlag besteht aus den Bleisalzen der festen Fettsäuren. Man filtrirt ab, wäscht mit Aether, zersetzt mit verdünnter Salzsäure und wägt die Fettsäuren.

Für den Fabriksbetrieb haben überdies Yssel de Schepper und Geitel die folgende Tabelle über die Erstarrungspunkte von Gemischen von Oleïn mit wenig Stearin entworfen, die einen annähernden Schluss auf die Zusammensetzung eines Oleïns gestattet.

¹⁾ Dingl. 208, 305.

Erstar- rungs- punkt	Proc. gemisch- ten Stearins von 48°								
5·4	—	14	5·6	23	15·7	32	31·5	41	63·6
6	0·3	15	6·6	24	17·0	33	33·8	42	68·5
7	0·8	16	7·7	25	18·5	34	36·6	43	73·5
8	1·2	17	8·8	26	20·0	35	39·5	44	78·9
9	1·7	18	9·8	27	21·7	36	43·0	45	83·5
10	2·5	19	11·0	28	23·3	37	46·9	46	89·0
11	3·2	20	12·1	29	25·2	38	50·5	47	94·1
12	3·8	21	13·2	30	27·2	39	54·5	48	100·0
13	4·7	22	14·5	31	29·2	40	58·9		

Nach Granval und Valsler¹⁾ kommt viel leinölsäurehaltige Oelsäure in den Handel. Ein grösserer Leinölsäuregehalt ist an der erhöhten Jodzahl und dem veränderten Lichtbrechungsvermögen leicht zu erkennen. Hazura²⁾ weist diese Verfälschung in folgender Weise nach.

50 g der Probe werden mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol wird vertrieben, der Rückstand in 1 Liter Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wird stark alkalisch gemacht und mit 1 Liter einer 5 proc. Permanganatlösung langsam vermischt. Nach einer Stunde filtrirt man ab, säuert mit Schwefelsäure an, filtrirt neuerdings ab, neutralisirt mit Kalilauge, dampft auf ca. 300 ccm ein und säuert wieder mit Schwefelsäure an, wobei abermals ein Niederschlag entsteht. Die saure Flüssigkeit wird sammt dem Niederschlag mit Aether geschüttelt. Löst sich der Niederschlag vollständig in Aether auf, so besteht er nur aus Azeläinsäure und das Olein ist frei von Leinölsäure.

Löst sich der Niederschlag nicht auf, so ist die Anwesenheit von Leinölsäure sehr wahrscheinlich. Man filtrirt den Niederschlag ab, krystallisirt ihn einige Male aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um und bestimmt den Schmelzpunkt. Liegt derselbe über 160°, so liegt eine Mischung von Linusinsäuren vor und damit ist der Nachweis der Leinölsäure in der Probe zweifellos erbracht.

Oleomargarin. In vielen Kerzenfabriken wird das reine und frische Unschlitt nicht direct verseift, sondern durch warmes Pressen erst in „Oleomargarin“ und „Presstal“ geschieden. Der Presstal bildet ein werthvolles Material zur Kerzenfabrikation, das Oleomargarin dient als Speisefett und zur Fabrikation von Kunstbutter (s. Nahrungsmittel).

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1889, 19, 232.

²⁾ Z. angew. Ch. 1889, 283.

II. Wachskerzen.

Bienenwachs. Die Wachskerzen werden selten aus reinem Bienenwachs hergestellt. Die gebräuchlichsten Zusätze sind Wachsorten des Pflanzenreiches, insbesondere Carnaubawachs, sodann Fettsäuren, Neutralfette (Talg), Harz, Paraffin, am häufigsten aber Ceresin.

Eine vorläufige Orientirung über die Reinheit einer vorgelegten Probe kann man durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des specifischen Gewichtes erlangen. Reines Bienenwachs schmilzt bei ca. 63°. Das specifische Gewicht des gelben Waxes liegt bei 0,962—0,967, das des weissen bei 0,964—0,968 (Dieterich).

Ferner extrahirt man einen Theil der Substanz mit Aether, wobei man am Rückflusskühler kocht. Hinterbleibt ein Rückstand, so kann derselbe aus geringen Mengen von organischen und anorganischen Verunreinigungen oder auch aus zum Zwecke der Verfälschung beigemengten Mineralsubstanzen bestehen. Man filtrirt in letzterem Falle ab, wäscht mit Aether gut aus, trocknet und wägt den Rückstand, den man dann nach den gewöhnlichen Methoden weiter untersucht.

Ueber die Anwesenheit aller wachs- oder fettähnlichen Verfälschungen giebt die v. Hübl'sche Wachsprüfungsmethode den besten Aufschluss. Dieselbe gründet sich darauf, dass das Bienenwachs im Wesentlichen ein Gemenge von freier Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther ist, und dass das quantitative Verhältniss dieser beiden Bestandtheile und damit auch der Säurezahl und Aetherzahl des Bienenwaxes ein constantes ist.

3—4 g Substanz werden mit ca. 20 ccm 95 proc. Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt und unter Schütteln mit $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge und Phenolphtalein titrirt, wobei man die Mischung, wenn sie sich stark abgekühlt hat, neuerlich erwärmt. Hat man auf diese Weise die Säurezahl ermittelt, so lässt man noch 20 ccm der titrirten Kalilauge nachfließen, erwärmt 45 Minuten auf dem Wasserbade und titrirt mit $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurück, wodurch man die Verseifungszahl kennen lernt. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl und Säurezahl ist die Aetherzahl.

Die Säurezahl des gelben Waxes liegt meist bei 19—21 und ist am häufigsten 20, die Aetherzahl bei 73—76 und ist am häufigsten 75. Die höheren und niedrigeren Zahlen kommen meist zusammen vor, so dass das Verhältniss der Säurezahl zur Aetherzahl nur zwischen 3,6—3,8 schwankt und durchschnittlich mit 3,70 angenommen werden kann.

Für weisses Wachs sind die zulässigen Grenzen etwas weitere, die Verhältnisszahl dürfte zwischen 2,9 und 3,8 schwanken.

Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel geben nach v. Hübl und Allen folgende Zahlen:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verseifungszahl	Verhältnisszahl
Bienenwachs, gelbes	20	75	95	3·75
do. chem. gebleicht	24	71	95	2·96
Spermacet	0	128	128	—
Carnaubawachs	4—8	76	80—84	9·5—19·0
Chinesisches Wachs	0	63	63	—
Japanwachs	20	195	215	9·75
Myrthenwachs	3	205	208	68·3
Talg und Presstalg	10	185	195	18·5
Stearinsäure (technische)	200	0	200	0
Colophonium	146	22	168	0·15
Paraffin	0	0	0	—
Ceresin	0	0	0	—

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Findet man die Verseifungszahl unter 92 und ist zugleich die Verhältnisszahl die des reinen Waxes, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt.

Ist die Verhältnisszahl grösser als 3,8, so sind Verfälschungen mit Talg, Japanwachs, Carnaubawachs wahrscheinlich. Ist die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen.

Ist die Verhältnisszahl kleiner als 3,75 bei gelbem und als 2,96 bei weissem Bienenwachs, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt.

Bestimmung von Ceresin oder Paraffin in Wachs. Das Ergebniss der Wachsprüfung nach v. Hübl wird durch das bedeutend erniedrigte specifische Gewicht der Probe bestätigt.

Nimmt man die Verseifungszahl des Waxes zu 95 an und hat man die Verseifungszahl K der Probe bedeutend niedriger gefunden, so lässt sich der Paraffin- oder Ceresingehalt der letzteren aus der Gleichung

$$P = 100 - \frac{100 K}{95}$$

annähernd berechnen.

Zusätze von weniger als 8 Proc. Ceresin oder Paraffin lassen sich auf diese Weise nicht mehr mit Sicherheit erkennen, ihr Nachweis ist aber bei dem hohen Preise des Bienenwaxes noch sehr wichtig. Nach A. und P. Buisine¹⁾ schmilzt man 2 bis 10 g Wachs in einem kleinen Porzellantiegel und fügt das gleiche Gewicht fein gepulverten Aetzkalis hinzu. Man rührt um und erhält beim Erkalten eine harte Masse, welche pulverisirt und mit drei Theilen Kalikalk (auf einen Theil Wachs) innig gemischt wird. Der Kalikalk wird aus 1 Th. Kali und 2 Th. Kalk bereitet. Das

¹⁾ Mon. Scient. 1890, 1117.

Gemisch wird in eine Proberöhre oder in ein birnförmiges Kölbchen gebracht und dieses im Quecksilberbade erhitzt, wobei man die Temperatur durch 2 Stunden auf 250^o erhält. Das Bad besteht aus einem eisernen Gefäße mit luftdicht aufzusetzendem Deckel, welcher drei Oeffnungen enthält. In die eine wird das Kölbchen, in die zweite ein Thermometer mittelst Korkes eingesetzt, die dritte trägt ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, mit trockenem Aether extrahirt, der Auszug filtrirt, abdestillirt und der Rückstand, wenn nöthig, nach nochmaligem Lösen in Aether und Filtriren getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt zwischen 12,5 und 14 Proc., ein Zusatz von 2—3 Proc. Ceresin oder Paraffin wird demnach schon mit Sicherheit zu erkennen sein.

Die Kohlenwasserstoffe aus reinem Bienenwachs schmelzen bei ca. 50^o und addiren 22,0—22,5 Proc. Jod.

Neutralfette. Bienenwachs enthält keine Glyceride. Unterwirft man also 5—10 g der Probe der S. 991 beschriebenen Glycerinbestimmung, so deutet die Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation mit Permanganat auf die Gegenwart von Fetten. Da dieselben im Durchschnitt 10 Proc. Glycerin liefern, so erfährt man den Gehalt der Probe an Neutralfett approximativ, wenn man die auf diesem Wege ermittelte Glycerinmenge mit 10 multiplicirt.

Die Gegenwart des ebenfalls zu den Fetten und nicht zu den Wachsarten gehörigen Japanwachses kann nach Dullot¹⁾ auch in der Weise nachgewiesen werden, dass man 10 g der Probe mit 120 g Wasser und 1 g Aetznatron eine Minute lang kocht. Dabei wird das Bienenwachs nicht verseift, während das Japanwachs eine allmählich dick und fest werdende Seife bildet, auf welcher das Bienenwachs schwimmt.

Harz. Zum qualitativen Nachweis ist das Verfahren von Storch geeignet.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes in Wachs kann die Methode von v. Hübl und Stadler benutzt werden. Nur muss man die verseifte Probe in bekannter Weise zuerst von Myricylalkohol und den anderen unverseifbaren Bestandtheilen befreien und dann erst das Gemenge von Fett- und Harzsäuren in die Silbersalze überführen.

III. Ceresinkerzen.

Rohmaterial. Das Rohmaterial für die Bereitung des Ceresins bildet der Ozokerit (Erdwachs). Derselbe wurde früher zum Theil zum Zwecke der Paraffingewinnung destillirt, gegenwärtig wird er aber, zum mindesten auf dem Continente, ausschliesslich auf Ceresin verarbeitet.

¹⁾ Z. anal. Ch. 3, 511.

Die Farbe des Ozokerites schwankt zwischen reingelb und dunkelbraun. Gute Sorten sind knetbar.

Als natürliche Verunreinigungen des Ozokerites sind vornehmlich Wasser, Mineralöle und der ihm anhängende Thon (Lep) zu nennen. Je länger und sorgfältiger der Ozokerit ausgeschmolzen ist, desto weniger von diesen Verunreinigungen enthält er. Cinderball heisst ein Ozokerit, welcher mit Petroleum zusammen vorkommt, stark ölhaltig ist und niedrig schmilzt.

Der Ozokerit wird zuweilen betrügerischer Weise mit Petroleumtheer verfälscht.

Die Untersuchung des Ozokerites beschränkt sich auf die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen auf 150^o, des Gehaltes an erdigen Beimengungen (Lep) und des Schmelz- oder Erstarrungspunktes.

Der Verlust beim Erhitzen auf 150^o, herrührend von Wasser und leicht flüchtigen Mineralölen, soll 5 Proc. nicht übersteigen.

Zur Prüfung auf anhängenden Lep schneidet man aus der unteren Seite der Blöcke kegelförmige Stückchen heraus und löst sie in Petroleumbenzin. Es darf kein Rückstand bleiben.

Der Schmelzpunkt der besten Ozokeritsorten liegt bei 70^o C.

Das Erdwachs selbst ist, abgesehen von den genannten Beimengungen, verschieden zusammengesetzt, indem es ein wechselndes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen, wachsähnlichen und bei fehlerhaft geleitetem Schmelzprocess auch asphaltartigen Substanzen ist. Daher giebt nur eine Proberaffination sichern Aufschluss über den Werth eines Ozokerites, eventuell, wenn man das Material auf Paraffin verarbeiten wollte, eine Probedestillation.

An Stelle der Proberaffination, wie sie in den Fabriken mit einer grösseren Quantität des Materiales ausgeführt wird, schlägt B. Lach¹⁾ die folgende, dem Verfahren im Grossen ziemlich genau nachgebildete Prüfung des Ozokerites vor:

In einer tarirten Schale werden 100 g Erdwachs mit 20 g rauchender Schwefelsäure so lange bei 170—180^o C. unter stetem Rühren behandelt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Dann ist die Schwefelsäure vollständig aufgebraucht. Der durch Zurückwägen constatirte Gewichtsverlust giebt den Verlust durch Verflüchtigung an.

In die heisse Masse rührt man 10 Proc. ihres Gewichtes Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände; vgl. Abschnitt „Blutlaugensalz“ S. 513) ein, welches man vorher bei 140^o C. getrocknet hat, lässt erkalten und wägt einen aliquoten Theil der Masse (etwa den zehnten Theil) in Form

¹⁾ Chem. Z. 9, 105.

kleiner Schuppen in ein cylindrisches, vorher gewogenes Filter ein, welches man dann in den Soxhlet'schen Extractionsapparat bringt. Man extrahirt mit bei 60—80° C. siedendem Petroleumbenzin und bestimmt die Ausbeute an gebleichter Waare, indem man nach vollendeter Extraction das Benzin abdestillirt, den Rückstand bei 180° C. trocknet und wägt. Je nachdem man auf gelb, weiss oder extrafein arbeitet, kann man den Zusatz an rauchender Schwefelsäure dem Grossbetriebe anpassen.

Ceresin. Das raffirte Erdwachs führt den Namen Ceresin. Gutes Ceresin soll wachsartig, von muschligem Bruch und geruchlos sein. Seine Farbe ist je nach der Sorte weiss oder gelb, es wird häufig mit Curcuma, Gummigutt oder Paprika gefärbt. Schüttelt man gefärbtes, geschmolzenes Ceresin mit Alkohol, so gehen absichtlich zugesetzte Farbstoffe in Lösung.

Der Schmelzpunkt liegt meist zwischen 61—78° C., zuweilen auch höher.

Seiner Verwendung als Ersatz und als Zusatz zum Bienenwachs ist bereits Erwähnung gethan, ebenso seiner Erkennung in Bienenwachs.

Das spec. Gewicht des Ceresins liegt zwischen 0,918—0,922, das des gelben Bienenwachses bei 0,963—0,967, das des weissen Wachses noch etwas höher.

Als Verfälschungen des Ceresins kommen weiches Paraffin, gebleichtes Colophonium und zur Erhöhung des Schmelzpunktes Carnaubawachs vor. Zur Entdeckung von Paraffin kocht man die Probe mit Alkohol und bringt einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Objectglas. Bei Gegenwart von Paraffin sind unter dem Mikroskope deutlich krystallinische Blättchen wahrnehmbar. Die andern Zusätze lassen sich leicht entdecken, wenn man die Probe nach der v. Hübl'schen Methode zur Untersuchung von Bienenwachs (S. 997) prüft. Will man das Harz als solches abscheiden, so verseift man die Probe mit alkoholischer Kalilauge, extrahirt das Unverseifte nach den oben beschriebenen Methoden und fällt das Harz durch Ansäuern mit Salzsäure.

IV. Paraffinkerzen.

Paraffin. Reines Paraffin ist vollständig weiss, durchscheinend, krystallinisch, geruch- und geschmacklos. Für den Handel ist nur der Schmelzpunkt maassgebend, je höher derselbe liegt, desto werthvoller ist das Product. Zu erwähnen ist noch, dass das spec. Gewicht mit dem Schmelzpunkt steigt.

Der Schmelzpunkt des Paraffins variirt von 30—80° C., zur Kerzenfabrikation verwendetes Paraffin schmilzt meist zwischen 48 und 59° C.

Da die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes nicht unwesentlich differirende Angaben liefern, so muss zwischen Händler und Käufer die zu befolgende Methode zur Bestimmung des Schmelz- oder auch Erstarrungspunktes vereinbart werden.

Ausser den Bd. II S. 457 ff. beschriebenen Methoden ist die vom „Verein für Mineralöl-Industrie in Halle a. S.“ im Paraffinhandel vielfach im Gebrauch. Die Vorschrift lautet:

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den Verein für Mineralöl-Industrie festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen.“

Nach C. Engler¹⁾ giebt diese Methode sehr unsichere Resultate, wenn man nicht noch weitere besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet.

Paraffinkerzen. Die Paraffinkerzen enthalten meist 3—15 Proc. Stearinsäure. Man bestimmt dieselbe, indem man 5—10 g der Probe mit 50 bis 100 ccm säurefreiem Alkohol erhitzt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge titrirt. Die auf diesem Wege ermittelte Säurezahl kann dann ohne merklichen Fehler auf Stearinsäureprocente umgerechnet werden, indem man das Moleculargewicht der technischen Stearinsäure = 275 setzt.

Auch für die Werthbestimmung der Paraffinkerzen ist der Schmelz- und Erstarrungspunkt maassgebend, doch ist dabei zu berücksichtigen, dass der Stearinzusatz den Schmelzpunkt des Paraffins bedeutend herabdrückt.

¹⁾ Post, Chemisch-technische Analyse 1881. Braunschweig.

Glycerin.

Von

Prof. Dr. R. Benedikt.

Rohmaterial. Die theoretische Glycerinausbeute, welche ein Fett liefern kann, kann nach den S. 991 ff. beschriebenen Methoden ermittelt werden. Die wirkliche Ausbeute bleibt jedoch stets weit hinter der theoretischen zurück; der Verlust bei der Schwefelsäureverseifung ist grösser als bei der Kalkverseifung.

Rohglycerine. Man unterscheidet nach Filsinger¹⁾ im Glycerinhandel:

1. Saponifications-Glycerine. Sie sind bei der Autoclaven-Kalkverseifung in den Stearinfabriken gewonnen, werden in der Stärke von 24, 26, 28 und 30° Bé. geliefert, sind hellgelb bis dunkelbraun und haben, falls sie nicht freien Aetzkalk enthalten, rein süssen Geschmack und reinen Geruch. Sie sollen bei einer Concentration von 28° Bé. nicht mehr als 0,5 Proc. Asche enthalten, mit Bleiessig nur einen unbedeutenden Niederschlag geben und in mässiger Verdünnung durch Salzsäure nicht getrübt werden.

2. Destillations-Rohglycerine werden bei der Verseifung der Fette mit Schwefelsäure erhalten. Sie haben einen scharfen, adstringirenden Geschmack, riechen zwischen den Händen gerieben unangenehm fremdartig und geben bis zu 3,5 Proc. Asche, hauptsächlich Chloride und Sulfate von Kalk und Alkalien. Durch Bleiessig entstehen sehr voluminöse Niederschläge, Salzsäure bringt weissliche Trübungen hervor, welche sich in der Hitze zu ölartigen, schwärzliche Massen vereinigen.

3. Laugenglycerine. Diese Glycerine werden aus den Unterlaugen der harten Seifen gewonnen. Sie können neben Kochsalz noch Verunreinigungen der verschiedensten Art enthalten, besonders Leim, Harzsäure, Proteinkörper, Aetznatron, kohlen-saures Natron, Schwefelnatrium, Rhodan-natrium, Natriumhyposulfit. Gute Seifenglycerine des Handels zeigen jetzt meistens eine röthlichbraune, zuweilen auch kaum gelbbraune Farbe, enthalten 80—82 Proc. Glycerin, ungefähr 10 Proc. Asche und noch 8—10 Proc. Wasser und organische Verunreinigungen.

¹⁾ Chem. Z. 1890, 1729.

Glycerin. Reines Glycerin wird durch Destillation des gereinigten Rohglycerins mit überhitztem Wasserdampf gewonnen. Dasselbe enthält noch 6—10 Proc. Wasser. Saponifications-Glycerine werden auch durch Ausfällen des Kalks mit Oxalsäure und Filtriren über Knochenkohle gereinigt, auf die verlangte Concentration gebracht und in nicht destillirtem Zustande als „kalkfreies gelbes Glycerin“, „kalkfreies weisses Glycerin“ und „Dynamitglycerin“ in den Handel gebracht. Das letztere zeigt 30° Bé., soll kalkfrei sein und darf mit Silberlösung nur eine schwache Trübung geben, seine Farbe ist gelblich.

Untersuchung. Zur Bestimmung des Aschengehaltes von Laugenglycerin verkohlt man nach Vizern¹⁾ 10 g Glycerin in einer Platinschale, extrahirt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und extrahirt noch zweimal mit Wasser. Das Filter wird sammt Inhalt in der Platinschale verascht, das Filtrat in die Schale gegossen, der Rückstand mässig erhitzt und getrocknet. Bei Abschlüssen in Seifenlaugenglycerin ist meist ein Minimum von 80 Proc. Glycerin und ein Maximum von 10,5 Proc. Asche bedungen. Bei anderen Glycerinen kann man die Asche meist durch einfaches Einäschern bestimmen. Der Aschengehalt des destillirten Glycerins beträgt höchstens 0,2 Proc.

Den Gesamtgehalt des Glycerins an fremden, nicht flüchtigen Bestandtheilen ermittelt man nach Leopold Mayer in der Weise, dass man eine gewogene Menge der Probe in einer Platinschale auf etwa 150—200° erhitzt, indem man die Schale z. B. auf eine Asbestplatte stellt und mit einer ganz kleinen Flamme anheizt. Dabei verflüchtigt sich das Glycerin ziemlich rasch und ohne jede Zersetzung. Der Rückstand wird gewogen, er besteht aus organischen und unorganischen Verunreinigungen. Der Gehalt an organischen Substanzen ergibt sich aus der Differenz zwischen Gesamtstückstand und Asche.

Der in dieser Weise ermittelte Gehalt an nicht flüchtiger organischer Substanz ist nicht absolut richtig, weil die Unveränderlichkeit der Beimengungen bei 150—200° vorausgesetzt ist, doch haben die gefundenen Zahlen relativen Werth und geben für die Praxis genügende Anhaltspunkte.

Dasselbe gilt von der zu demselben Zwecke gegebenen Vorschrift von Champion und Pellet²⁾: 50 g der Probe werden, mit Wasser verdünnt, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wird auf einem tarirten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Dann bestimmt man durch Einäschern des Filters, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Eindampfen mit Schwefelsäure die Menge des Bleioxydes und zieht sie von

¹⁾ J. Soc. Chem. 1889, 8, 4.

²⁾ Z. anal. Ch. 14, 391.

dem Gewichte des Niederschlags ab. Dynamitglycerin darf nur sehr geringe Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen enthalten, soll also mit Bleiessig überhaupt keinen reichlichen Niederschlag geben.

Hat man Chlor in der Asche nachgewiesen, so kann man dasselbe nach Allen nicht durch directe Titrirung oder Fällung des verdünnten Glycerins mit Silberlösung bestimmen, indem Chlorsilber in Glycerin löslich ist, und Silbernitrat durch verschiedene Verunreinigungen reducirt wird. Man verfährt am besten in der Weise, dass man eine gewogene Probe, nachdem man sie entzündet hat, ruhig abbrennen lässt, den kohligen Rückstand mit Wasser extrahirt und die filtrirte Lösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator titrirt.

In nicht destillirtem Glycerin findet sich häufig etwas Kalk, dessen qualitative und quantitative Bestimmung durch Fällern mit oxalsaurem Ammon erfolgt.

Zur Entfernung des Kalkes wird das Glycerin häufig mit Oxalsäure versetzt, worauf sich dann ein Ueberschuss des Fällungsmittels im Glycerin vorfinden kann. Zur Bestimmung des Oxalsäuregehaltes neutralisirt man 50 g der mit Wasser verdünnten Probe mit Ammoniak, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Chlorcalcium.

Flüchtige organische Säuren verrathen sich durch den angenehmen Obstgeruch, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auftritt.

Reines Glycerin darf in verdünnter Lösung mit säurefreier Silbernitratlösung keinen weissen, beim Stehen oder Erwärmen schwarz werdenden Niederschlag geben (Ameisensäure, Buttersäure, Acrolein).

Verfälschungen des Glycerins mit Dextrin und Zucker kommen bisweilen vor.

Dextrin wird abgeschieden, wenn man die Probe mit Alkohol verdünnt.

Bei Anwesenheit von Zucker hinterlässt die Probe beim Verdampfen einen reichlichen Rückstand. Mit Zucker versetztes Glycerin ist ferner optisch activ.

Böttger erhitzt 5 Tropfen des zu prüfenden Glycerins mit 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure ($D = 1,30$) und 0,03—0,04 g molybdänsaurem Ammon zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker oder Dextrin färbt sich die Probe intensiv blau.

Glycerin, welches Rohrzucker enthält, schwärzt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und giebt beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser sofort eine rothgelbe Lösung.

Mit Traubenzucker versetztes Glycerin giebt beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung einen rothen Niederschlag, noch bevor der Siedepunkt erreicht ist. (Endemann.)

Gehaltsbestimmung. Das käufliche destillierte Glycerin enthält noch 6—10 Proc. Wasser. Sind Verunreinigungen in nennenswerthen Mengen nicht vorhanden, so kann man den Gehalt an reinem Glycerin durch Bestimmung des specifischen Gewichtes¹⁾, des Brechungsexponenten²⁾ oder der Dampfspannung³⁾ ermitteln.

Besitzt man ein Abbé'sches Refractrometer, so kommt man am raschesten durch die Bestimmung des Brechungsexponenten zum Ziele, auch hat diese Methode den Vortheil, dass sie mit einem Tropfen der Flüssigkeit ausgeführt werden kann.

Specifische Gewichte wässriger Glycerinlösungen.

Gewichts-Proc. Glycerin	Lenz		Gerlach		Gewichts-Proc. Glycerin	Lenz		Gerlach	
	Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 120=1	Strohmer Spec. Gewicht bei 17.50 Wasser v. 17.50=1	Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15°=1	Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20°=1		Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 120=1	Strohmer Spec. Gewicht bei 17.50 Wasser v. 17.50=1	Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15°=1	Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20°=1
100	1.2691	1.262	1.2653	1.2620	69	1.1858	1.179	—	—
99	1.2664	1.259	1.2628	1.2594	68	1.1826	1.176	—	—
98	1.2637	1.257	1.2602	1.2568	67	1.1795	1.173	—	—
97	1.2610	1.254	1.2577	1.2542	66	1.1764	1.170	—	—
96	1.2584	1.252	1.2552	1.2516	65	1.1733	1.167	1.1711	1.1685
95	1.2557	1.249	1.2526	1.2490	64	1.1702	1.163	—	—
94	1.2531	1.246	1.2501	1.2464	63	1.1671	1.160	—	—
93	1.2504	1.244	1.2476	1.2438	62	1.1640	1.157	—	—
92	1.2478	1.241	1.2451	1.2412	61	1.1610	1.154	—	—
91	1.2451	1.239	1.2425	1.2386	60	1.1582	1.151	1.1570	1.1550
90	1.2425	1.236	1.2400	1.2360	59	1.1556	1.149	—	—
89	1.2398	1.233	1.2373	1.2333	58	1.1530	1.146	—	—
88	1.2372	1.231	1.2346	1.2306	57	1.1505	1.144	—	—
87	1.2345	1.228	1.2319	1.2279	56	1.1480	1.142	—	—
86	1.2318	1.226	1.2292	1.2252	55	1.1455	1.140	1.1430	1.1415
85	1.2292	1.223	1.2265	1.2225	54	1.1430	1.137	—	—
84	1.2265	1.220	1.2238	1.2198	53	1.1403	1.135	—	—
83	1.2238	1.218	1.2211	1.2171	52	1.1375	1.133	—	—
82	1.2212	1.215	1.2184	1.2144	51	1.1348	1.130	—	—
81	1.2185	1.213	1.2157	1.2117	50	1.1320	1.128	1.1290	1.1280
80	1.2159	1.210	1.2130	1.2090	45	1.1183	—	1.1155	1.1145
79	1.2122	1.207	1.2102	1.2063	40	1.1045	—	1.1020	1.1010
78	1.2106	1.204	1.2074	1.2036	35	1.0907	—	1.0885	1.0875
77	1.2079	1.202	1.2046	1.2009	30	1.0771	—	1.0750	1.0740
76	1.2042	1.199	1.2018	1.1982	25	1.0635	—	1.0620	1.0610
75	1.2016	1.196	1.1990	1.1955	20	1.0498	—	1.0490	1.0480
74	1.1999	1.193	1.1962	1.1928	15	1.0374	—	—	—
73	1.1973	1.190	1.1934	1.1901	10	1.0245	—	1.0245	1.0235
72	1.1945	1.188	1.1906	1.1874	5	1.0123	—	—	—
71	1.1918	1.185	1.1878	1.1847	0	1.0000	—	1.0000	1.0000
70	1.1889	1.182	1.1850	1.1820					

¹⁾ Lenz, Z. anal. Ch. **19**, 302. Strohmer, Monatsh. Ch. **5**, 61. Gerlach, Chem. Ind. **7**, 281. Skalweit, Rep. anal. Ch. **5**, 18.

²⁾ Lenz l. c., Strohmer l. c.

³⁾ Gerlach, Chem. Ind. **7**, 277.

Nimmt man die Bestimmung nicht bei der Normaltemperatur vor, so begeht man einen kleinen Fehler. Lenz hat folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches die Refractometerbestimmungen unabhängig von kleinen Schwankungen in der Justirung des Index macht und den Einfluss der Temperatur bedeutend herabmindert. Man beobachtet nämlich 1. die Refraction der betreffenden Lösung und 2. direct hinterher, somit bei derselben Temperatur die Refraction reinen Wassers. Die Differenzen finden sich mit den ihnen zugehörigen Procentgehalten der Lösungen an reinem Glycerin in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.

Dn ¹⁾ Glycerin — Dn Wasser	Gewichts-Proc. Glycerin	Dn Glycerin — Dn Wasser	Gewichts-Proc. Glycerin						
0.1424	100	0.1133	80	0.0806	60	0.0526	40	0.0251	20
0.1410	99	0.1119	79	0.0792	59	0.0510	39	0.0238	19
0.1395	98	0.1104	78	0.0780	58	0.0495	38	0.0225	18
0.1381	97	0.1090	77	0.0768	57	0.0479	37	0.0212	17
0.1366	96	0.1075	76	0.0757	56	0.0464	36	0.0199	16
0.1352	95	0.1061	75	0.0745	55	0.0451	35	0.0186	15
0.1337	94	0.1046	74	0.0731	54	0.0438	34	0.0173	14
0.1323	93	0.1032	73	0.0717	53	0.0424	33	0.0160	13
0.1308	92	0.1018	72	0.0702	52	0.0411	32	0.0146	12
0.1294	91	0.1003	71	0.0688	51	0.0398	31	0.0133	11
0.1279	90	0.0987	70	0.0663	50	0.0385	30	0.0120	10
0.1264	89	0.0970	69	0.0659	49	0.0372	29	0.0108	9
0.1250	88	0.0952	68	0.0645	48	0.0358	28	0.0096	8
0.1235	87	0.0933	67	0.0630	47	0.0345	27	0.0083	7
0.1221	86	0.0915	66	0.0616	46	0.0332	26	0.0071	6
0.1206	85	0.0897	65	0.0601	45	0.0318	25	0.0058	5
0.1191	84	0.0879	64	0.0587	44	0.0305	24	0.0046	4
0.1177	83	0.0861	63	0.0572	43	0.0292	23	0.0033	3
0.1162	82	0.0842	62	0.0556	42	0.0278	22	0.0021	2
0.1148	81	0.0824	61	0.0541	41	0.0265	21	0.0008	1

Glyceringehalt von Rohglycerinen. Der Glyceringehalt stark unreinigter Rohglycerine lässt sich weder aus dem specifischen Gewicht noch aus dem Brechungsexponenten folgern. Die Ermittlung des Glyceringehaltes geschieht am besten nach dem von Benedikt und Cantor²⁾ empfohlenen Acetinverfahren. Die Permanganatmethode (S. 991) kann

¹⁾ Dn ist der Brechungsindex (n) für die Natriumlinie D, welchen die Refractometer direct angeben.

²⁾ Z. angew. Ch. 1888, 460.

allerdings auch zur Prüfung von Rohglycerinen verwendet werden, doch muss die mit Wasser verdünnte Probe erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und neuerdings filtrirt werden, bevor dasselbe mit Permanganat oxydirt werden darf.

Zur Ausführung des Acetinverfahrens bedarf man:

1. $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{1}$ -Normalsalzsäure von genau bestimmtem Titer.
2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20 g Natronhydrat im Liter.

3. Concentrirte, etwa 10 proc. Natronlauge. In die 1 bis 1,5 Liter fassende Flasche setzt man mittelst Kautschukpfropfens eine 25 ccm-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis 1,5 g der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 ccm Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und etwa 3 g vollständig entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und erwärmt am Rückflusskühler bis zur vollständigen Lösung, wobei die Flüssigkeit nicht in's Sieden kommen soll. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin, wie wir durch den Versuch festgestellt haben, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Oel gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 ccm Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphthaleïn hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Uebergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen; die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Ueberschuss der Lauge ein. Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird.

Man füllt nun die in die 10 proc. Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen lässt. Man kocht eine Viertelstunde und titirt den Ueberschuss der Lauge mit Salzsäure zurück. Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 ccm Lauge, welche man

in der angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure. Das Neutralisiren und Titriren soll so rasch als möglich ausgeführt werden.

Beispiel: 1,324 g Glycerin.

25 ccm Lauge neutralisiren 60,5 ccm Norm.-Salzs.

Zum Zurücktitriren verbraucht 21,5 - - -

Zur Zerlegung des Triacetins verbraucht 39,0 ccm Norm.-Salzs.

1 ccm Normalsalzsäure entspricht $0,092 : 3 = 0,03067$ g Glycerin.

Somit enthielt die Probe:

$0,03067 \times 39 = 1,1960$ g Glycerin oder 90,3 Proc.

Die Paraffin- und Mineralöl-Industrie.

Von

Dr. Böckmann.

1. **Allgemeines**¹⁾. Die Paraffinfabrikation aus Braunkohle, Bogheadkohle, bituminösen Schiefeln concentrirt sich auf gewisse Industriezentren (um Halle a. S., in Schottland). Zunächst wird aus dem Rohmaterial in besonderen Schweißereien (in der Hallenser Gegend befinden sich deren über etwa vier Dutzend) Theer gewonnen und dieser wieder in besonderen (bei Halle in 15) Fabriken verarbeitet. So wird beispielsweise in der Fabrik Webau der Theer der Schweißereien von Webau, Runthal, Wildschütz, Tackau, Gaumnitz (zusammen 300 Oefen) sowie gelegentlich angekaufter Theer verarbeitet. Neben solchem fremden Theer wird nicht selten auch Rohparaffin fremder Fabriken mit dem eigenen Fabrikate verarbeitet. Die Verarbeitung des Braunkohlentheers zerfällt in vier Operationen: 1. das Destilliren, 2. das Behandeln mit Chemikalien (Mischprocess), 3. das Krystallisiren und 4. das Entölen (Pressen) des Paraffins.

Der Theer wird in gusseisernen Destillationsblasen von 2—3000 kg Inhalt über freiem Feuer mit Hülfe des Vacuums destillirt. Vortheile des Vacuums sind: Vermeidung von Zersetzungen und in Folge dessen eine weit geringere Bildung von Koks und bequem abziehbare Residuen; Verkürzung der Destillationsdauer und also Ersparniss an Destillationsblasen (in Webau jetzt 35, früher 70 Blasen!) sowie eine schärfere Trennung der einzelnen Fractionen.

Webau hat drei Destillationsgebäude: das Hauptgebäude mit 26 Blasen für Theer, schweres Theeröl und deren Residuen, das zweite Gebäude mit 7 Blasen für leichte Oele und 2 Blasen für deren Rückstände und das dritte mit 4 Blasen und zwar ohne Vacuum für Aufarbeitung von Abgängen aus der Behandlung der Mineralöle mit Chemikalien.

¹⁾ Vergl. Bergassessor Vollert, „Der Braunkohlenbergbau“; Dr. Krey, „Die Mineralöl- und Paraffinfabrikation der Riebeck'schen Montanwerke bei Halle a. S.“. (Unter demselben Titel in Dingl. **277**, 426 u. 460; Referat hiervon in Biedermann's „Techn.-chem. Jahrbuch“ **13**, 201 u. 206.) Thede, „Die Braunkohlenindustrie bei Halle a. S.“ (Z. deutsch. Ing. **1890**, 1216); Stenart (J. Soc. Chem. Ind. **1889**, 100), „Ueber die schottische Paraffinindustrie“.

Nach der ersten Trennung des Theeres mittelst fractionirter Destillation in Rohöl und Rohparaffinmassen bedürfen die Mineralöle, abgesehen vom Mischproceß, je nach der erforderlichen Reinheit einer zwei-, drei-, ja viermaligen Destillation. Bei der zweiten Destillation entstehen bereits helle Gasöle als verkaufsfertiges Product, während die dritte Destillation Photogen- oder „Benzin“- , Leucht- oder Solaröl, Putzöl, helle und dunkle Gasöle liefert. Letztere giebt neben Fettölen auch die vierte Destillation. Die Destillation erfolgt nicht allein aus Gründen der Oelraffinerie, sondern auch um das in Lösung enthaltene Paraffin in der Lösung zu concentriren. Auch aus schweren geringwerthigen Oelen werden mittelst Destillation unter höherem Druck nach Krey (D.R.P. 37 728) leichte Oele dargestellt. Augenblicklich allerdings wird dieses Verfahren nicht viel angewendet, da sich der Markt für Gasöle gebessert hat.

Bei der eigentlichen Theer- und Oeldestillation im luftverdünnten Raume und über freiem Feuer wird mit Dampfunterstützung nicht destillirt, da letztere Paraffinminderausbeute zur Folge hat. Dagegen nimmt man die Destillation (das „Abblasen“) der leichtesten Oele (des „Benzins“) mit Dampf im Vacuum und ohne sonstige Heizung vor. Die Abgänge der Mischerei endlich werden nicht im Vacuum, sondern unter Einströmen von überhitztem Dampf destillirt, wobei Webau monatlich aus 4 Blasen 600 hkg Kreosotöl und 500 hkg Asphalt erzeugt. Letzterer wird aus den Blasen mit Presse direct in Formen abgedrückt.

Im Mischhause erfolgt in Webau die Behandlung der verschiedenen Destillate mit Schwefelsäure (von 50 und 66° B., gelegentlich auch rauchende) und Natronlauge (von 32 bis 40° B.) in 10 geschlossenen, cylindrischen Gefäßen à 18000 kg Inhalt (entsprechend der Charge von 6—9 Blasen), welche im Deckel Schauklappen haben. Die Einrichtung dieses Mischhauses ist ein Triumph hochentwickelter Technik. Zur Bedienung der gesammten, elektrisch beleuchteten Anlage, in welcher täglich 250—300 t Mineralöle behandelt werden und deren Jahresverbrauch an Chemikalien (für den Mischproceß) im Jahre 1888 131 000 M. betrug, ist nur je 1 Arbeiter bei Tag und Nacht erforderlich! Die Chemikalien befinden sich in in den Fussboden eingelassenen Druckkesseln und werden mittelst Pressluft in Messgefäße gedrückt, welche höher stehen als der Einlauf in das Mischgefäß. Unter den Gefäßen laufen die Rinnen hin, welche die Mischproducte, d. h. die sich am Boden absetzenden, mit Theerproducten beladenen Chemikalien aufnehmen und weiterleiten.

Die Oelfabrikate aus dem Braunkohlentheer sind:

1. Leichtes Braunkohlentheeröl (Photogen, oder unrichtiger Weise „Benzin“ genannt). Spec. Gew. 0,790—0,800.
2. Solaröl (Leuchtöl). Spec. Gew. 0,825—0,830. Entflammungspunkt 50°, farblos, bei 260° siedend.

3. Putzöl (Extractionsöl). Spec. Gew. 0,850—0,860. Entflammungspunkt 100°, fast farblos bis schwach gelb, bis 280° siedend.

4. Helle bis rothe Paraffinöle für verschiedene Zwecke, auch zur Vergasung. Spec. Gew. 0,860—0,880, bis 300° siedend.

5. Dunkle Paraffinöle (Gasöle), auch zur Wagenfettfabrikation. Spec. Gew. 0,880—0,925, rothbraun bis schwarz.

6. Fettöle (gelbe und gelbrothe Paraffinöle). Spec. Gew. 0,880 bis 0,900. Für bessere Schmiermittel; Kreosotproducte, Braunkohlenpech, Goudron.

Da die Versandzeit dieser Producte sich auf die Herbstmonate und den Winter zusammendrängt, so muss ein grosser Theil der Fabrikate gelagert werden in grossen Reservoirs.

Die Paraffingewinnung. Den bei der Theerdestillation erhaltenen paraffinhaltigen Oelen wird das Paraffin durch Abkühlen und Krystallisiren lassen entzogen. Die Paraffinmassen werden mittelst Grubenwassers auf dessen Temperatur (etwa 18°) in „Hülsen“ (von etwa 27 kg Inhalt) gekühlt. In den gleichen Gefässen, von welchen in Webau etwa 5500 Stück in 2 Kühlkellern aufgestellt sind, aber mittelst Salzlösungen, welche in Eismaschinen auf etwa — 5° abgekühlt wurden, werden auf etwa 0° jene Paraffinmassen abgekühlt, welche der 2. und 3. Destillation entstammen und Paraffine von 42—48° Schmelzpunkt geben. Endlich die bei der 3. und 4. Destillation erhaltenen, unter 42° schmelzenden Paraffinmassen werden in grösseren, cylindrischen Gefässen (zu 4000—5000 kg Inhalt) in der Winterkälte auskrystallisiren gelassen.

Sobald das Paraffin die „Hülsen“ verlässt, fällt es in einen Trog, in welchem es durch einen Maischapparat zerkleinert wird und wird von hier nach den Filterpressen gedrückt, in denen die erste Entölung der Masse vorgenommen wird. Die Filterpresslinge werden dann einem Druck von 80 bis 100 Atm. in stehenden, hydraulischen Pressen unterworfen; die dabei resultirenden Presslinge enthalten schon gegen 90 Proc. Paraffin.

Der fernere Reinigungsprocess ist ein Waschprocess unter Druck. Die Presslinge werden wiederholt unter Zusatz leichter Braunkohlentheeröle geschmolzen, erstarren gelassen, abgepresst und schliesslich die adhärenden Theile leichter Oele durch einströmenden Dampf entfernt, welcher das im Vacuum abgeblasene „Benzin“ in Condensationsvorrichtungen verdichtet. Die Schlussbehandlung des Paraffins ist seine Entfärbung mittelst Thierkohle bez. des sogen. Entfärbungspulvers (Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation). Dieselbe geschieht in grossen cylindrischen Gefässen durch Mischen mit getrockneter und filtrirter Luft. Die Trennung vom Entfärbungsmittel geschieht mittelst Filtrirens durch Papier.

Das fertige Paraffin wandert in Webau zum grössten Theil in die eigene Kerzenfabrik. Die sächsischen Paraffine sind den schottischen hin-

sichtlich ihrer Verwendbarkeit für die Kerzenfabrikation überlegen. Die schottischen Fabriken entölen das aus den Filterpressen kommende Paraffin durch das sogen. Ausschwitzverfahren, wobei man das den Filterpresslingen anhaftende Oel bei einer Temperatur, die der des Schmelzpunktes des Paraffins angepasst ist, abtropfen lässt. Es werden dadurch (wenn bei Behandlung der Schieferöle die Schwefelsäure nicht gespart wurde) weisse und geruchlose Paraffine erzielt, welche jedoch ganz andere Structur als die deutschen Fabrikate besitzen. Sie sind zähe, klebrig und lösen sich als Kerzenmaterial schwer von den Wandungen der Giessformen ab.

Die Kerzenfabrik Webau ist die grösste Kerzenfabrik Deutschlands. Sie arbeitet mit 122 Giessmaschinen, und es werden 178 verschiedene Kerzenfaçons hergestellt. Die reinen Paraffinkerzen (welche übrigens stets einen geringen Zusatz von Stearin — 1,5 bis 2 Proc. — erhalten) sind bläulichweiss durchscheinend, sie kommen in verschiedenen Abstufungen als Krystall-, Brillant-, Paraffin-, Naturell- und Weihnachtskerzen in den Handel. Letztere werden in 6 verschiedenen (giftfreien) Farben und mit einem Stearinzusatz bis zu 4 Proc. hergestellt. — Die „Compositionskerze“ hat durch einen grösseren Gehalt an Stearin das Aeussere der Stearinkerze. Eigentümlich ist die abnorme Erniedrigung des Schmelzpunktes der Paraffin-Stearinlegirungen. So geben $\frac{2}{3}$ Paraffin von 45° und $\frac{1}{3}$ Stearin von 54° eine Composition von 41° Schmelzpunkt (statt 48°). Die gleiche Abweichung von 7° zeigt eine Mischung von $\frac{1}{3}$ Paraffin von 57° und $\frac{2}{3}$ Stearin von 54° ; die Mischung hat einen Schmelzpunkt von 48° .

Die Abfallschwefelsäure¹⁾ dient zur Zersetzung des Kreosotnatriums oder wird nach Ausscheidung der Harze an Düngerfabriken verkauft.

Dieses zum richtigen Verständniss einer rationellen Betriebscontrole nöthige, etwas ausführlichere Eingehen auf die technischen Grundzüge der Paraffin- und Mineralölfabrikation gewährt den Vortheil, dass wir im Folgenden uns viel kürzer unter ausdrücklicher oder stillschweigender Bezugnahme auf diesen technischen Ueberblick fassen können.

2. Die **Schweelkohle**²⁾ wird im gewöhnlichen Betriebe nicht fortlaufend (auf Schweelfähigkeit etc.) controlirt. Es hat dies seine zwei Gründe. Zunächst bieten die äusseren Eigenschaften einer Schweelkohle dem geübten Blicke des Praktikers hinlängliche Momente zur Werthbeur-

¹⁾ Vergl. Scheithauer, „Die Verwerthung der Abfallschwefelsäure der Mineralöl- und Paraffinabriken“ (Jahresber. d. Technikver. d. sächs.-thüring. Mineralöhlind. f. 1888).

²⁾ Thede („Ueber Entwerthung von Braunkohle“, Oest. Chem. u. Techn. Z. 1892, 917 u. 952) räth, von einer sogen. Kohlenhalde in der Fabrik abzusehen und nur die frisch geförderten Kohlen zu verschweelen, resp. zu verfeuern, da beim Lagern eine Zersetzung („Trockenfäule“ und „Nassfäule“) stattfindet.

theilung und ausserdem ist die betr. Schweelerei in der Regel auch eigene Besitzerin der betr. Braunkohlenbergwerke, was also eine gewisse Garantie für gleichmässige Lieferung bietet.

Nach Engler¹⁾ sind die besten Schweelkohlen frisch gefördert von hellgelber Farbe und in Folge hohen Wassergehaltes meist von schmieriger Beschaffenheit; an der Luft ausgetrocknet, nehmen sie eine noch hellere Farbe an, der Bruch wird erdig, sie fühlen sich mager an, zeigen einen nur matten Glanz, der beim Reiben mit dem Fingernagel in Fettglanz übergeht. Das spezifische Gewicht guter Kohle ist nur gering, der Schmelzpunkt liegt bei circa 150 bis 200°. Angezündet brennt sie leicht mit russender Flamme und verbreitet dabei einen milden, brenzlichen Geruch, welcher beim Ausblasen der Flamme ähnlich dem ist, welchen Schellack unter gleichen Umständen besitzt. Kohlen, welche diese Eigenschaften zeigen, sind von so vorzüglicher Qualität, dass es einer besonderen Prüfung ihres Werthes zu Schweelereizwecken nicht bedarf. Andere dunklere, schwerere und unreinere Varietäten müssen einer Prüfung auf Schweelfähigkeit unterzogen werden.

a) Prüfung auf Schweelfähigkeit²⁾. 20 g Kohle (welche vom Momente der Probenahme in der Grube an wegen des sehr hohen Wassergehaltes — siehe unten — in vollkommen luftdicht schliessendem Gefässe aufbewahrt wurde) werden in einer Retorte abgeschweelt. Letztere ist von birnenförmiger Gestalt und derart beschaffen, dass die Schweeldämpfe leicht abziehen können, der weite Hals schliesst in möglichst stumpfem Winkel an den Retortenbauch, der Retortenhals wird luftdicht an die Vorlage angeschlossen und diese durch ein Glasrohr mit ausgezogener Spitze entlüftet. Man erwärmt anfangs mit kleiner Flamme zur Austreibung des Wassers und verstärkt nach und nach das Feuer. Am Gasableitungsrohr prüft man die Stärke des entweichenden Gasstromes nach Anzünden desselben an der Grösse der entsprechenden Flamme. Man rechnet je nach Art der Kohle 4—6 Stunden Schweelzeit für eine Retortenfüllung. Nach Beendigung wird der im Retortenhalse sitzende Theer der Hauptmenge in der vorher gewogenen Vorlage³⁾ hinzugeschmolzen, und beider Destillate (Theer + Wasser) Gewicht bestimmt. Durch Auffüllen von heissem Wasser⁴⁾

¹⁾ Post's „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl. 1. Bd., 2. Lief. S. 242.

²⁾ In den Laboratorien der sächsisch-thüringischen Mineralöl- und Paraffin-fabriken übliche Prüfung (vergl. den auf S. 1011 Nota 1 citirten Bericht von Dr. Krey.

³⁾ Als solche verwendet man zweckmässig einen kleinen Standcylinder von etwa 20 cm Höhe und 3 cm Weite. Die Vorlage ist mittelst doppelt durchbohrten Korkes (die zweite, engere Durchbohrung ist für das Gasableitungsrohr) mit der Retorte verbunden.

⁴⁾ Man füllt zweckmässig gerade mit so viel heissem Wasser auf, dass der Theer bis an den oberen Rand des (senkrecht stehenden) Cylinders reicht.

in die cylindrische Vorlage scheidet sich der Theer auf dem Wasser schwimmend ab und wird durch Abkühlen der Vorlage in kaltem Wasser zum Erstarren gebracht. Der erstarrte Kuchen lässt sich leicht mittelst Spatels herausheben und wird nach Abtrocknen zwischen Filtrirpapier gewogen. Aus der Differenz ergibt sich nach Abzug des Vorlagegewichtes der Wassergehalt. Bei paraffinarmen Theeren empfiehlt sich Zusatz einer gewogenen Menge Paraffins in die Vorlage, um einen festen Theerkuchen zu erzielen.

Eine zum Schweelen geeignete Kohle soll bei diesem Versuche mindestens noch 9 Proc. Theerausbeute geben, was einer praktischen Ausbeute im Grossen von rund 6 Proc. entspricht. Man bezieht in der Praxis die Theerausbeute meist auf 1 „Tonne“ (= 2,2 hl) Braunkohle. Da 1 hl Braunkohle rund 150 kg wiegt, so entspricht 1 „Tonne“ 330 kg. In den letzten Jahren ist die Theerausbeute der Kohlen bedeutend gefallen.

Nach Thede (Z. deutsch. Ing. 1890, 1216) ist gegenwärtig die mittlere Theerausbeute von 1 hl Kohle 4,7 kg gegen 5,9 kg im Jahre 1880.

Der in der Retorte zurückgebliebene Grudekoks wird durch Wägung, der Verlust an Gas aus der Differenz der angewendeten Kohlenmenge und der Summe der für Theer, Wasser und Koks gefundenen Gewichte ermittelt. Zur besseren Vergleichung der Analysenresultate empfiehlt sich eine Berechnung auf einen constanten Wassergehalt von 55 Proc. Die Methode giebt Zahlen von Vergleichswerth, aber keineswegs von directem praktischen Gebrauchswerth, da man im praktischen Schweelereibetriebe nur 50—80 Proc. vom Resultate der Glasretorte zu erzielen pflegt¹⁾.

Man führt solche Schweelversuche im Kleinen stets dann aus, wenn neue Strecken erschlossen werden oder wenn neue Bohrungen stattfinden. Ausserdem empfiehlt es sich nach Engler (l. c. S. 243), periodische derartige Laboratoriumsschweelversuche auch mit altgewohntem Rohmaterial auszuführen, da das geförderte Material oft an Qualität sehr verschieden ist und deshalb nur durch derartige Schweelversuche im Kleinen constatirt werden kann, ob die Apparate des Grossbetriebes richtig arbeiten.

b) Das Wasser bestimmt man durch etwa 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Trocknen von etwa 10—20 g im Dampftrockenschrank. Da sich die Braunkohle beim Erhitzen sehr leicht zu zersetzen beginnt, darf nicht zu lange und auch durchaus nicht über 100⁰ erhitzt werden. Grubenfeuchte Braunkohle enthält in der Regel 50—60 Proc. Wasser.

3. **Betriebsproducte.** a) Theer. Man unterwirft denselben (und zwar sowohl den bei den kleinen Probeschweelversuchen nach S. 1015 er-

¹⁾ Es dürfte sich meiner Ansicht nach empfehlen, die beim eben beschriebenen Laboratoriums-Schweelversuch gefundene Ausbeute mit 0,65 zu multipliciren, um dem praktischen Betriebe sich annähernde Rendements-Zahlen zu erhalten.

haltenen als auch zeitweise den im Grossbetriebe gewonnenen Theer) einer Probedestillation und prüft auf Schmelzpunkt und specifisches Gewicht.

a) Die Probedestillation. 200 g Theer werden in einer Glasrorte destillirt. Man fractionirt hierbei durch Erstarrenlassen eines Tropfens auf Eis (oder auf einer mit Eis gekühlten Glas- oder Metallplatte oder auch auf einem mit sehr kaltem Wasser gekühlten Ziegelstein). Sobald der Tropfen erstarrt, wechselt man die Vorlage. Das bis dahin Ueberdestillirte ist neben etwas Wasser (welches man auch für sich auffangen und wägen kann) Rohöl. Nunmehr destillirt Rohparaffin, welches so lange aufgefangen wird, bis braungelbe, qualmige Dämpfe auftreten. (Rohöl und Rohparaffin betragen bei gutem Theer ca. 95 Proc. des Theergewichtes.) Der Retortenrückstand besteht aus Koks und etwas schmieriger Masse, deren (unbedeutendes) Gewicht man event. durch weiteres Fortsetzen der Destillation bestimmen kann. Dieser aus Koks und schmieriger Masse bestehende Retortenrückstand soll nach Engler (l. c. S. 249) bei Theer aus stehenden Retorten höchstens $\frac{1}{2}$ bis 2 Proc., bei solchem aus liegenden $1\frac{1}{2}$ bis höchstens 4 Proc. betragen. Beträgt er mehr als 2, resp. 4 Proc., so ist der Theer nicht mehr „gut“ zu nennen.

Durch Differenz ergibt sich das entwickelte Gas nebst Analysenverlust.

Zuweilen nimmt man auch eine selbstverständlich ein weit zuverlässigeres Bild gebende Probedestillation im grösseren Maassstabe mit einigen (5—10) Kilo Theer vor, wobei man nur sorgfältig darauf zu achten hat, dass die betr. Destillirblase mindestens zur Hälfte von dem zu destillirenden Theer gefüllt wird. Anderenfalls, d. h. wenn man etwa nur $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ der Blase mit Theer anfüllt, erhält man total falsche (viel zu niedrige) Rendementszahlen für Rohparaffin und Rohöl und grosse Mengen Gas.

β) Der Schmelzpunkt wird nach Bd. II, S. 15 zweckmässig bestimmt. Er kann zwischen 25 bis 48° liegen.

Theer aus liegenden Retorten hat nach Engler (l. c. S. 248) einen Schmelzpunkt von etwa 43—48°, während solcher aus stehenden Retorten bei 28—35° schmilzt. Eine regelrechte Beziehung zwischen Höhe des Schmelzpunktes und Paraffingehaltes findet keineswegs statt.

γ) Das specifische Gewicht wird stets bei einer Temperatur von 35° R. ermittelt. Es wechselt zwischen 0,800 und 0,900, zuweilen steigt es über 0,900 (solcher Theer ist nicht mehr brauchbar), sehr selten sinkt es unter 0,8. Guter Theer soll ein specifisches Gewicht von etwa 0,82 bis 0,87 haben. Der bei den kleinen Probeschweelversuchen im Laboratorium erhaltene Theer zeigt durchschnittlich im Vergleiche zum Grossbetriebe ein um 0,022 zu hohes spec. Gewicht, welche Zahl also von der gefundenen abzuziehen ist.

Die vom „Verein für Mineralölindustrie zu Halle a. S.“ vorgeschriebenen Theerspindeln werden von Ferdinand Dehne, Halle a. S. geliefert. Es sind zwei Spindeln, die eine geht von 800 bis 900, die andere von 900—1000. (Man sagt also beispielsweise „der Theer hat ein spezifisches Gewicht von 847“).

b) Rohöl. a) Das spezifische Gewicht wird mittelst der vom „Verein für Mineralölindustrie zu Halle a. S.“ vorgeschriebenen, von der eben genannten Firma gelieferten 3 Sorten Normalräometer (Normaltemperatur 14° R.) von 700—800, 800—900 und 900—1000 bestimmt. Für jeden Grad über bzw. unter der Normaltemperatur muss ein spezifischer Gewichtsgrad zugezählt, resp. abgezogen werden. Die fortlaufenden Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der Rohöle und reinen Oele sind natürlich von grösster Wichtigkeit für die sichere Leitung dieses Theiles des technischen Betriebes. Nicht minder wichtig sind für den Käufer der reinen Oele die Ermittlungen der spec. Gewichte.

β) Der Erstarrungspunkt der Rohöle wird in der auf S. 1017 bezeichneten Weise durch Auffallenlassen eines Tropfens auf eine kühle Fläche beobachtet. Will man aber den Erstarrungspunkt in Temperaturgraden wissen, so füllt man in ein hohes, dünnwandiges Reagensglas eine etwa 5 cm hohe Schicht des zu prüfenden Oeles, taucht ein Thermometer in dasselbe, stellt das Reagensglas in eine in einem Becherglase befindliche Kältemischung von kleinzerstossenem Eis und Kochsalz und beobachtet, bei welcher Temperatur die Erstarrung eintritt. Man prüft auf Erstarrungstemperatur namentlich die Ablauföle der zweiten, dritten und vierten Krytallisation des Paraffins, um sich zu vergewissern, dass sie nicht über — 5° erstarren (anderenfalls ist das Paraffin aus ihnen noch nicht genügend auskristallisirt). Die feineren, als bessere Maschinenschmiermittel gebrauchten Fettöle (vom ungefähren Gewichte 880—925) dürfen bei dieser Prüfung nicht über 0° erstarren.

γ) Kreosotgehalt¹⁾. Man füllt in einen geräumigen, auf 1000 ccm graduirten Cylinder 800 ccm Rohöl und 200 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,36 (1,35 bis 1,40), schüttelt gut durch und stellt zum Abscheiden hin. Es bilden sich hierbei drei Schichten: obenauf Oel, in der Mitte eine dunkle Schicht von (mit Natronlauge sich nicht mischendem) Kreosotnatrium und unten Natronlauge. Man bestimmt nun den Kreosotgehalt (in Volumprocenten) entweder aus der beobachteten Volumenverminderung der Oelschicht oder aus dem abgelesenen Volumen der Schicht von Kreosotnatrium; die Hälfte des letzteren kann man als Kreosot annehmen.

¹⁾ Vergl. Engler in Post's „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 250.

Gewöhnlich beträgt der Kreosotgehalt 5—6 Proc. Ueber 10 Proc. soll er nicht steigen.

δ) Den in con. Schwefelsäure (1,842) löslichen Antheil (unge-sättigte Kohlenwasserstoffe) bestimmt man ebenfalls durch Ausschütteln.

ε) Das Verhalten beim Sieden ermittelt man nach folgender, von Beauftragten des „Vereins für Mineralölindustrie zu Halle a. S.“, bezw. des „Verkaufssyndicats für Paraffinöle in Halle a. S.“ gegebener Vorschrift: „Zur Ausführung der Siedeanalyse soll ein Bunsen'scher Kolben mit Liebig'schem Kühler verwendet werden. Das Thermometer ist so in den Hals des Kolbens einzuführen, dass die Quecksilberkugel sich unterhalb der Seitenröhre befindet, durch welche die Dämpfe entweichen und die Kugel von den Dämpfen ganz umgeben wird. Die Oberkante der Quecksilberkugel muss mit der Unterkante der Seitenröhre abschneiden. Zu einer Untersuchung sind 100 ccm Oel zu verwenden und darf die Zeitdauer der Destillation bei schwereren Oelen 15 Minuten, bei leichten Oelen 30 Minuten nicht übersteigen. In einer Secunde sollen möglichst 2 Tropfen überfließen. Das Destillat wird in einem in $\frac{1}{1}$ ccm eingetheilten Cylinder aufgefangen und die Volumprocente werden direct abgelesen.“

ζ) Hier sei auch die Bewerthung des Gasöles (Paraffinöles) nach Hirzel's Vorschrift mitgetheilt, obwohl ja strenge genommen das fertig gewonnene „Gasöl“ kein „Betriebsproduct“ mehr, sondern ein verkaufsfähiges Endproduct ist. Man legt bei diesem Versuche ein „Normalparaffinöl“ zu Grunde, das aus 100 kg eine Ausbeute von wenigstens 60 cbm eines Leuchtgases giebt, das bei 35 l Consum pro Stunde 7,5 deutsche Normalkerzen Lichtstärke hat. Es giebt Gasöle, die 20 Proc. schlechter und 40, ja 50 Proc. besser sind als das „Normalparaffinöl“.

c) Das Rohparaffin ist mit Oel, Wasser und mechanischen Beimengungen („Schmutz“) verunreinigt. Nach Handelsgebrauch darf hartes Paraffin 6 Proc. (4 Proc. Oel und 2 Proc. Wasser) Nichtparaffin enthalten; was darüber geht, wird als Verunreinigung angesehen und in Abzug gebracht. Zwischen dem Oel und dem Paraffin befindet sich keine scharfe Trennungslinie, vielmehr geht das Oel durch einen salbenartigen Zustand in Paraffin über; je nach der Stärke des Pressens wird dieses salbenartige weiche Paraffin mit dem Oele ausgeschieden und als solches bestimmt. Hier ist desshalb besonders das Arbeiten nach einheitlichen Methoden geboten und theilen wir im Nachstehenden, soweit Probenahme, Bestimmung des Oeles, Wassers und Schmutzes in Frage kommt, das neue einheitliche Untersuchungsverfahren der schottischen Mineralölindustrie¹⁾ mit.

¹⁾ Thomson, J. Soc. Chem. Ind. 1891, 342; nach dem Referate in Z. angew. Ch. 1891, 422.

a) Die Probenahme hat mit einem schwach kegelförmigen Metallrohr von solcher Länge zu geschehen, dass dasselbe bis zum Boden des betreffenden Behälters reicht. Das Rohr wird mit einem abnehmbaren Holzgriff versehen und bis zum Boden durchgedrückt. Ein oder mehrere so erhaltene Paraffincylinder stellen die Durchschnittsprobe dar. Die gut gemischte Probe wird in einer weithalsigen, mit eingeschlifftem Stöpsel (oder paraffinirtem Korkstopfen) versehenen Flasche fest eingepresst. Die Flasche muss durch die Probe ganz angefüllt sein.

β) Oelbestimmung. Die zum Auspressen des Oeles bestimmte Presse muss eine Vorrichtung zum Anzeigen des Druckes besitzen. Die Bodenfläche der Schale zur Aufnahme des Paraffins soll eine Oberfläche von 129 qcm haben. Das zu untersuchende Paraffin wird durch Schmelzen und Absetzenlassen von Wasser und Schmutz befreit, über Nacht auf etwa 15° abgekühlt und die feste Masse zu einem feinen Pulver vermahlen. Von diesem Pulver werden bei hartem Paraffin 16,2 g angewandt.

Bei grösserem Oelgehalt (über 7 Proc.) kann man sich mit 9,72 g begnügen und bei weichem Paraffin mit noch weniger. Das Auspressen soll bei 15° stattfinden und das Paraffin 15 Minuten unter der Presse liegen. Als Presstuch wird feine Leinwand benutzt. Auf diese werden so viele Lagen Filtrirpapier gelegt, dass die äusserste Lage kein Oel mehr aufnimmt. Der Druck soll höchstens 0,79 kg/qc, der Arbeitsdruck 0,71 kg betragen.

γ) Wasser. Entweder erhitzt man eine grössere Probe ($\frac{1}{2}$ —1 kg Rohparaffin) in einer kupfernen Flasche mit flachem Boden von 20 cm Durchmesser, wobei man mittelst kräftiger Flamme das Wasser (mit etwas leichtem Oel) austreibt, durch einen Liebig'schen Kühler verflüssigt und in ein schmales, getheiltes Rohr auffängt und seinem Volumen nach abliest. Das an den Wänden des Kühlers haftende Wasser wird durch mit Wasser gesättigte Gasoline herabgespült. — Oder man erhitzt 32 g Rohparaffin in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren so lange bei 110°, bis keine Blasen mehr aufsteigen. Der Gewichtsverlust wird bestimmt. In einer zweiten Schale wird ebenso viel von der zur Oelbestimmung vorbereiteten Probe auf dieselbe Weise und ebenso lange erhitzt. Der hierbei entstehende Gewichtsverlust (entsprechend dem verflüchtigten leichten Oele) wird von dem zuerst gefundenen abgezogen und der Rest als Wasser in Rechnung gestellt.

δ) Schmutz. 500 g der Probe werden geschmolzen und nach dem Absetzen des Schmutzes so viel wie möglich von dem klaren Paraffin abgegossen. Der Rest wird in Naphta aufgelöst, durch ein trockenes Filter gegossen und mit Naphta ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Da die Oelbestimmung im von Wasser und Schmutz befreiten Paraffin geschehen wird ist, so muss die erhaltene Zahl auf die ursprüngliche Probe umgerechnet werden.

ε) Zur Paraffinbestimmung hat sich von allen vorgeschlagenen Methoden am besten zur Betriebscontrole diejenige von Zaloziecki¹⁾ bewährt, welche deshalb auch in den Laboratorien der sächsisch-thüringischen Mineralöl- und Paraffinfabriken fast allgemein gebräuchlich ist. Das Princip der Methode besteht darin, dass durch Amylalkohol, dem eine unbegrenzte Löslichkeit für flüssige Kohlenwasserstoffe, dagegen nur eine geringe für Paraffin zukommt, die beigemengten Oele ausgezogen werden und dass durch hierauffolgenden Zusatz von Aethylalkohol von 75° Tr. die kleinen Mengen mitgelösten Paraffins ausgefällt werden.

10—20 g (resp. 10—20 ccm) Probe werden mit der fünffachen Menge Amylalkohol und darauf mit demselben Quantum Aethylalkohol von 75° Tr. versetzt, worauf man während einiger Stunden (je länger, desto besser) an einem kalten Orte, der womöglich die Temperatur von 4° nicht überschreitet, stehen lässt. Darauf filtrirt man durch ein trockenes und kaltes Filter und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit einer gekühlten Mischung von 2 Th. Amyl- und 1 Th. 70grädigem Aethylalkohol nach. Den an der Luft abgetrockneten Niederschlag bringt man in einen Extractionsapparat, dessen gewogenes Kölbchen Aether oder Benzin enthält. Der Niederschlag mit dem zusammengefalteten Filter wird in eine auf beiden Seiten offene Röhre eingeführt, welche ihrerseits in eine weitere, unten ausgezogene und mit dem Kölbchen mittelst eines Korkes verbundene Röhre eingeschoben ist. Die Extraction ist bei dieser Anordnung, wo der auszulaugende Körper von allen Seiten von dem Dampfstrom umschlossen wird, in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde beendet, worauf man das Lösungsmittel im Trockenschrank verjagt und während ca. 2 Stunden bei 125° vollständig austrocknet.

4. Hilfsstoffe des Betriebes. a) Englische Schwefelsäure (vgl. ihre Prüfung S. 255) und Natron (Prüfung S. 410) für den Mischprocess (S. 1012). Beide sollen ganz frei von Natriumnitrat, die Natronlauge auch möglichst frei von Kochsalz sein. Die Schwefelsäure soll mindestens 95 Proc. H_2SO_4 , das Aetznatron mindestens 72 Proc. Na_2O haben.

b) Stearin und Petroleum. Ersteres wird, wie schon S. 1002 erwähnt, stets in geringen Mengen von ca. 2 Proc. den gewöhnlichen und in bedeutenden Mengen den „Compositionskerzen“ zugesetzt. Letzteres soll dem Solaröl die ihm mangelnde Dünnsflüssigkeit ertheilen. Man hat hauptsächlich darauf zu achten, dass der Schmelzpunkt des zugesetzten Stearins (zweckmässig 57—60°!) und das spec. Gewicht des zugesetzten Petroleums möglichst gleich ist demjenigen des Paraffins, resp. Solaröles.

c) Entfärbungspulver. Man verwendet bekanntlich entweder Bein-schwarz oder Satzpulver der Blutlaugensalzfabriken alten Systemes (vgl.

¹⁾ Dingl. 267, 274; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrbuch“ 10, 231.

S. 513). Man verlangt vom Entfärbungspulver einen Gehalt von nicht über 10 Proc. Feuchtigkeit und (im wasserfreien Zustande) von 15—20 Proc. Kohlenstoff. Die neuerdings in den Handel gebrachten Blutlaugensalzschwärzen mit bis zu 80 Proc. Kohlenstoff, aus welchen mittelst Salzsäure die anorganischen Bestandtheile (Eisenoxyd, Kalisalze etc.) grösstentheils entfernt wurden, sind nach Engler¹⁾ wegen höheren Preises und langsameren Absetzens aus dem geschmolzenen Paraffin keineswegs dem alten, nicht weiter gereinigten Pulver unbedingt vorzuziehen.

Zur (selten vorgenommenen) Bestimmung der „Kohlensubstanz“ genügt eine Veraschung der getrockneten Probe mit nachträglichem Befechten etc. mit Ammoniumcarbonat — oder (und häufiger) verfährt man derart, dass man 10 g Entfärbungspulver mit verdünnter Salzsäure erwärmt und auf ein mit einem zweiten Filter tarirtes Filter (S. 20) bringt, worauf man mit Wasser auswäscht, trocknet und wägt. — Oder man stellt eine directe Prüfung auf entfärbende Wirkung an: 100 g gelbes Paraffin werden in einer Porzellanschale geschmolzen. Man fügt hierauf 1—2 g bei 100—110° getrocknetes Satzpulver oder Beinschwarz hinzu, erwärmt 5 Minuten unter Umrühren weiter und filtrirt durch ein Papierfilter auf einem Heisswassertrichter. Das filtrirte Paraffin muss nach dem Erkalten rein weiss erscheinen (Engler, l. c. S. 246).

Zur Prüfung auf färbende Beimischungen übergiesst man 250 g des Entfärbungspulvers mit Photogen und lässt längere Zeit in schwacher Wärme und in verschlossener Flasche stehen. Das Photogen muss hierbei farblos bleiben. (Man muss sich zuvor davon überzeugt haben, dass das betr. Photogen nicht schon an und für sich beim Stehen in gelinder Wärme sich schwach färbt.)

5. Das **Handelsparaffin** soll nach Engler (l. c. S. 252) von vollständig weisser Farbe, gleichmässig durchscheinender Beschaffenheit, krystallinischer Structur und vollkommener Geruchlosigkeit sein, es soll sich trocken anfühlen und einen hellen Klang beim Anschlagen geben.

Die Bestimmung seines Schmelzpunktes (richtiger Erstarrungspunktes)²⁾ erfolgt nach der Methode des „Vereines für Mineralölindustrie zu Halle a. S.“. „Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer von der

¹⁾ Post, „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 245.

²⁾ Die deutsche und die englische Methode der Schmelzpunktsbestimmung des Paraffins geben verschiedene Resultate für dieselbe Probe Paraffin.

durch den Verein für Mineralölindustrie festgestellten Einrichtung¹⁾ so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäß des Thermometers ganz vom Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Schmelz-, resp. Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen.“

6. Die **Handelsöle** (vgl. ihre auf S. 1012 gegebene Classification) werden nach denselben Principien wie die Rohöle des Betriebes (S. 1018) geprüft. Man prüft speciell noch auf neutrale Reaction mit neutralem Lackmuspapier (S. 146), auf Kreosot (Ausschütteln mit Wasser und Zusatz von Eisenchloridlösung zum Filtrate. Dunkle Färbung!) und auf Brandharze (Schütteln mit conc. Schwefelsäure. Dunkle Färbung des Oeles!).

¹⁾ Derartige Thermometer (von 20 bis 100°) sind von Ferd. Dehne in Halle a. S. zu beziehen.

Schmier- und Dichtungsmittel.

A. Schmiermittel.

Von

Prof. Rudolf Benedikt.

Die erste Anforderung, welche an ein Schmiermittel gestellt wird, ist, dass es zwischen den Flächen, deren Reibung es verringern soll, nicht herausgepresst wird. Demnach richtet sich die Wahl des Schmiermaterials in Hinsicht auf seine Consistenz nach dem Druck, der an den zu schmierenden Stellen herrscht.

Nur bei sehr schweren Maschinen werden auch feste Schmiermittel, wie Graphit, Talk und weiche Metalllegirungen benützt, am allgemeinsten ist aber die Anwendung von flüssigen Schmiermitteln, als welche fette Oele, Mineralöle oder Mischungen von beiden dienen. Man versetzt dieselben zur Erhöhung ihrer Zähflüssigkeit häufig mit Natron- oder Kaliseifen oder stellt ähnliche Mischungen durch Kochen von fettem Oel mit einer zur vollständigen Verseifung unzureichenden Menge Lauge her. Für manche Maschinenbestandtheile werden auch direct weiche Seifen als Schmiermittel benützt.

Wenn einerseits eine gewisse Consistenz des Schmiermittels verlangt wird, so soll es andererseits in dieser Richtung möglichst wenig über das gerade nothwendige Maass hinausgehen, indem es sonst der Bewegung einen unnöthig grossen Widerstand entgegensetzt und sich auch stärker erwärmt als das dünnere Oel.

In Folge dessen muss die Eignung eines Schmiermittels für jede Art von Maschinen besonders erprobt werden, und zwar ziemlich genau unter jenen Bedingungen, unter denen es zur Anwendung kommen soll, wobei vornehmlich auf die Pressung, die Geschwindigkeit der Bewegung, den Umfang der Achsen u. s. w. und auf die Temperatur (z. B. für Dampfcylinder) Rücksicht zu nehmen wäre. In der That haben z. B. viele Eisenbahnverwaltungen Apparate aufgestellt, in welchen die Schmiermittel für

die Waggonachsen unter den der Praxis entsprechenden Bedingungen geprüft werden, wobei man entweder den Reibungscoëfficienten oder die Temperaturerhöhung misst. Im Laboratorium lassen sich solche Versuche nicht ausführen, sie können aber nach Boverton Redwood (Journ. Soc. Chem. Ind. V. 121) insofern durch die Bestimmung des Viscositätsgrades der Oele ersetzt werden, als man mit ziemlicher Bestimmtheit behaupten kann, dass ein Oel, welches für einen bestimmten Zweck gute Resultate gegeben hat, durch ein anderes Oel von gleicher Viscosität mit gleich gutem Erfolge ersetzt werden kann.

Ein gutes Schmieröl muss ausser dem richtigen Grad von Viscosität jedoch auch noch einige andere Eigenschaften besitzen, indem es nämlich keine schädliche Wirkung auf Metalle ausüben und an der Luft nicht verharzen darf. Ferner muss sein Entflammungspunkt genügend hoch liegen, so dass es bei der Maximaltemperatur, welcher es bei seiner Verwendung ausgesetzt sein kann, weder entzündliche Dämpfe abgiebt, noch durch Verdunstung merklich an Gewicht verliert.

Bestimmung des Viscositätsgrades. Je zähflüssiger ein Oel ist, desto längere Zeit braucht ein gegebenes Quantum, um aus einer engen Öffnung auszufließen. Von diesem Principe ist für die Construction der meisten Viscosimeter Gebrauch gemacht worden, doch giebt es auch Apparate, in welchen die Zeit gemessen wird, welche eine Luftblase von bestimmter Grösse braucht, um durch das in einem schwach geneigten Rohre befindliche Oel aufzusteigen¹⁾.

Zur Vergleichung der Viscosität zweier Oele sind die Apparate von Mason, Lamansky, Fischer, Engler, Lepenau²⁾ und Anderen gut geeignet; einer der besten ist der von C. Engler³⁾ construirte.

Die bei Anwendung von Apparaten verschiedener Construction oder auch von derselben Construction, aber von verschiedenen Dimensionen der einzelnen Theile gefundenen Viscositätsgrade differiren sehr von einander, auch hat die Temperatur, bei welcher gemessen wird, einen sehr grossen Einfluss. Engler giebt daher genaue Vorschriften für die sämtlichen Dimensionen seines Apparates und die Versuchsbedingungen.

Das Gefäss zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles besteht in einer flachen, mittelst Deckel *A'* zu verschliessenden Kapsel *A* aus Messingblech, deren Formen und Dimensionen auf beigezeichneter Skizze (Fig. 106) angegeben sind. An den conisch verlaufenden Boden schliesst sich das 20 mm lange, in einer Weite von möglichst genau 3 mm durchbohrte Aus-

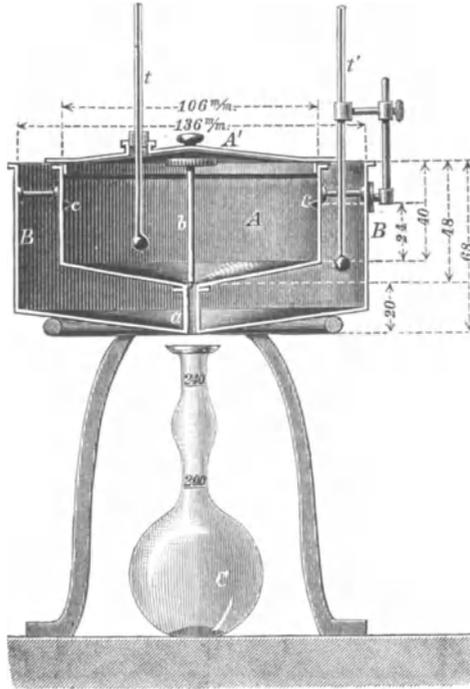
¹⁾ So z. B. Stahl, Chem. Z. **10**, 149.

²⁾ Fischer, Dingl. **236**, 487. — Lamansky, *ibid.* **248**, 29. — Lepenau, Z. anal. Ch. **24**, 465.

³⁾ Chem. Z. **9**, 189.

flussröhrchen a an, welches für genaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke jedoch aus Messing angefertigt ist. Dasselbe kann vermittelst des unten schwach conisch zugespitzten Ventilstiftes b verschlossen und geöffnet werden. Vier Niveaumarken cc sind in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Probe und zur Beurtheilung richtiger horizontaler Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Niveaumarken muss der Apparat 240 ccm

Fig. 106.



fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Dimensionen der Fall ist. Das Thermometer t dient zur Abmessung der Temperatur des Versuchsöles. Die Kapsel A ist von einem oben offenen Mantel B aus Messingblech umgeben, welcher zur Aufnahme eines Mineralöles behufs Erhitzung des Inhaltes von A bis auf Temperaturen von $100-150^{\circ}$ dient. Damit die Oele sich während des Auslaufens nicht zu sehr abkühlen, muss dieser Mantel das ganze Auslaufrohr a umhüllen; t' ist das Thermometer für die im Mantel befindliche Flüssigkeit. Der Dreifuss dient als Träger des Ganzen. Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufrohr ein Messkolben C aufgestellt; derselbe

zeigt an seinem Halse zwei Marken, die eine bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals und somit der Auslaufsstrahl nicht zu lang werde, was die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigen würde, ist eine Ausbauchung angeblasen. Die Versuche werden, wenn es sich nicht speciell um den Vergleich der Oele bei höheren Temperaturen handelt, immer bei genau 20° C. ausgeführt.

Aichung des Apparates. Man bestimmt die Zeit in Secunden, welche 200 ccm Wasser von 20° gebrauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen gefüllten Kapsel auszulaufen. Zu diesem Zwecke wird die Kapsel nacheinander mit etwas Aether, dann mit Weingeist, zuletzt mit Wasser ausgespült, dabei die Ausflussröhre mittelst einer Federfahne und eines kleinen Papierpfropfens gereinigt und der Ventilstift eingesetzt. Man misst alsdann in dem Messkolben genau 240 ccm Wasser ab, giesst es in die Kapsel, welche dadurch genau bis zu den Niveaumarken angefüllt sein muss, und bringt die Temperatur des Wassers auf 20°. Dies geschieht dadurch, dass man das in dem äusseren Behälter *B B* befindliche Wasser oder schwere Mineralöl so lange auf der gleichen Temperatur erhält, bis das innere Thermometer genau 20° zeigt und das äussere nur unmerklich davon differirt. Den Messkolben lässt man mittlerweile mindestens eine Minute lang austropfen, stellt ihn dann unter die Ausflussöffnung, zieht den Ventilstift aus und beobachtet auf einer Secundenuhr, besser mittelst eines Chronoskopes, die Zeit in Secunden, welche verläuft, bis sich der Messkolben zur Marke 200 ccm angefüllt hat. Vor Ablaufenlassen der Flüssigkeit hat man darauf zu achten, dass letztere sich völlig in Ruhe befinde, insbesondere darf sie von vorhergehendem Rühren nicht mehr in rotirender Bewegung sein. Ist der Apparat richtig gebaut, so beträgt die Auslaufszeit 50—55 Secunden. Die genaue Zahl ist jedoch als Mittel von mindestens drei Bestimmungen, die nicht mehr als 0,5 Secunden von einander abweichen, zu ermitteln und diese dann = 1 zu setzen. Ganz genaue Bestimmungen müssen in einem Raume, dessen Temperatur nahezu 20° ist, ausgeführt werden.

Prüfung der Oele. Dabei ist auf's Sorgfältigste darauf zu achten, dass die Feuchtigkeit aus der inneren Kapsel entfernt ist, was durch Austrocknen und aufeinanderfolgendes Ausspülen mit Alkohol, Aether und Petroleum geschieht. Man spült dann den Apparat noch mit dem zu prüfenden Oele aus, füllt ihn bis zu den Niveaumarken damit an (nur dünne Oele lassen sich wie Wasser mittelst des Messkolbens einmessen) und bringt die Temperatur durch Erhitzen des Mineralölbades auf die gewünschte Höhe, auf welcher man es vor dem Auslaufenlassen mindestens drei Minuten lang erhält. Die Bestimmung der Auslaufszeit geschieht dann genau wie bei der Aichung des Apparates.

Hat man kein grösseres Viscosimeter zur Verfügung, so kann man sich auch mit Vortheil des Reischauer'schen Viscosimeters bedienen, welches Edmund Schmid¹⁾ für die Untersuchung von Schmierölen etwas abgeändert hat.

Dieser Apparat besteht aus einem Gefässe *A* von ca. 40—50 ccm Inhalt, in welches eine Glasröhre *B* hineinragt, welche bei *C* mit *A* verschmolzen ist und mit dem eingeriebenen Stöpsel *D* verschlossen werden kann. *E* ist die Ausflussröhre. Die Entfernung von *F* bis *G* beträgt 10 cm. Das Gefäss wird dadurch, dass man den Stöpsel wegnimmt,

Fig. 107.



D in Oel eintaucht und bei *G* saugt, mit der zu prüfenden Substanz gefüllt, der Stöpsel wieder aufgesetzt und das Ganze nun in ein Gefäss, das im Boden ein mit einem durchbohrten Gummipfropf verschliessbares Loch hat, so eingesetzt, das nur *E* unten herausragt. Letzteres Gefäss wird mit Wasser gefüllt, welches man auf einer Temperatur von 20° erhält.

Schmid bezieht die Viscosität der Schmieröle nicht auf Wasser, sondern auf Rüböl. Der Apparat wird auf die oben beschriebene Art erst mit reinem Rüböl gefüllt, mit dem Stöpsel verschlossen und einige Zeit im Wasser stehen gelassen, damit es dessen Temperatur annehme. Dann wird der Stöpsel weggenommen und nachdem bei *F* die erste Luftblase aufgestiegen ist, ein genau 25 ccm haltendes Kölbchen untergeschoben und die Zeit bis zur Füllung desselben beobachtet. Diese Zeit wird gleich 100 gesetzt.

Die spezifische Viscosität oder der Viscositätsgrad eines Oeles ist die Zahl, welche man erhält, wenn man die Auslaufszeit des Oeles durch die des Wassers dividirt.

In der Praxis bezieht man die Viscosität häufig auf Rüböl, indem man dessen Ausflusszeit bei 20° gleich 100 setzt. Ist dieselbe z. B. 396", die eines Mineralöles bei 50° C. 130", so ist die Viscosität des letzteren

$$\frac{130 \cdot 100}{396} = 32,8.$$

Der Viscositätsgrad eines Oeles nimmt mit steigender Temperatur rasch ab, auch kann sich das Verhältniss der Viscosität zweier Oele bei steigender Temperatur ändern, in manchen Fällen sogar umkehren. Deshalb sollte die Bestimmung des Viscositätsgrades möglichst bei jener Temperatur vorgenommen werden, bei welcher das Schmieröl zur Verwendung kommt. Maschinenschmieröle werden meist bei 50°, Cylinderöle bei 150°

¹⁾ Chem. Z. 9, 1514.

geprüft. Für die Bestimmung des Viscositätsgrades bei höheren Temperaturen haben Engler und Künkler¹⁾, sowie Martens²⁾ eigene Apparate construirt.

Die für sich allein oder in Mischungen am häufigsten als Schmiermittel verwendeten Oele lassen sich ihrer Viscosität nach in folgender Reihe anordnen, wobei das zähflüssigste zuerst steht:

Oxydirte Oele („lösliches Ricinusöl“ etc.), russische Mineralöle, Olivenöl, Rüböl, amerikanisches Lubricatingöl.

Gehalt der Schmieröle an flüchtigen Oelen. Die fetten Oele geben beim Erwärmen auf Temperaturen, denen sie in ihrer Anwendung als Schmiermittel ausgesetzt sein können, nichts ab, wogegen die Mineralöle, je nach ihrer Abstammung und der mehr oder weniger sorgfältigen Fractionirung der Rohöle, geringere oder grössere Mengen flüchtiger Beimischungen enthalten. Verdunstet eine merkliche Menge Oel schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, so ist dasselbe als feuergefährlich vom Gebrauche als Schmiermittel auszuschliessen.

Man erhält ein Urtheil über die Anwesenheit von flüchtigen Bestandtheilen durch die Bestimmung des Verlustes beim Erhitzen und des Entflammungspunktes.

Zur Bestimmung des Verlustes beim Erhitzen bringt man eine gewogene Menge der Probe in eine Schale, setzt sie im Luftbade durch 24 Stunden jener Temperatur aus, bei welcher das Oel verwendet werden soll und wägt nach dem Erkalten zurück.

Der Entflammungspunkt wird meist in rohester Weise in der Art ermittelt, dass man etwas Oel in eine Porzellanschale giesst, ein Thermometer einsenkt und mit einem kleinen Flämmchen heizt, bis die aus dem Oele aufsteigenden Gase durch eine genäherte Flamme entzündet werden, wobei das Oel jedoch nicht weiter brennt.

Will man den Petroleumprüfer von Abel zur Bestimmung des Entflammungspunktes verwenden, wodurch man weit verlässlichere Resultate erhält, so entfernt man das Wasserbad, füllt den sonst als Luftbad dienenden Zwischenraum mit geschmolzenem Paraffin und erhitzt auf dem Sandbade.

Nach Allen soll der Entflammungspunkt von Cylinderölen gewiss nicht unter 200^o, der Siedepunkt nicht unter 260^o C. liegen. Nach seinen Angaben liegen die Entflammungspunkte von schottischem Schieferöl zwischen 130—180^o, von dunkleren Oelen und halbfesten Schmierölen bei 180—230^o, von hellen amerikanischen Lubricatingölen (aus Petroleum) bei 166—230^o, von dunklen bei 180—204^o C.

¹⁾ Dingl. 276, 42.

²⁾ Mitth. königl.-techn. Vers.-Anst. Berlin, Ergänzungsheft V, 6.

Verhalten der Oele an der Luft. Trocknende Oele sind von dem Gebrauche als Schmieröle ausgeschlossen, da sie sich rasch oxydiren und dick werden. Die Methoden, welche zur Unterscheidung von trocknenden und nichttrocknenden Oelen angewandt werden (s. Bd. II S. 452 f.), finden bei der Untersuchung von Schmierölen wenig Anwendung, da dieselben häufig Mischungen von fetten und Mineralölen sind und somit die Jodzahl, die Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure, etc. keinen directen Aufschluss geben. Dagegen kann man zwei oder mehrere, mit einander zu vergleichende Proben auf flachen Uhrgläsern einige Zeit im Luftbade auf 100 bis 120° C. erwärmen und die Veränderungen in der Consistenz beobachten.

Nasmith und Albrecht lassen gleiche Quantitäten der Oele zu gleicher Zeit in schwach geneigte Rinnen tropfen und beobachten, welches Oel am längsten seine Bewegung nach abwärts fortsetzt. Die schlechten Oele bleiben nach einigen Tagen zurück, werden dickflüssig oder gerinnen.

O. Bach¹⁾ prüft die Schmieröle nach einer von Fox zuerst angewendeten Methoden direct auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff, indem er eine gewogene Oelmenge (3—5 ccm) in einem mit Sauerstoff gefüllten und dann zugeschmolzenen Rohr von 100—125 ccm Inhalt 10 Stunden auf 110° erhitzt. Die Menge des verschluckten Sauerstoffs wird durch Aufbrechen der Röhrenspitze unter einem gemessenen Wasservolum und Zurückmessen des Wassers bestimmt.

Ueber die Trockenfähigkeit der fetten Oele giebt die Jodzahl den besten Aufschluss.

Säuregehalt. Mineralöle dürfen auch nicht Spuren von der Raffination zurückgebliebener Schwefelsäure enthalten. Zu deren Nachweis schüttelt man 100 ccm Oel mit ebenso viel warmem Wasser unter Zusatz von Methylorange. Die wässrige Schicht darf sich nicht röthen.

Fette Schmieröle sind um so besser, je weniger freie Fettsäuren sie enthalten, da sie bei grösserem Fettsäuregehalt die Maschinenbestandtheile stark angreifen. Die Bestimmung des Säuregehaltes erfolgt nach Bd. II S. 460 durch Titration mit Lauge. Die zulässige Grenze wird für Rüböle meist zu 6 Säuregraden (1 Säuregrad = 1 ccm Normallauge für 100 ccm Oel) angenommen, für Olivenöl können noch 12 bis 15 Grade geduldet werden.

Hochgespannter Dampf befördert die Zerlegung der fetten Oele in freie Fettsäuren und Glycerin, so dass dieselben für Dampfzylinder schlecht geeignet sind. Doch wächst ihre Beständigkeit, wenn sie mit Mineralöl vermischt sind. Amerikanische Mineralöle allein sind für diesen Zweck nicht dickflüssig genug.

¹⁾ Chem. Z. 1889, 905.

Zur Herstellung solcher Mischungen würde sich Ricinusöl seiner grossen Viscosität halber am besten eignen, gerade dieses Oel ist aber nahezu das einzige unter allen Fetten, welches sich in Mineralölen nicht auflösen lässt. Man kann die Mischung aber durch Zusatz eines anderen fetten Oeles bewirken. Als Ersatz für Ricinusöl fabricirt man gegenwärtig in England die „Blown oils“ oder „oxydirten Oele“, die auch unter dem Namen „Auflösbares Ricinusöl“ in den Handel kommen. Man erhält sie durch Einblasen von Luft in warmes Rüböl, Cottonöl etc. Sie haben das spec. Gew. und die Viscosität des Ricinusöles, sind aber mit Mineralölen leicht mischbar. Auch unterscheiden sie sich vom Ricinusöl durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol.

Der Gehalt eines Schmieröles an oxydirten Oelen kann mit Hülfe der Acetylzahl leicht entdeckt werden.

Harzgehalt der Mineralöle. Die Raffination von Mineralschmierölen ist sehr häufig keine vollständige, indem die Schmierfähigkeit und Viscosität bei vollständiger Entfernung der Schleim- und Asphaltstoffe meist bedeutend abnehmen. Andererseits verharzen mangelhaft gereinigte Oele leichter. Um einen vergleichweisen Anhaltspunkt über die Quantität dieser Stoffe, sowie von Brandharzen zu bekommen, bestimmt man den Harzgehalt in folgender Weise:

In einen graduirten, bis 50 ccm getheilten Cylinder bringt man 10 ccm englische Schwefelsäure, sodann 20 ccm Petroleumbenzin und 20 ccm der Probe, schüttelt gut durch, lässt absitzen und liest die Volumzunahme der Schwefelsäureschicht ab. Dieselbe beträgt bei guten Oelen meist 1,2 bis 2,4 ccm, d. i. 6 bis 12 Proc. vom Volumen des Oeles und soll nicht über 4 ccm steigen.

Chemische Untersuchung der Schmieröle. Die weitere chemische Untersuchung der Schmieröle erstreckt sich auf die Bestimmung des Gehaltes an fetten Oelen, Mineralölen, Harzölen und Theerölen, Seifen etc. nach den Bd. II S. 461—464 ff. beschriebenen Methoden.

B. Dichtungsmittel.

Von

Dr. Böckmann.

Wir haben hier hauptsächlich Kautschuk, Asbest und Harze (als Rohstoffe der dichtmachenden Lacke) zu besprechen und anhangsweise bei ersterem einige kautschukähnliche resp. Kautschuk ersetzende Stoffe (Ebonit, Guttapercha, Vulkanfiber, Linoleum, Kamptulikon) zu erwähnen.

I. Kautschuk.

A. Seine Gewinnung¹⁾.

Es existiren zahlreiche Kautschuksorten im Handel, deren Verschiedenheiten durch die Abstammung (man zählt über 60 Kautschuk liefernde Bäume) und die Art der Bereitungsweise bedingt werden. Die für die Kautschukgewinnung wichtigste Klasse sind die Euphorbiaceen, und darunter wieder die wichtigste Species die Heveen, vor Allem die *Hevea brasiliensis*, ein Baum von 20 bis 25 m Höhe und 1 m Durchmesser, aus welchem in der brasilianischen Provinz Para in den feuchten waldreichen Niederungen des ungeheuren Amazonenstromgebietes der Parakautschuk gewonnen wird²⁾. Man macht zu diesem Zwecke mittelst nur die Rinde durchdringender Axthiebe 4—8 Einschnitte in den Stamm und sammelt den hervorquellenden Milchsaft³⁾ in mittelst Lehm angeklebten Thongefässen. Aus letzteren kommt er in ein grösseres Bodengefäss, in welches man mit Thon bestrichene Holzspaten eintaucht. Die an den Spaten möglichst

¹⁾ Vergl. hierüber: v. Höhnel, Dingl. 1887, **263**, 236; Prinzhorn, Z. angew. Ch. 1891, 190.

²⁾ Die Kautschukgewinnung findet dort in den regenlosen Monaten (etwa Mitte Juni bis einschliesslich Januar) statt.

³⁾ Der Kautschukmilchsaft der Hevea hat ein specifisches Gewicht von 1,01 und enthält bis etwa 30 Proc. Kautschuk. (Analysen von Kautschukmilch siehe im 3. Bd. dieses Werkes.) Ihre Aehnlichkeit mit thierischer Milch zeigt sich auch darin, dass der Kautschuk im Milchsaft sich genau so in Kügelchen vertheilt findet, wie die Butter in Kuhmilch und dass man ihn auch ebenso durch 1—2 tägiges Stehenlassen der Kautschukmilch als obenauf sich abscheidende Rahmschicht gewinnen kann.

gleichmässig vertheilte Kautschukmilch wird nun über stark rauchendem Feuer durch fortwährendes Hin- und Herdrehen der Spaten getrocknet, worauf man diese sehr vorsichtig auszuführende Manipulation nach erneutem Eintauchen der Spaten in das Gefäss so lange wiederholt, bis man Kuchen von 10—20 cm Dicke erzeugt hat. Um den Holzspaten aus diesem Gummikuchen zu entfernen, schneidet man denselben an der Seite auf.

Gemäss dieser Herstellungsweise besteht der Feinpara aus lauter meist unter 0,5 mm dicken Schichten, welche weiss bis dunkelgrau sind und durch scharfe, schwarze Linien, die vom Räuchern herrühren, getrennt erscheinen. Je feiner und gleichmässiger diese Schichten sind, was man an Querschnitten leicht beurtheilen kann, desto werthvoller ist das Muster. Eingeschlossene Luftblasen (Hohlräume) sind Zeichen minderer Güte. Sobald aber einzelne 1 bis 2 cm dicke, aus weissem, blasenreichem Gummi bestehende Schichten vorkommen, welche aus coagulirten, dick aufgetragenen Massen bestehen, hat man es mit sogen. Secundapara („Enterfine“) zu thun. Die in den Gefässen zurückbleibende Milch, die durch Thon verunreinigt ist, ebenso die an den Bäumen eingetrocknete Milch wird nun schliesslich zusammengeballt und bildet eine dritte Sorte des Parakautschuks, nämlich die sogenannten „Negerköpfe“ (Negroheads, portugiesisch: Sernambi). Man erhält etwa 60 Proc. Feinpara, 10 Proc. Enterfine und 30 Proc. Negroheads.

Im Jahre 1890 betrug der Export an Kautschuk von der Provinz Para $16\frac{1}{2}$ Millionen Kilo im Werthe von über 100 Millionen Mark.

Nach der Hevea ist der wichtigste amerikanische Kautschukbaum die *Castilloa elastica*, welche in Centralamerika und Peru hauptsächlich vorkommt. Die Kautschukgewinnung aus diesem Baume ist ein richtiges Raubsystem, bei welchem der ganze Baum gefällt wird. Auch gewinnt man den Kautschuk aus dem Saft nicht durch Eintrocknen, wie bei der Hevea, sondern man bringt die Milch in Gruben durch Zusatz von Seife zum Gerinnen, wobei das Wasser einfach in den Boden sickert und der Kautschuk in grossen, unregelmässigen, natürlich sehr verunreinigten Stücken zurückbleibt. Oder man versetzt die Milch mit der dreifachen Menge Wasser und lässt sie 24 Stunden stehen, wobei sich der Kautschuk rahmartig an der Oberfläche sammelt. Man zieht alsdann das Wasser ab, giesst auf's Neue frisches Wasser hinzu und wiederholt diese Operation einige Male. Den auf diese Weise erhaltenen Gummi befreit man durch Auspressen von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser, schneidet ihn in Streifen und lässt ihn trocknen.

Nach Brasilien kommt an Wichtigkeit als kautschuklieferndes Land Afrika. Der Kautschuk von Madagaskar gehört zu den besten im Handel sich findenden Sorten. Er wird aus der *Vahea gummifera*, einer buschförmigen Pflanze, gewonnen, indem man die Milch durch Salz oder Säuren zum Gerinnen bringt.

An der Westküste Afrikas ist die kautschukliefernde Pflanze die *Landolphia*, eine oft bis 100 m lang werdende und dabei 1 m über dem Boden etwa 10 cm im Durchmesser haltende Schlingpflanze. Der Sammler klettert an diesem Baume in die Höhe und sucht ihn so hoch oben wie möglich abzuhauen. Den auf den Boden gefallenen Stamm legt er nun auf kreuzweis gestellte Stäbe etwa 10 cm vom Boden, dreht sich aus Blättern Düten, setzt diese in den Boden zwischen den Stützen und schneidet nun mit seinem Messer gleich oberhalb dieser Sammelgefässe in den Zweig und zwar nicht nur durch die Rinde, sondern tief in das Holz hinein. Die in diesen primitiven Behältern gesammelte Milch wird in grossen Kesseln durch langsames Ansieden verdickt. Man taucht dann in diese eingedickte Milch einen Holzspatel, etwas Moos oder Gras ein, zieht so etwas Kautschuk aus dem Kessel heraus, ballt dies zusammen und wiederholt das Eintauchen, bis man eine Kugel von genügender Grösse erhalten hat. So kam früher (wo der Neger nach Stückzahl bezahlt wurde) der afrikanische Rohkautschuk in Form kleiner Bälle in den Handel. Jetzt, wo man auch in Afrika den Kautschuk nach Gewicht kauft, setzt der Neger Salz zur siedenden Milch, wodurch er sie eher zum Gerinnen bringt, und formt möglichst grosse, noch viel Wasser enthaltende Bälle.

Abgesehen von dieser jedenfalls auch unreellen Manipulation, die sich Wasser für Kautschuk zahlen lässt, findet man den Rohkautschuk häufig absichtlich mit Baumrinde, Sand, Thon u. dgl. verfälscht. Die Absicht der Fälschung ist hierbei zuweilen schwer zu constatiren, da diese Bestandtheile ja auch in die geringwerthigeren Sorten auf unabsichtliche Weise in ähnlichen Mengen gerathen können.

Die wichtigsten afrikanischen Kautschuksorten sind: Mozambicgummi von der Ostküste Afrikas, Leone Niggers, Niger Niggers, Loando Niggers, Thimbles, Kongobälle. Die geringsten Sorten afrikanischen Gummis sind die Flakes, ein Kautschuk, welcher fast zur Hälfte aus Harz besteht. (Siehe weiter unten „Prüfung des Rohkautschuks“.)

Technisch weniger wichtig ist der aus Ostasien (Java, Borneo, Hinterindien) in den Handel gelangende Kautschuk.

B. Die Reinigung und Verarbeitung des Rohkautschuks¹⁾ und der Vulkanisierungs-Process²⁾.

Der Rohkautschuk hat ein spezifisches Gewicht von 0,92 bis 0,96 und eine (je nach der Gewinnungsart) schmutzigweisse, hellbraune, dunkelbraune

¹⁾ Vergl. Heinzerling, „Kautschuk und Guttapercha“ (Braunschweig, Vieweg u. Sohn); Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr, Schauenburg) Abschnitt „Gummi“ S. 128.

²⁾ Vergl. aus der neueren Literatur: Donath, „Zur Werthbestimmung vulkanisirter Kautschukfabrikate“ (Z. chem. Ind. — jetzige Z. angew. Ch. — 1887, 77);

bis schwarze Farbe. An dem eigenthümlichen Geruch soll nach Simon und Friderici (l. c. S. 129) die Qualität erkennbar sein, und es soll der Paragummi speckartig riechen.

Allgemein bekannt und verwerthet ist die Eigenschaft des rohen Gummi, an der unberührten Schnittfläche so zu kleben, dass die vereinigten Stücke wieder ein Ganzes bilden. (Weitere Eigenschaften des Kautschuks siehe unter C.)

Zur Reinigung des Rohgummi von den bei seiner Gewinnung unabsichtlich oder absichtlich hineingerathenen Verunreinigungen (wie Rindentheile, Sand, Thon etc.) wird er zunächst in kleine Stücke zerschnitten, welche man in heissem Wasser aufquellen lässt. Hierauf folgt Auflockern und Auswaschen zwischen Walzen mit ungleicher Umdrehungsgeschwindigkeit und Auswalzen in dünne Bänder. Der gereinigte Gummi, welcher nach diesen Proceduren bedeutend an Gewicht verloren hat, wird unter Anwendung besonderer Knetmaschinen oder erwärmter Walzen zu compacten Stücken vereinigt, aus denen nach Zerschneiden in dünne Plättchen solche Gegenstände gefertigt werden, zu welchen nur reiner Gummi verwendet werden darf.

Der reine (nicht vulkanisirte) Kautschuk hat die Eigenschaften des Rohkautschuks, ist zwischen etwa 0° und 50° sehr elastisch, wird in der Kälte hart, in der Wärme weich, bei 120° klebrig, schmilzt bei 180° und bleibt dann jahrelang weich.

Die mittlere Zusammensetzung des reinen Kautschuks ist:

Kohlenstoff 87,5 Proc.
Wasserstoff 12,5

und entspricht dies der Formel $C_{10}H_{16}$.

Er ist löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Chloroform, Benzol und Benzin, sowie in Kautschen und Heven (d. h. den Kohlenwasserstoffen, die bei seiner eigenen trockenen Destillation sich bilden). Es ist dies jedoch keine vollkommene Lösung, sondern es quillt der grössere Theil des Kautschuks nur auf.

Geringe afrikanische Sorten, die einen grossen Harzgehalt haben, sind schon bei gewöhnlicher Temperatur klebrig. Zieht man solchen Kautschuk mit Alkohol aus, so lösen sich nach Prinzhorn¹⁾ zuweilen bis zu 40 Proc. Harzbestandtheile! Einen in Alkohol löslichen Bestandtheil enthalten

Heinzerling und Pahl, „Untersuchungen über die fördernden und schädigenden Einflüsse der üblichen Beimischungen zu Kautschuk und Guttapercha“ (Verh. d. Ver. f. Gewerbed. 1891, Octoberheft S. 351); Major J. Hausner's Abhandlung über „Kautschuk“ in Kick-Gintl's (Karmarsch-Heeren) techn. Wörterbuch Bd. 4, S. 703, und Thomson (Industries 9, 339, siehe unten).

¹⁾ Z. angew. Ch. 1891, 195.

übrigens sämtliche Kautschuksorten, der bei den guten Sorten, z. B. Para, Mangabeira, Ceara u. s. w. nur 1 bis 2 Proc. beträgt.

Um dem Kautschuk die oben erwähnten unangenehmen Eigenschaften (Aneinanderkleben, Löslichkeit, Hartwerden in der Kälte und Weichwerden in der Wärme) zu nehmen, vulkanisirt man ihn, d. h. verbindet ihn chemisch (auf noch nicht näher aufgeklärte Weise) mit Schwefel¹⁾. Letzterer wird dem gereinigten Kautschuk im feinertheilten Zustande durch Kneten beigemischt. Von dieser Masse werden grössere Blöcke geformt und zur späteren Bearbeitung aufbewahrt, oder es werden auch sogleich die daraus herzustellenden Gegenstände geformt.

Dünne Schläuche werden nach Simon und Friderici (l. c.) in der Weise hergestellt, dass die erwärmte Gummimasse durch eine runde Oeffnung mit darin befindlichem Dorne gepresst wird. Dickere Schläuche werden über Metallröhren aus schmalen Gummistreifen der Länge nach in mehreren Lagen geklebt. Sollen dieselben Hanf- oder Baumwollenzug-Einlagen erhalten, so werden diese, welche vorher mit einer Gummilösung bestrichen sind, zwischen die einzelnen Lagen geklebt. Ebenso werden Drahtspiralen zwischen die Lagen der Gummistreifen gewickelt. Der so hergestellte Schlauch wird sodann mit Leinwandstreifen sehr fest umwickelt, um das Zusammenkleben der einzelnen Lagen zu befördern. Von dieser später wieder entfernten Umwicklung rührt das gewebeartige Aeussere mancher Schläuche her.

Calmon's rothe Universal-Druckschläuche²⁾, welche seit kurzer Zeit in den Handel gebracht werden, bilden einen wesentlichen Fortschritt in der Fabrikation dieser wichtigen Gummiartikel. Während ein Gummischlauch mit Stoffeinlage bei 19 mm Lochweite und 4 mm Wandstärke einen Innendruck von nur höchstens 7 Atmosphären aushält, können Hanfschläuche bei 15 mm Wandstärke schon Drucke bis zu 12 Atmosphären aushalten. Hiervon ausgehend, ist Calmon auf den glücklichen Gedanken gekommen, statt der bisher üblichen gewickelten Stoffeinlagen umspinnene Stoffeinlagen anzuwenden. Zunächst wird um einen Hohlorn eine die Innenwand des anzufertigenden Schlauches darstellende Gummischicht gewickelt; alsdann wird der Dorn mit dieser Gummischicht durch eine Flechtmaschine geführt, d. h. von einem Hanfschlauch umflochten. Der umspinnene Schlauch erhält nun von aussen eine zweite Gummischicht und wird in üblicher Weise, auf dem Dorne sitzend, dem Vulkanisierungsprocess unterworfen. Nach Calmon widersteht ein so hergestellter Schlauch

¹⁾ Neuerdings ist auch die Ansicht ausgesprochen worden, dass beim Vulkanisiren mit Chlorschwefel nicht der Schwefel, sondern das Chlor das vulkanisirende Mittel sei (vergl. Thomson, Industries 9, 339, Z. angew. Ch. 1891, 96).

²⁾ Oesterr. Chem. u. Techn. Z. 1892, 1080. Calmon's Universal-Schläuche sind u. A. von E. Munk, Wien I, Rathhausstrasse 15, zu beziehen.

bei 19 mm Lochweite und nur 2,5 mm Wandstärke einem Druck von bis 37 Atmosphären. (Alle von genannter Firma gelieferten Calmon'schen Universalschläuche sind auf 10 Atm. Druck geprüft.)

Gummiplatten zum Verdichten und für Klappen werden durch Pressen oder Walzen hergestellt. Dicke Gummischnur erhält man durch Hindurchpressen der Gummimasse durch eine runde Oeffnung oder durch Zusammenrollen schmaler Gummistreifen geformt.

Die so geformten, mit Schwefel vermengten Gummistücke werden nun in den Formen selbst „gebrannt“, d. h. in langen, eisernen Cylindern mit Dampf erhitzt, so dass der Schwefel schmilzt und sich zum geringeren Theile chemisch mit dem Kautschuk verbindet.

Diese Art der Vulkanisation ist die gebräuchlichste für technische Zwecke. Man kann aber bekanntlich auch das Vulkanisiren durch Eintauchen des Gummi in geschmolzenen Schwefel oder in Lösungen von Chlorschwefel bewerkstelligen. Letztere Methode wendet man dann an, wenn unbedingt niedere Temperatur beim Vulkanisiren erforderlich ist, um beispielsweise ein wasserdicht zu machendes Grundgewebe bezw. dessen Farben vor der Zerstörung durch Wärme zu schützen. Zu solchen Zwecken wendet Thomson¹⁾ eine Lösung von 5 bis 10 Th. Chlorschwefel in 100 Th. doppelschwefligsaurem Natron an.

Wie schon erwähnt, wissen wir über den Chemismus des Vulkanisirungsprocesses noch nichts Sicheres. Nach den Einen²⁾ wird hierbei die Bildung einer wirklichen chemischen Verbindung angenommen oder doch als wahrscheinlich hingestellt, von den Anderen³⁾ wird vulkanisirter Kautschuk gewissermaassen als eine Legirung zwischen der organischen Kautschuksubstanz und Schwefel angesehen, wobei letzterer durch Schwefelmetalle theilweise ersetzt werden kann. Auch über die Menge des zur Vulkanisirung unbedingt nöthigen Schwefels wissen wir nichts Bestimmtes. Nach Feichtinger⁴⁾ enthält der vulkanisirte Kautschuk nicht mehr als 1—2 Proc. Schwefel chemisch gebunden, Heinzerling⁵⁾ scheint viel mehr (6—7 Proc.) Schwefel als zur Vulkanisirung nöthig anzunehmen. Jedenfalls aber ist in allen mit Schwefel vulkanisirten Kautschuken eine ausserordentlich grosse Menge überschüssiger Schwefel vorhanden, da man im Durchschnitt die Menge des zum Vulkanisirungsprocess verwendeten Schwefels zu 10—24 Proc. annehmen kann.

Dieser freie Schwefel ist nun höchst wahrscheinlich die Hauptursache der unliebsamen Veränderungen (Hart- und Brüchigwerden), welche die

¹⁾ Industries 9, 339, durch Z. angew. Ch. 1891, 96.

²⁾ Unger, Z. anal. Ch. 1885, 173.

³⁾ Donath, Z. chem. Ind. 1887, 1, 77.

⁴⁾ Fehling'sches Handwörterb. d. Chemie, Bd. III, S. 958.

⁵⁾ „Kautschuk u. Guttapercha“. Braunschweig, Vieweg u. Sohn.

Kautschukgegenstände bei längerem Gebrauche, namentlich auch durch Einwirkung von Luft¹⁾ und Licht erleiden. Es ist nach Donath²⁾ nicht unmöglich, dass der nach dem Vulkanisirungsprocess, welcher bei einer Temperatur von über 120° erfolgt, in amorphem Zustande vorhandene Schwefel vielleicht mit der Zeit in eine der krystallinischen Formen übergeht, wodurch jedenfalls eine nachtheilige Veränderung des Gefüges bedingt werden könnte.

Hempel³⁾ empfiehlt bekanntlich, die Kautschukschläuche, Stopfen etc. zur Vermeidung des Brüchigwerdens in gut schliessenden grossen Glasbüchsen, in welchen sich ein offenes Gefäss mit Petroleum befindet, aufzuheben und regenerirt ferner alte, hart gewordene Kautschukgegenstände dadurch, dass er dieselben kurze Zeit in einem Gefässe Schwefelkohlenstoffdämpfen aussetzt und sie nachher wieder in die Glasbüchsen mit Erdöl bringt. Donath⁴⁾ macht hart und rissig gewordene Schläuche und Stopfen durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder durch einige Tage währendes Einlegen in verdünnte Ammoniakflüssigkeit, welche gegen Kautschuk ein starkes Quellungsvermögen besitzt, wieder brauchbar.

Thomson⁵⁾ und Lewis haben Experimente über die praktisch wichtige Frage angestellt, in welchem Grade Kautschuk von Metallen angegriffen wird. Das Resultat war für Kupfer am nachtheiligsten. Gewebe, welche Kupfersalze in irgend welcher Form enthalten und mit Kautschuk überzogen werden, zeigen nach einiger Zeit selbst bei geringen Mengen von Kupfersalzen diesen Einfluss. Metallisches Kupfer auf 100° erhitzt und auf Kautschuk gelegt, bringt ebenfalls eine ungünstige Wirkung hervor. — Platin, Palladium, Aluminium und Blei wirkten nur ganz wenig ein; Magnesium, Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Zinn, Arsen, Antimon, Wismuth, Silber und Gold garnicht. — Von Metallsalzen sind nächst Kupfersalzen Silbernitrat, sowie einige seltenere Salze, und ausserdem Manganoxyd am ungünstigsten, während die salpetersauren Salze des Eisens, Natriums und Uraniums weniger nachtheilig einwirken.

Nach Heinzerling⁶⁾ und Pahl wird Kautschuk (und Guttapercha) durch Zusatz von Bleioxyd widerstandsfähiger gegen Schwefelsäure, Natronlauge, Oele und Leuchtgas, vermindert aber die Isolirfähigkeit. 3 Proc. Magnesia erhöhen die Widerstandsfähigkeit gegen Natronlauge, Ammoniak und Rüböl. 3 Proc. Magnesia oder Kalk wirken fördernd auf die Vulkanisi-

¹⁾ Nach Wright (Poggend. Ann. **146**, 626) wirkt Ozon sehr energisch auf Kautschuk unter Bildung von die Kautschuksubstanz angreifender Schwefelsäure.

²⁾ l. c. S. 130.

³⁾ Ber. **1882**, 184.

⁴⁾ l. c. S. 130.

⁵⁾ Industries **9**, 339 nach Z. angew. Ch. **1891**, 96 und nach Chem. Z. **1892**, 287.

⁶⁾ Verh. d. Ver. f. Gewerbeleiss **1891**, 391 nach Z. angew. Ch. **1892**, 62.

sation. 15 Proc. Paraffin vermindern die Widerstandsfähigkeit gegen Natronlauge, Ammoniak und Leuchtgas. Eintauchen fertiger Kautschukwaren in heisses Paraffin ist nur zu empfehlen, wenn dieselben gegen den Einfluss der atmosphärischen Luft geschützt werden sollen. Glycerinzusatz vermindert die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse.

Für Herstellung wasserdichter Lederlacke und Lederschwärzen ist nach Gawalowski¹⁾ die in pharmaceutischen Zeitschriften jüngst mitgetheilte Beobachtung wichtig, dass Kautschuk in concentrirten Boraxlösungen gleich dem Schellack und zwar bis zu 8 Proc. löslich ist. Hierzu wird der Kautschuk in ganz dünne Streifen geschnitten und mit der kaltgesättigten Boraxlösung bis zur Lösung erwärmt.

C. Die Untersuchung des Kautschuks (und der Guttapercha).

1. Allgemeines²⁾.

Man setzt dem Kautschuk vor der Vulkanisation vielfach Stoffe zu, die den Zweck haben, die Masse und das Gewicht zu vermehren. Hierher sind zu rechnen: Schwerspath, Kreide, Bleiweiss, Zinkweiss, Talgsteinpulver, auch ganz fein gemahlene Holz und Kork. Neuerdings verfälscht man häufig den Kautschuk mit solchen Stoffen, die ein specifisches Gewicht von etwa 1 haben oder die bei dem Mischen mit Kautschuk und dem darauf folgenden Vulkanisiren ihr Volumen vergrössern (wie eingedicktes Leinöl, Paraffin, Fette, Harze). Der qualitative Nachweis dieser Stoffe ist auf S. 1048 näher besprochen; die quantitative Bestimmung ist kaum durchführbar.

Auch wird wohl nach Simon und Friderici (l. c.) dem neuen Gummi alter beigemengt³⁾, nachdem dieser möglichst erweicht und zerkleint ist.

Solche mechanisch beigemengten Stoffe verschlechtern die Qualität bedeutend. Mineralische Zusätze in angemessenen Grenzen sind zwar nothwendig, wenn die betr. Gegenstände grosse Hitze aushalten sollen, dagegen sind sie für alle Objecte, welche auf Elasticität beansprucht werden, schädlich und beeinträchtigen die Haltbarkeit. (Ueber die zulässigen Grenzen der Aschenbestandtheile siehe S. 1044 unter „chemischer Prüfung“.)

¹⁾ Oesterr. Chem.- u. Techn.-Z. **1891**, 213.

²⁾ Vergl. Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr, Schauenburg) **1884**, 131 und Heinzerling in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ **1887**, 459.

³⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, dass neuerdings auch „künstlicher Kautschuk“, beispielsweise durch Einwirkung eines Gemisches von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff auf Rapsöl, Leinsamenöl u. dgl. hergestellt wird. Die grosse Schwierigkeit der Aufgabe, in einem vorliegenden Producte eine Mischung von neuem, altem und künstlichem Kautschuk zu erkennen, ergibt sich von selbst!

2. Die physikalische Prüfung.

Da wir leider bei dem heutigen Standpunkte der Chemie unser Unvermögen, durch die chemische Untersuchung besonders werthvolle Aufschlüsse über die Qualität und Zusammensetzung der einzelnen Kautschukwaaren zu erhalten, eingestehen müssen, so tritt desto mehr die praktische und physikalische Prüfung in ihr Recht. Wie die Dinge heute liegen, ist es am Gerathensten, sich bei der chemischen Prüfung im Wesentlichen auf Aschenbestimmungen und etwa noch auf Ermittlung der durch Alkohol löslichen Antheile, die eine Qualitätsverschlechterung des Kautschuks herbeiführen, wenn sie den Betrag sehr weniger Procente (1—2 Proc. bei den besseren Sorten, wie Para etc.) wesentlich überschreiten. Im Uebrigen kann man nur durch die längere praktische Prüfung des betr. Gegenstandes, wie Gas- oder Wasserschlauches, Pumpenklappe, Dichtungsringes für Dampfleitungen, Gummiringes für Puffer an Eisenbahnwaggons etc. etc. sich ein richtiges und zuverlässiges Bild von seiner Brauchbarkeit machen. Einige einfache physikalische Prüfungen, welche schon vor dem praktischen Gebrauche in vielen Fällen eine Vorstellung von der Qualität der betr. Waare geben, seien hier nach Simon und Friderici (l. c. S. 132) erwähnt.

a) Gummischläuche müssen elastisch sein und je nach der Verwendung einen grösseren oder geringeren, oft garantirten (siehe S. 1037) inneren Druck aushalten. Man prüft die Qualität, indem man aus den Schläuchen dünne Streifen gleichen Querschnitts, an denen keine Hanfeinlage sich befindet, schneidet und diese mit gleichen Gewichten belastet. Derjenige Gummi, welcher sich am längsten dehnt und nach dem Aufhören der Zugkraft die geringste bleibende Dehnung zeigt, kann als der beste bezeichnet werden.

b) Gummischläuche mit Hanfeinlagen. Letztere müssen fest sein und sich schwer von dem Gummi trennen lassen. Dies wird durch gewaltsames Lösen der einzelnen Lagen der Schläuche untersucht.

c) Zu den Gummipufferringen muss wegen der starken Inanspruchnahme derselben der vorzüglichste Gummi verwendet werden, wenn dieselben haltbar sein sollen. Man prüft ihre Haltbarkeit, indem man auf einen Gummiring, auf welchen eine Eisenplatte gelegt ist, kräftige Schläge eines Dampfhammers geben lässt, wobei der Ring mindestens 800 Schläge eines Hammers von 250 kg Bärge wicht aushalten muss, ohne irgend welche Veränderungen zu zeigen, wenn derselbe eine Auflagefläche von etwa 160 qcm und eine Höhe von 30 mm hat. Kleinere Ringe halten entsprechend weniger aus. Ist der Gummi stark verfälscht, so wird der Ring schon nach wenigen Schlägen unbrauchbar werden.

d) Zu den Platten und Schnüren zum Verdichten kann Gummi geringer Qualität verwendet werden; auch sind hier mineralische Beimengungen nothwendig, da von diesen Gegenständen grosse Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, aber nur geringe Elasticität verlangt wird. Dagegen ist zu den Platten, aus denen Ventilkappen geschnitten werden sollen, sehr guter Gummi zu verwenden. Man prüft Platten und Schnüre in gleicher Weise, wie die Gummischläuche.

Es ist üblich, bei Lieferung von Gummiwaaren besserer Qualität eine Garantie zu geben (bei Gummischläuchen 1—2 Jahre, bei Gummiringen 3 Jahre) und muss selbstverständlich zur Controle den Gummiwaaren Firma, sowie Monat und Jahr der Lieferung eingestempelt sein.

Preise der Gummiwaaren finden sich auf S. 133 und 134 der mehrfach citirten „Materialienkunde“ von Simon und Friderici und im 3. Bande dieses Werkes.

Das specifische Gewicht der Kautschukwaaren ermittelt man nach Donath¹⁾, indem man die zu untersuchenden Stücke in sehr dünne Streifen von bestimmter Länge zerschneidet und sie nach dem Wägen im Pyknometer mit Wasser auskocht, um die bei manchen Stücken reichlich vorhandene Luft zu entfernen. Manche Fabrikate schwimmen desshalb anfangs im Wasser und sinken dann nach Entfernung der Luft in demselben nieder.

Das specifische Gewicht des Kautschuks für sich beträgt zwischen 0,926 und 0,948. Indessen ist es grundfalsch, wie Hasenclever²⁾ betont, aus dem Untersinken oder Nichtuntersinken im Wasser einen unbedingt zuverlässigen Rückschluss auf die Qualität des Kautschuks machen zu wollen, da sich unter den qualitätsverschlechternden Beimengungen auch Kork und Sägespäne befinden und da z. B. ein Zusatz von 10 Proc. Zinnober oder Schwerspath das specifische Gewicht mehr beeinflussen wird, als ein viel grösserer Zusatz von Talk oder Magnesia.

Es scheint nach Donath³⁾, dass das specifische Gewicht eines vulkanisirten Kautschuks nicht blos von der Menge und von der Natur der mineralischen Zusätze abhängt, sondern auch von der Art der Vulkanisirung und der Weise, in welcher die mechanische Einmischung der Zusätze erfolgt. Immerhin kann das specifische Gewicht eines vulkanisirten, technischen Kautschukartikels einen Anhaltspunkt zur Qualitätsbeurtheilung geben, sofern die mineralischen Beimengungen nicht zugleich Vulkanisirungsmittel, wie Zinnober und Schwefelantimon sind. Die mit Schwefelmetallen vulkanisirten Gegenstände, welche also ein relativ höheres speci-

¹⁾ Z. chem. Ind. 1887, 107.

²⁾ Z. d. Ver. deutsch. Ing. 1872, 787.

³⁾ l. c. S. 107.

fisches Gewicht zeigen werden, haben sich nach Donath nahezu ausnahmslos von besserer Qualität und Haltbarkeit erwiesen.

Fabrikate, welche ein höheres specifisches Gewicht als 1,3 besitzen, sind entschieden als geringwerthig anzusehen.

3. Die chemische Prüfung¹⁾.

a) Rohkautschuk (und Rohguttapercha). Man bestimmt in denselben nach Heinzerling²⁾ Wasser, Asche und organische und anorganische Beimengungen zusammen genommen. Zunächst handelt es sich um das Nehmen einer richtigen Durchschnittsprobe, was seine Schwierigkeiten hat. Entweder schneidet man verschiedene Stücke vom äusseren und inneren Theil der Blöcke oder Stücke ab; oder man walzt die Stücke aus und nimmt die Probe an verschiedenen Stellen solcher ausgewalzten Stücke.

α) Wasser. Man walzt zweckmässig die zu untersuchende Probe auf einer kalten Walze zu einer dünnen Platte aus, wiegt sofort etwa 10 g ab und trocknet auf einem Uhrglase bei 110—112° bis zur Gewichtsconstanz im Luftbade.

β) Asche. Etwa 3—4 g Kautschuk (oder Guttapercha) werden im Platintiegel eingäschert und die letzten nicht verkohlten Reste mit wenig salpetersaurem Ammoniak oxydirt.

γ) Organische und anorganische Beimengungen zusammen. Etwa 10 g Kautschuk werden mit Terpentinöl (resp. Guttapercha mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) bei gelinder Wärme digerirt, worauf man auf ein tarirtes Filter abfiltrirt.

Die Guttapercha wird nach Heinzerling (l. c.) oft mit dem Saft des Getha-Baumes verfälscht. Solche verfälschte Guttapercha hat eine losere Structur, eine mehr graue Farbe und einen anderen Geruch als echte Guttapercha.

b) Der Vulkanisirungsprocess. Die Bestimmung des Vulkanisirungs-Schwefels siehe unter c. Hier sei nur einer von Le Roy³⁾ angegebenen Methode zur volumetrischen Analyse des Chlorschwefels gedacht.

Der käufliche Chlorschwefel zeigt in seiner Zusammensetzung beträchtliche Schwankungen, indem derselbe in dem normalen Chlorür $S_2 Cl_2$ (47,41 Proc. S und 52,59 Proc. Cl) Schwefel und Chlor in verschiedenen

¹⁾ Auf dem Zwecke dieses Werkes fernerliegende Aufgaben, wie Bestimmung des Kautschukgehaltes von Pflanzen (Kassner, Z. anal. Ch. 1889, 119) kann hier nicht näher eingegangen werden.

²⁾ Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ 1887, 459.

³⁾ Monit. scient. 1890, 4. Sér. 4, 1116 nach Chem. Z. Rep.

Mengenverhältnissen gelöst enthalten kann. Für die Fabrikanten von vulkanisirtem und künstlichem Kautschuk ist es von Interesse, ein Product von constanter Zusammensetzung zu verwenden. Zur Ermittlung der letzteren bringt Verfasser das folgende Verfahren in Vorschlag.

Man trägt die in einem tarirten Fläschchen genau abgewogene Probe des Chlorschwefels in ein bestimmtes Volum Natronlauge mit 19,37 g Na_2O in 1 l (10 g Chlorschwefel auf 1 l). Der Chlorschwefel zersetzt sich unter Bildung von Sulfid, Hyposulfit, Sulfit, Sulfat und Chlornatrium; ausserdem scheidet sich freier Schwefel ab, der beim Erhitzen schnell in Lösung geht. Ist aller Schwefel verschwunden, so fügt man zu der erkalteten Lösung reines Wasserstoffsperoxyd und erwärmt gelinde, wodurch sämtlicher Schwefel zu Natriumsulfat oxydirt wird. Nachdem sodann der Ueberschuss an Wasserstoffsperoxyd fortgekocht ist, titrirt man mit reiner eingestellter Salpetersäure (39,35 g HNO_3 auf 1 l), mit Lackmus oder Orange No. 3 als Indicator das noch gelöste Aetznatron. Zu der so gefundenen Menge Natron wird die dem in der Lösung enthaltenen Chlornatrium entsprechende Menge Natron addirt, worauf man die erhaltene Summe von der ursprünglich angewendeten Menge Natron abzieht. Die Differenz entspricht der in Natriumsulfat umgewandelten Menge Aetznatron, woraus sich der Schwefel leicht berechnet.

In der neutralisirten und von Sulfür oder Hyposulfiten befreiten Lösung bestimmt man das Chlor mittelst eingestellter Silberlösung nach bekannten Verfahren.

Der gelb gefärbte Einfach-Chlorschwefel eignet sich am besten zum Vulkanisiren; der dunkelgefärbte Chlorschwefel, der sehr reichlich höhere Schwefelchloride enthält, macht durch zu starkes Vulkanisiren leicht zu hart.

Man ist neuerdings, wie schon S. 1036 Nota 1 erwähnt, zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Chlor (nicht der Schwefel) des in Schwefelkohlenstoff gelösten Chlorschwefels sich mit dem Kautschuk verbindet, während der Schwefel frei wird oder nur theilweise eine Verbindung mit dem Kautschuk eingeht. Man hat zum Beweise dieser Ansicht mit Chlorschwefel vulkanisirten Kautschuk zunächst mit Wasser ausgekocht, um von etwa vorhandener Salzsäure zu befreien, die nach der bisherigen Vulkanisirungs-Theorie sich bilden sollte. Alsdann hat man den wieder trockenen Kautschuk mit reinem Natriumcarbonat vermischt, verbrannt und in der Asche Chlor und Schwefel bestimmt. Man fand 6,3 Proc. Chlor, aber nur 2,6 Proc. Schwefel.

c) Vulkanisirter Kautschuk¹⁾.

¹⁾ „Ueber Werthbeurtheilung der verschiedenen Sorten Kautschuk“ berichtet Höhnel (Z. anal. Ch. 1890, 92).

a) *Die Asche* wird am besten nach Kissling¹⁾ ermittelt. Man muss, um übereinstimmende Resultate zu bekommen, dafür Sorge tragen, dass der in der Kautschukasche enthaltene kohlen saure Kalk nicht theilweise als Aetzkalk zur Wägung gelangt, was am einfachsten durch Kissling's Methode vermieden wird.

2,5 g der mittelst Holzraspel möglichst fein zerkleinerten Kautschukmasse wird im bedeckten Platintiegel bei voller Flamme verascht. Wenn zwischen Tiegelrand und Tiegeldeckel keine helleuchtende Flamme mehr hervorschlägt, lässt man erkalten, befeuchtet mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Ammoniak, dampft vorsichtig zur Trockene ab und erhitzt ebenso vorsichtig und anfangs sehr allmählich, bis die letzten kohligen Reste verbrannt sind. Hierauf befeuchtet man den erkalteten Tiegelinhalt mit Ammoniumcarbonatlösung, digerirt kurze Zeit bei gelinder Wärme, dampft vorsichtig zur Trockene ein und erhitzt gelinde bis zur Gewichtsconstanz.

v. Lippmann²⁾ weist auf das oft alles zulässige Maass übersteigende Mineralisiren der Kautschukfabrikate hin und theilt zum Belege dessen eine ganze Reihe Aschenbestimmungen solcher Waaren von besonders mangelhafter Qualität mit³⁾. Verf. betont mit Recht, dass man in dieser Beziehung völlig der Willkür der Fabrikanten anheimgegeben ist. Die Asche bestand neben etwas Zinkoxyd fast ausschliesslich aus kohlen saurem Kalk (in einigen Fällen auch Spuren von phosphorsaurem Kalk), so dass also wahrscheinlich gewöhnlicher Kalkstein oder vielleicht Austernschalen u. dgl. als Mineralisirungsmittel verwendet worden ist.

Das Mineralisiren für bestimmte Zwecke und bis zu einem gewissen Grade ist allerdings nothwendig, resp. erlaubt. Die Industrie ist aber offenbar nicht verpflichtet, 50—70 Proc. Kalkstein und dazu noch unbekannte Procente alter, untauglicher Gummiabfälle in neuem, theuerem Kautschuk als solchen zu bezahlen. Hand in Hand mit immer schlechterer Qualität der Waare geht hierbei das Steigen des Stückgewichtes.

Nach Kissling scheint ein Aschengehalt von über 50 Proc. im Allgemeinen auf die Haltbarkeit der Kautschukartikel einen sehr ungünstigen Einfluss auszuüben, und dürfte es den verschiedenen Vereinen unserer Industrie und angewandten Chemie sicher nicht schwer fallen, durch eine gelinde ausgeübte Pression zu erreichen, dass 50 Proc. Mineralisirmittel zukünftig das garantirte Maximum der Handelsfabrikate wären.

β) *Bestimmung einzelner Aschenbestandtheile.* 1. Zinkoxyd, Schwerspath, Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia.

1) Chem. Ind. 1888, 217.

2) Chem. Z. 1885, 451.

3) Diese Tabelle ist von uns im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ wiedergegeben.

Man übergießt nach Reinhardt¹⁾ 0,5—1 g Gummischnitzel mit 20 ccm Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht und erwärmt etwa 5—10 Minuten in einem Becherglase auf dem Wasserbade bis zu erfolglicher Lösung. Man lässt etwas erkalten, verdampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene, befeuchtet mit Salzsäure und löst in Wasser. Kieselsäure und Schwerspath bleiben im Rückstande, die Basen werden in der Lösung nach bekannten Methoden bestimmt. Die Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde einerseits und des Zinks andererseits kann mit genügender Genauigkeit dadurch erfolgen, dass man die von Kieselsäure und Bariumsulfat abfiltrirte Lösung mit Chlorammonium und Ammoniak im Ueberschuss versetzt, vom Niederschlage der Sesquioxyde abfiltrirt und das Zink im Filtrate nach Ansäuern mit Essigsäure als Schwefelzink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt.

2. Schwefelantimon. Die weniger lebhaft roth oder nahezu braunroth gefärbten Kautschukgegenstände enthalten nach Donath fast immer als wesentlichen vulkanisirenden Bestandtheil Schwefelantimon. Nach Unger²⁾ wird jedoch die Vulkanisirung dieser Producte (auch „caoutchouc souple“ genannt) nicht durch reinen Goldschwefel bewirkt, sondern meist durch ein Präparat, welches durch Zersetzen eines Gemisches von Calciumsulfoantimoniat, Calciumhyposulfit und Mehrfachschwefelcalcium mit Säure entsteht. Dasselbe ist demnach ein Gemisch von Einfachschwefelantimon mit Gyps und freiem Schwefel in den verschiedensten Verhältnissen³⁾.

Zum qualitativen Nachweis von Schwefelantimon in Kautschukwaaren wird etwa 1 g geraspelte Substanz im Porzellantiegel verascht, der Rückstand in demselben Tiegel mit etwas völlig entwässertem Natriumthiosulfat oder krystallisirtem Schwefelnatrium zusammengeschmolzen, die Schmelze mit wenig heissem Wasser ausgelaugt und im Filtrat durch Salzsäure das orangefarbige Antimonsulfid gefällt.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelantimons erfolgt nach Unger⁴⁾, indem man etwa 1,5 g feinstzerschnittene Probe in einem geräumigeren Porzellantiegel mit 10 g krystallisirtem Schwefelnatrium erhitzt, anfangs gelinde, bis das Schäumen aufhört, später zum gelinden Glühen. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, von der porös ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt und aus dem Filtrate durch Zusatz von Salzsäure ein Gemisch von Antimonpentasulfid und Schwefel ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem doppelten gewogenen Filter

1) St. u. E. 1884, 649.

2) Z. anal. Ch. 1885, 167.

3) Vergl. Wilm, Z. anal. Ch. 1891, 428.

4) ibidem.

gesammelt und hierauf in einem doppelten, etwas Schwefel enthaltenen Tiegel erhitzt, bis der Schwefel weggebrannt ist, worauf man das $Sb_2 S_3$ wägt.

3. Zinnober. Derselbe lässt sich schon äusserlich in Kautschukgegenständen durch die lebhaft rothe, corallenähnliche Färbung erkennen. Zu seiner qualitativen Erkennung erwärmt man eine feinzerschnittene Probe mit Salpetersäure und übergiesst den ungelösten ausgewaschenen Rückstand mit ammoniakalischer Silberlösung (Schwärzung).

Zur quantitativen Bestimmung werden nach Donath¹⁾ von der betreffenden durch Reiben an einer gröberen Feile oder durch Zerschneiden mittelst des Messers möglichst zerkleinerten Probe 1,5 bis 2 g in einem hohen Bechergläschen mit etwa 30 ccm Salpetersäure gewöhnlicher Concentration übergossen und so lange erhitzt, bis keine braunrothen Dämpfe sich mehr entwickeln; hierbei wird die Kautschuksubstanz vollständig aufgelöst, während Zinnober unangegriffen bleibt. Nach dem Abkühlen und möglichst völligen Absitzen des specifisch sehr schweren Schwefelquecksilbers wird die Flüssigkeit in ein Schälchen klar abgegossen und der Rückstand mit Salpetersäure in gleicher Weise noch 2 bis 3 mal behandelt²⁾. Man fügt nun die etwa in das Schälchen übergegangenen Theile zu der Hauptmenge des Zinnobers, wäscht jetzt durch Decantiren mit heissem Wasser aus, trocknet das Bechergläschen bei 100° zuletzt im Exsiccator und erfährt aus der Gewichtszunahme die Menge des Zinnobers.

γ) *Bestimmung des Schwefels.* 1. Gesamtschwefel wird nach Donath³⁾ mittelst der modificirten Methode von Eschka⁴⁾ bestimmt. Wegen der Schwerverbrennlichkeit des Kautschuks ist ausser dem Ammoniumnitrat der Mischung noch Magnesiumnitrat zugesetzt. 0,5 bis 1 g der möglichst fein zerkleinerten Probe werden mit 1 g gebrannter Magnesia, 1 g Magnesiumnitrat, 1 g Ammoniumnitrat und 1 g Natriumcarbonat innigst gemischt in einen hohen, schmalen Porzellantiegel gebracht und mit der Mischung obiger Salze überdeckt. Bei schief gelegtem Tiegel, mit dem Deckel davor, wird zuerst der vordere Theil, dann der rückwärtige erhitzt und schliesslich bis zum Weisswerden des Inhaltes geglüht. Die gefrittete Masse wird mit ungefähr 300 ccm heissem Wasser ausgezogen, die Lösung abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt.

¹⁾ Z. chem. Ind. 1887, I, 108.

²⁾ Ein sofortiges Waschen mit Wasser darf nicht vorgenommen werden, da in der salpetersauren Lösung organische Substanzen, die durch Wasser gefällt werden, enthalten sind.

³⁾ Z. chem. Ind. 1887, I, 128.

⁴⁾ Z. anal. Ch. 13, 344.

Handelt es sich um eine absolut exacte Gesamtschwefelbestimmung, so umss man den Kautschuk in zugeschmolzener Röhre mit rauchender Salpetersäure im „Schiesskasten“ aufschliessen.

2. Vulkanisirungsschwefel. Von dem Gesamtschwefel muss der in Form von Sulfaten (Schwerspath, Gyps) zugesetzte abgezogen werden. Die Bestimmung dieses Sulfatschwefels wird aber ungenau, wenn unter den Mineralbestandtheilen Kreide vorhanden ist, weil alsdann in der Asche Calciumsulfat enthalten sein kann, welches erst bei der Veraschung durch die Einwirkung des verbrennenden Vulkanisirungsschwefels in Folge der Oxydation sich bilden konnte; andererseits kann ein Theil des Calciumsulfates durch Reduction sich in Schwefelcalcium verwandeln.

Zwei directe Bestimmungen des Vulkanisirungs-Schwefels hat Reinhardt¹⁾ angegeben. Die zerschnittene Probe wird in ein mit einer kugeligen Erweiterung versehenes, an einem Ende geschlossenes Glasrohr gebracht, dessen zum Einfüllen offenes Ende nachher entweder durch Ausziehen und Zuschmelzen oder mit einem Korkstöpsel verschlossen wird. Nun wird das Ende, in welchem sich die Kautschuk schnitzel befinden, mit der Flamme erhitzt, wodurch der Vulkanisirungs-Schwefel sich verflüchtigt und nebst den anderen öligen Producten der trockenen Destillation des Kautschuks in der Kugel sich verdichtet und in bekannter Weise bestimmt werden kann. Allein auch dieses Verfahren hat insofern eine Fehlerquelle, als ein Theil des Vulkanisirungs-Schwefels durch vorhandenes Zinkoxyd oder durch Kreide als Sulfid gebunden wird.

Oder man verbrennt eine Probe im Sauerstoff-Strom bei niedriger Temperatur, leitet die Dämpfe in bromhaltige Salzsäure und fällt die Schwefelsäure als Bariumsulfat.

δ) *Durch Lösungsmittel extrahirbare Substanzen.* 1. Kissling²⁾, welcher im Allgemeinen der chemischen Prüfung des Kautschuks einen nur geringen Werth zuerkennt, räth, sich mit der Aschenbestimmung und einer mechanischen Prüfung durch längeres vergleichendes Erhitzen der Kautschukwaaren bei 100—110°, sowie vor- und nachheriger Feststellung der Elasticität zu begnügen, ausserdem aber noch den Procentgehalt der durch Lösungsmittel extrahirbaren Substanz in folgender Weise zu ermitteln.

5 g des zerkleinerten Kautschuks werden in der bekannten einfachen Extractionsröhre mit Hilfe einer Fliesspapierhülse zunächst 7—8 Stunden mit Schwefelkohlenstoff, hierauf noch 2 Stunden mit Aether extrahirt und die nach Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibende extrahirte Substanz (unvulkanisirter Gummi, Schwefel und bei Gegenständen mit Stoffeinlage

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Chem. Ind. 1888, 217.

entsprechende Kleb- und Lösungsmittel) gewogen. — Kissling erhielt bei seinen Versuchen zwischen 7,5 und 10 Proc. extrahirbare Substanz, bei sehr aschenreichen etwas weniger (5—7 Proc.) und ausnahmsweise bei 2 Gegenständen, die auch die oben erwähnte Elasticitätsprobe nach längerer Erwärmung schlecht bestanden, 16,3 und 17,1 Proc.

Man wird also wohl die Anforderung stellen können, dass die durch Schwefelkohlenstoff und Aether extrahirbare Substanz im Allgemeinen 10 bis 12 Proc. nicht wesentlich überschreiten soll, namentlich wenn auch zugleich die Elasticitätsprobe nach der längeren Erwärmung des Kautschuks ungünstige Resultat giebt. Nach Kissling soll der Rückstand der extrahirten Lösung bei normaler Waare zähe und klebrig sein und vorwiegend aus unvulkanisirtem Kautschuk, weniger aus Schwefel bestehen. Waltet der Schwefel vor, so neigen die betreffenden Fabrikate eher zum Brüchigwerden als im umgekehrten Falle. Mit steigendem Extractgehalt pflegt auch der Extract selbst „flüssiger“ zu werden.

2. Nach Heinzerling¹⁾ verfälscht man neuerdings häufig Kautschuk mit solchen Stoffen, die ein specifisches Gewicht von etwa 1 haben oder die beim Mischen mit dem Kautschuk und dem Vulkanisiren ihr Volumen vergrößern (wie eingedicktes Leinöl, Paraffin, Fette, Harze). Schon der qualitative Nachweis (geschweige denn die quantitative Bestimmung!) derartiger Zusätze bereitet Schwierigkeiten. Zum Nachweis digerirt man nach Heinzerling (l. c.) das feinzerkleinerte Material (Kautschuk oder Guttapercha) einige Stunden lang bei 60—70° mit Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff, dem 5 % Weingeist zugesetzt wurden. Die bei der Vulkanisation nicht veränderten Fette, Harze und Paraffin gehen theilweise in Lösung und bleiben beim Abdampfen des Lösungsmittels vermisch mit einer kleinen Menge in Lösung gegangenen Kautschuks (resp. Guttapercha) zurück. Der Rückstand wird mit einer Lösung von Aetznatron oder Aetzkali behandelt, wodurch Fette und Harze in lösliche Seifen übergeführt und von Paraffin (und Kautschuk) auf diese Weise getrennt werden. Will man Paraffin im Rückstande nachweisen, so zieht man denselben mit Benzin aus.

ε) Eine Formel zur *Berechnung des Kaufwerthes der Kautschukfabrikate* hat Donath²⁾ mitgetheilt. Bezeichnet S den Schwefelgehalt, B den Gehalt an fremden (anorganischen und organischen) Beimengungen, so kann man den annähernden allgemeinen Kaufwerth (W) setzen zu:

$$W = \frac{100 - (S + B)}{S}$$

Hat man beispielsweise in einer rothen Kautschukwaare gefunden

1) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, 1887, 459.

2) Z. chem. Ind. 1887, 77; Z. angew. Ch. 1892, 43.

5 Proc. Schwefel, 10 Proc. Dreifachschwefelantimon¹⁾ und 30 Proc. mineralische Beimengungen, so ist der Schwefelgehalt der 10 Proc. Dreifachschwefelantimon

$$S = \frac{10 \cdot S_3}{Sb_2 S_3} = \frac{10 \cdot 96}{336} = 2,86$$

und hat man also:

$$W = \frac{100 - (5 + 2,86 + 27,14)}{5 + 2,86} = 6,99.$$

Das betreffende Kautschukfabrikat wird also einen ungefähren Kaufwerth²⁾ von 7 Mk. pro 1 kg haben.

Der Jahresbedarf grosser Fabrikmagazine an Kautschuk repräsentirt einen hohen Werth und es kann desshalb dem in die Praxis eintretenden analytischen Chemiker, der bei den Magazinbestellungen ja sehr häufig ein entscheidendes Wort zu sprechen hat, nicht genug angerathen werden, sich über den wahren Werth offerirter Kautschukwaaren an Hand der besprochenen physikalischen und chemischen Prüfungen und der Preislisten reeller Geschäfte eine klare Vorstellung zu machen. Gewandte Gummi-reisende merken in dieser Beziehung sofort, mit wem sie es zu thun haben und richten dementsprechend ihre Preise ein.

Anhang. Kautschuk-Ersatzmittel.

Der Einfachheit halber fassen wir unter obigem gemeinschaftlichen Namen eine Reihe von Producten zusammen, die entweder (wie Hartgummi und Komptulicon) Kautschuk als Rohmaterial enthalten, oder (wie Gutta-percha) dem Kautschuk in vielen Eigenschaften und Verwendungen ähnlich sind oder die endlich (wie Vulkanfiber und Linoleum) in Technik oder Hauswirthschaft den Kautschuk in verschiedenen Beziehungen ersetzen sollen.

1. Hartgummi oder Ebonit gewinnt man durch Vulkanisiren des gereinigten Kautschuks mit reichlich 50 Proc. Schwefel, wobei man das

¹⁾ Nach Heinzerling („Kautschuk und Guttapercha“, Vieweg u. Sohn, S. 48) und Unger (Z. anal. Ch. 1885, 168) wird sowohl Dreifachschwefelantimon als auch Fünffachschwefelantimon (Goldschwefel), und zwar letzteres von sehr wechselnder Zusammensetzung, zum Vulkanisiren verwendet.

²⁾ Eine Preistabelle verschiedener Gummiwaaren findet sich im 3. Bd. dieses Werkes mitgetheilt.

Erhitzen längere Zeit fortsetzt. Man erhält auf diese Weise das hornartige Hartgummi, dem man durch Zusatz verschiedener Farbstoffe (Zinkweiss, Kienruss u. s. w.) entsprechende Färbungen ertheilt. Ebonit findet ziemlich ausgedehnte Verwendung zu chemisch-physikalischen Instrumenten, Isolatoren, Knöpfen u. s. w.

2. Guttapercha¹⁾ wird auf die fast gleiche Weise wie Kautschuk (siehe S. 1032) aus einem auf den ostindischen Inseln wachsenden, sehr grossen Baume der Familie der Sapotaceen gewonnen. Sie ist lichtgrau bis dunkelroth, in dünnen Blättern durchscheinend, von lederartigem Geruch, fühlt sich fettig an und ist vollständig geschmacklos. Sie ist sehr dicht und zähe, aber wenig elastisch. An der Luft wird sie brüchig und zerreiblich. Ihre werthvollsten beiden Eigenschaften aber sind ihre grosse Haltbarkeit in Wasser und ihre Unfähigkeit, die Elektrizität zu leiten (Verwendung als Ueberzug zu unterseeischen Kabeln). Bei gewöhnlicher Temperatur zähe, wird die Guttapercha bei 50⁰ weich und knetbar, bei 100⁰ schmilzt sie zu einem nach dem Erkalten wieder fest werdenden Teige.

Zum Unterschiede von Kautschuk kann Guttapercha nicht vulkanisirt werden. Sie ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzin und Terpentinöl. Kali- und Natronlauge wirken auf sie nicht merklich ein, wohl aber stärkere Säuren. Ihr specifisches Gewicht ist 0,96—0,99.

Ausser ihrer Hauptverwendung zu submarinen Kabeln wird die Guttapercha bei der Herstellung von physikalischen Instrumenten, von zu verschiedenen Zwecken dienenden Röhren und Gefässen, als Zahnkitt und (in Form von „Guttapercha-Papier“) als Verbandmittel benutzt.

Ihre physikalische und chemische Prüfung wird — mutatis mutandis — wie die des Kautschuks vorgenommen.

3. Vulkanfiber wird von J. Wilfert in Köln, als Repräsentanten der „Patent Vulcanized Fibre Company“, bei uns in den Handel gebracht und zwar in verschiedenen Farben (weiss, hellbraun, braun, roth) und in zwei Formen: in flexibler als Originaltafeln 1,60 × 1,0 m, Dicke 1—25 mm und in harter Form als Originaltafeln 1,60 × 1,0 m, 1/4—35 mm dick, in Stäben 1 m lang und 10—34 mm □, in Röhren 60 cm lang, verschiedenen Durchmessers und endlich als Vulkanfiber-Papier.

Sowohl die flexible als die harte, hornartige Vulkanfiber werden unter Garantie der Oelbeständigkeit geliefert. Letztere wird als gutes Isolationsmaterial für elektrotechnische Zwecke empfohlen, während Müller²⁾ im Gegensatze hierzu ihre Isolirfähigkeit durch Versuche nur sehr gering fand.

1) Vergl. Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr) 1884, 134.

2) Z. angew. Ch. 1892, 300.

Die harte Vulkanfaser lässt sich wie Metall dreheln und poliren, soll Säure, Hitze, Feuchtigkeit, Stoss gut widerstehen und findet Verwendung zu Pressplatten für Pulverfabriken, Achslagern u. dgl.

Die flexible Vulkanfaser wird zu Pumpenklappen (in $\frac{1}{2}$ der Stärke von Gummiklappen), Ventilkegeln, Dichtungsringen an Hähnen, Wasserleitungen u. s. w. gebraucht, resp. empfohlen.

4. Linoleum wird nach Reh¹⁾ auf folgende Weise hergestellt:

Gut abgelagertes, möglichst aus russischer Saat geschlagenes Leinöl wird mit Salpetersäure von gewisser Concentration gekocht. Glycerin wird hierbei abgespalten und weiter wird die Leinölsäure zu Oxyleinölsäure oxydirt. Dieser Vorgang verläuft wohl nahezu quantitativ. Das so veränderte Leinöl wird nun in unter der Decke eines hohen Raumes auf Schienen laufende Bassinwagen gepumpt und rieselt aus denselben, während sie langsam weiterrollen, auf ein zum Boden herabhängendes Gewebe. Indem nun durch diesen Raum ein heisser Luftstrom getrieben wird, welchem das herabfliessende Oel die denkbar grösste, stets wechselnde Oberfläche darbietet, tritt eine höchst energische, fast vollkommene Oxydation ein. Das Oel verdickt sich mehr und mehr, wird fest und setzt sich als Haut an dem Gewebe an. Von dem wiederkehrenden Wagen fliesst eine neue Menge nach, setzt sich ebenfalls an u. s. f., bis schliesslich eine grosse zusammenhängende, je nach der Dauer dieses Processes dickere oder dünnere Schicht einer festen, zähen und elastischen, gelbbraunen Masse gebildet ist, welche sich ähnlich dem Kautschuk anfühlt. Jedenfalls haben wir es hier mit fast reinem Linoxigen zu thun, einem in Wasser, Alkohol und Aether absolut unlöslichen Körper. Und gerade dieser bedingt durch seine elastische Zähigkeit in erster Linie den Werth bezw. die Widerstandsfähigkeit des Linoleums. Es wird wieder zerkleinert und dient nun erst zur Herstellung des Linoleums unter Mischen und Mahlen mit Korkpulver und mineralischen Beschwerungsmitteln.

Die besten Sorten Linoleum zeichnen sich nach Reh (l. c.) durch geringen Aschengehalt (5—6 Proc.) und durch geringe Löslichkeit in Aether oder Benzin aus. Pinette²⁾ fand in 3 untersuchten kleingeschnittenen Proben³⁾ 7,94, 12,76 und 22,85 Proc. Asche (im Porzellantiegel verascht) und 11,43, 10,60 und 19,58 Proc. in Aether (Soxhlet'scher Extractionsapparat!) lösliche Substanz, begeht aber den Irrthum, die höhere Löslich-

¹⁾ Chem. Z. 1892, 350.

²⁾ Chem. Z. 1892, 281.

³⁾ Die nach unten zu liegen kommenden Flächen des Linoleums sind mit einem dicken schützenden Eisenoxydlackanstrich überzogen, der an den Flächen mittelst eines Netzes von Flachsfäden haftet. Die Analysen von Pinette (s. o.) beziehen sich auf die von diesem Ueberzuge und den Flachsfäden befreite Linoleummasse.

keit eines Linoleum in Aether als Kennzeichen seiner Güte anzusehen, was Reh mit obigen Auslassungen widerlegt.

Nach Reh (l. c.) spielen bei der Begutachtung des Linoleums ein-
weilen noch gewisse, dem Nicht-Specialisten schwer zu beschreibende
physikalische Prüfungen, ein sachkundiger Griff u. dgl. die ausschlaggebende
Rolle.

5. Das Kamptulikon ähnelt in seiner Zusammensetzung und Her-
stellungsweise sehr dem Linoleum. Es soll nach Simon und Friderici¹⁾
aus geraspelttem Kork mit einem Bindemittel von Leinöl, Guttapercha und
Kautschuk bestehen, welche Mischung auf ein Gewebe dick aufgetragen
ist. Es findet die gleiche bekannte Verwendung wie Linoleum.

¹⁾ l. c. (Nota 1 S. 1034).

II. Asbest¹⁾.

Seit wenigen Jahren findet der Asbest ausgedehnte Anwendung in der Technik zu Dichtungen und Packungen, Asbestplatten, Asbest-Tüchern und Seilen, Filtern, Asbestfarben, zur Herstellung der wasser- und feuerbeständigen Superatorplatten etc. Seine Unverbrennlichkeit bei hoher Temperatur, seine Widerstandsfähigkeit gegen hohen Druck und gegen Einwirkung heisser Gase, seine Unangreifbarkeit durch Säuren und ätzende Stoffe, seine selbstfettende Eigenschaft, sein schlechtes Leitungsvermögen für Elektrizität und Wärme, seine Formbarkeit beim Zusammenkneten mit Wasser, seine grosse Neigung, mit mineralischen Substanzen email-, kitt-, filz- oder wattartige Verbindungen einzugehen (worauf unter anderem die Herstellung der Superatorplatten beruht), sein geringes specifisches Gewicht — das sind im Wesentlichen die Eigenschaften, auf welchen seine technische Verwerthung beruht. Wenn der Asbest nicht schon früher in der Technik sich einbürgerte, so lag dies zum grössten Theil daran, dass man bis vor kurzem nicht verstand, ihn zu verarbeiten, namentlich zu spinnen. Kurze Fasern von der Natur des Asbestes, welche nicht wie Baumwollen- und Wollenfasern das Streben haben zusammenzuhängen, können nicht durch die für letztere Fasern übliche Mechanismen zu einem Bande wirklich zusammengedreht werden und zwar aus dem Grunde, weil das Band, wenn es von Kammwalzen gekämmt wird, nicht hinreichende Stärke hat, um zusammenzuhalten. Um deshalb Asbest kämmen und zusammendrehen zu können, müssen kurze Kammwalzen verwendet werden.

Der in der Technik verarbeitete Asbest ist zum allergrössten Theil canadischer oder italienischer. Beide Arten kommen in einer Prima- und Secunda-Qualität vor. Der beste canadische Asbest („die Canadafaser“) wird in Asbestgruben gewonnen, welche ausschliessliches Eigenthum der „Boston-Asbestos-Packing Cie.“ in Boston sind. Man nennt deshalb diesen Asbest auch kurzweg „Bosstonit“. Der gewöhnliche canadische Asbest muss oft wegen anhaftender Verunreinigungen einer reinigenden Operation mit Salzsäure unterzogen werden. Spuren der Salzsäure bleiben dann auch bei sorgfältigstem Waschen nur zu leicht im Asbest zurück und greifen bei seiner Verwendung zu Verpackungen von Stopfbüchsen etc.

¹⁾ Vergl. W. Venerand, „Asbest und Feuerschutz“. Wien 1886.

das Metall an. — Der gewöhnliche italienische (namentlich aber der corsicanische) Asbest ist wegen seiner zu kurzen und in Folge grösseren Thon- gehaltenen brüchigen Fasern zum Verspinnen untauglich. Dagegen liefern die oberitalienischen Gruben bei Mailand (im Val Tellino, Val d'Aosta), welche ausschliessliches Eigenthum der „United Asbestos Company, Limited“ in London sind, ebenfalls eine Prima-Waare.

Die Fabrikation der Asbestpappe, welche als solche — in chemischen Laboratorien etc. — und zur Herstellung von Dichtungsringen etc. benutzt wird, ähnelt in vielen Beziehungen der Herstellung von Papier.

Die Superatorplatten werden dadurch hergestellt, dass man eine mit Wasser zu einem Teig geknetete Mischung von Asbest und Zinkoxyd auf ein Eisendrahtgeflecht walzt und hierauf den so hergestellten pappdeckelähnlichen Körper mit concentrirter Chlorzinklösung imprägnirt und von Neuem walzt. Der Superator findet in Form von Superator-Linnen, Superator-Carton und Superator-Platten mannigfache Verwendung als Feuerschutzmittel in der Industrie, beim Theaterbau u. s. w.

Die Asbestfarben werden auf ähnliche Weise wie die Oelfarben, nur unter Zusatz von Asbest (in Form von geringwerthigen Abfällen) hergestellt.

Mit der raschen Einbürgerung der Asbestfabrikate in die Technik konnte die Ausbildung ihrer analytischen Prüfung nicht gleichen Schritt halten. Man unterzieht zunächst das zu prüfende Asbestfabrikat (Dichtungsring etc.) einer Ocularinspection, wobei verschiedene Einlagen, wie Metallgewebe, vegetabilische Fasern, beim Auseinandertrennen der verschiedenen Lagen sich unschwer erkennen lassen. Diese Prüfung wird durch eine mikroskopische ergänzt, wobei man Zusätze von vegetabilischen Fasern¹⁾ — Baumwollen, Leinen, Hanf — oder Kautschuk²⁾ erkennen kann.

Grössere derartige organische Zusätze verrathen sich, wenn man eine im Platintiegel befindliche Probe (etwa 1—2 g) über der Bunsen'schen Flamme erhitzt und gleichzeitig eine zweite Flamme in das Innere des Tiegels hält, wobei die sich entwickelnden Zersetzungsproducte der organischen Zusätze zu brennen anfangen. Sind solche Zusätze in bedeutenderer Menge vorhanden, so entsteht beim Erhitzen der Probe im Platintiegel eine starke, etwas russende Flamme.

1) Vergl. Bd. II S. 215 „Prüfung der Gespinnstfasern“.

2) Gummipplatten können leicht aussenseitig mit Asbestplatten bekleidet werden, wenn man beide beispielsweise mit Hülfe von in Naphta oder Benzin gelöstem Kautschuk durch Aufwalzen verbindet, wodurch eine Masse erhalten wird, welche die Elasticität des Kautschuks mit der Unverbrennlichkeit und Widerstandskraft des Asbestes vereinigt. Diese „Asbest-Kautschuk-Platten“ sind wohl zu unterscheiden von der „Asbest-Kautschuk-Composition“, welche durch inniges Vermischen von fein gepulvertem Asbest und Rohgummimasse und weiteres Verarbeiten der Mischung hergestellt wird.

Neben der Prüfung durch Auge und Mikroskop empfiehlt sich die Bestimmung des vor dem Gebläse erhaltenen Glühverlustes und des an 10 g Substanz ermittelten specifischen Gewichtes mittelst des Volumenometers¹⁾. Durch diese beiden Bestimmungen vergewissert sich Fabrikant und Consument von der gleichbleibenden Zusammensetzung der Asbestpräparate. So wird man in Asbestdichtungen, welche nicht aus reinem Asbest hergestellt sind, einen ungefähren Glühverlust von 25 Proc. finden, Superator-Platten (mit Luft erfüllt) werden ein specifisches Gewicht von ca. 1,35—1,55 und nach Austreiben der Luft ein solches von ca. 1,7—2,3 besitzen. Analytische Abweichungen von derartigen, für das betreffende Asbestfabrikat gewohnten Zahlen lassen auf eine Aenderung der Zusammensetzung schliessen.

Den meisten Verfälschungen sind die Asbestplatten ausgesetzt. Sie enthalten zunächst — als nothwendigen Zusatz — einige Procente Klebstoff (Stärke, Gummi, Wasserglas), weil ohne solchen die Platten nicht haltbar genug sind. Ausserdem aber werden sie verfälscht mit Holzcellulose, Holzschliff (Nachweis beider siehe unter „Papier“), Schwerspath, Talk etc. Der Nachweis derartiger Verfälschungen ist theils nach gewöhnlichen analytischen Methoden zu führen, theils aber — wie z. B. bei Zusatz von Talk — mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft.

Die Analyse von Rohasbest, Asbestplatten, Superator-Platten und sonstigen Asbestfabrikaten erfolgt nach den Regeln einer Silicatanalyse, wobei auf die dem betreffenden Präparate beigemengten Metallverbindungen (wie Zinkoxyd beim Superator) und organischen Zusätze entsprechende Rücksicht zu nehmen ist.

Es sei zum Schlusse noch die Analyse eines italienischen Asbestes und einer Asbestplatte aus solchen angeführt.

Italienischer Asbest.		Asbestplatte.		
Kalk und Magnesia	37·84	Feuchtigkeit	1·84	
Kieselsäure . . .	41·69	Stärke u. chemisch gebundenes Wasser	15·14	
Eisenoxyd . . .	3·01	Kieselsäure . . .	} Asbestmasse {	
Kali	0·85	Magnesia . . .		40·58
Natron	1·41	Kalk		30·53
Thonerde	2·57	Eisenoxyd . . .		1·11
		Thonerde . . .		5·19
		Kohlensäure etc. .		3·75
			1·86	
			100·00	

¹⁾ Dieses Werk S. 101; „Asbest und Feuerschutz“ S. 22.

III. Die Harze.

1. Allgemeines ¹⁾.

Ihre Herkunft und Gewinnung ähnelt insofern derjenigen des Kautschuks und der Guttapercha, als sie ebenfalls ein von Bäumen (durch Einschnitte in die Rinde u. dgl.) gewonnener, an der Luft (durch allmähliche Verdunstung des mit ausgeflossenen ätherischen Oeles) erhärteter kohlen- und wasserstoffreicher, in Wasser unlöslicher, in der Wärme schmelzender, in Alkohol und ätherischen Oelen löslicher Saft sind.

Man unterscheidet Weichharze, Hartharze und Schleimharze. Erstere (auch Balsame genannt) enthalten noch so viel ätherisches Oel, dass sie auch bei gewöhnlicher Temperatur weich bleiben. Hierher gehört das Terpentin. Zu den Hartharzen rechnet man beispielsweise den Kopal und Bernstein; sie sind spröde und von glasartigem Bruche. Die Schleimharze endlich (wie z. B. Gummigutt) verdanken ihre schleimige Beschaffenheit milchigen, in Wasser löslichen Pflanzensäften.

Einige Harze wie der Schellack lösen sich leicht in Alkohol, andere besser in Terpentinöl; die härtesten Harze, Bernstein und Kopal, lösen sich auch in Terpentinöl schwer und müssen dazu geschmolzen werden. Sie lassen sich aber dann leicht mit ätherischen und fetten Oelen mischen. Durch trockene Destillation werden die Harze in Oele und Fettsäuren zerlegt.

Verwendung finden die Harze, abgesehen von ihrem Gebrauche in der Parfümerie und Medicin, zur Fabrikation der billigen Harzseifen, von Lacken und Kitten, zur Darstellung von ätherischen Oelen u. dgl. m.

2. Die chemische Untersuchung von Harzen ²⁾.

Dieselbe beschränkt sich zur Zeit im Wesentlichen auf die Ermittlung der Säurezahl, Köttstorfer'schen Zahl und der Hübl'schen Jodzahl.

a) Die Säurezahl ³⁾ (d. i. die Menge Aetzkali in Milligrammen aus-

¹⁾ Nach Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr) 1884, 249. Vergl. auch J. Wiesner, „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame“. (Erlangen 1869.)

²⁾ Nach F. Fischer's zusammenfassendem Referat in Z. angew. Ch. 1889, 35. Vergl. auch Kremel, Fischer's Jahresber. 1886, 443 und v. Schmid und Erban (Sitzungsber. d. Wiener Ak., Nov. 1886).

³⁾ Bd. II, S. 460 dieses Werkes.

gedrückt, welche ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht). 1 g feingepulvertes Harz wird in einem weithalsigen Kolben mit 95 proc. Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Findet eine vollständige Auflösung statt, so wird die heisse Lösung mit 5 ccm Phenolphthalein versetzt und mit Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titirt. Da der Titer der Lauge auf Aetzkali gestellt ist, so giebt er, mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter multiplicirt, sofort die Menge des gebundenen Alkalis.

Enthält das Harz fremde Einschlüsse, so filtrirt man bei den in Alkohol völlig löslichen Harzen die heisse Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht den Rückstand mit heissem Alkohol, trocknet ihn bei 100° und bringt sein Gewicht von dem der Probe in Abzug. Die in Alkohol schwer- oder unlöslichen Harze löst man in Terpentinöl, filtrirt und wägt den Rückstand nach der weiter unten beschriebenen Weise.

Schwierigkeiten ergeben sich bei der Ermittlung der Säurezahl nur dann, wenn die Lösung des Harzes dunkel gefärbt ist, wie bei Schellack und Storax; ganz unmöglich ist eine Titrirung bei Drachenblut.

b) Die Köttsdorfer'sche Zahl¹⁾ (d. i. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Aetzkali, welche von 1 g Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird). 1 g Harz wird 5 bis 15 Minuten mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Man verdünnt hierauf mit 100 ccm Alkohol, erhitzt nochmals zum Sieden und titirt den Alkaliüberschuss mit Salzsäure und Phenolphthalein zurück.

c) Die Jodzahl²⁾ (d. i. die in Procenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag). Man löst 1 g Harz in 50 ccm heissem Alkohol, lässt erkalten und versetzt mit 25 ccm Jodlösung. Tritt bald Entfärbung ein, so fügt man neuerdings Jodlösung zu, bis das Gemisch nach längerem Stehen deutlich rothbraun gefärbt bleibt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Jodüberschuss zurücktitirt. Zunächst wird so viel Jodkaliumlösung zugefügt, dass beim Verdünnen mit Wasser sich weder Jod noch Quecksilberjodid ausscheidet; einen allzugrossen Ueberschuss vermeidet man. Hat man mit der 5- bis 6fachen Menge Wasser verdünnt und hat sich nur das Harz in Flocken abgeschieden, so versetzt man mit Stärkekleister und titirt mit Natriumhyposulfit auf farblos. Die anfangs grüne oder schwärzliche Farbe der Lösung wird später violett und schlägt schliesslich durch einen blauen oder röthlichen Uebergangston in farblos um. War zu viel Jodkalium zugegen, so tritt an Stelle der blauen Reaction eine entschieden rothe Färbung auf, deren Uebergang in farblos weniger scharf ist. Das meist obenauf schwimmende, gelb bis braun

¹⁾ Bd. II, S. 454 dieses Werkes.

²⁾ Ebenda, S. 452.

gefärbte Harz beeinträchtigt im Allgemeinen nicht die Schärfe des Farbenwechsels; nur bei Drachenblut bleibt die Flüssigkeit ziegelroth, bei Gummigutt blassgrün.

Gleichzeitig mit der Titrirung der Probe ermittelt man den Gehalt der Jodlösung. Man erfährt hieraus die Menge Jod, welche zu Beginn der Arbeit in der zum Versuch verwendeten Menge derselben vorhanden war. Die Differenz beider Bestimmungen liefert, in Procenten ausgedrückt, die Jodzahl.

Sind die Harze in Weingeist oder Terpentinöl gelöst, so destillirt man durch Einleiten von Wasserdampf das Lösungsmittel völlig ab. Das zurückbleibende Harz, in derselben Weise untersucht, zeigt fast immer eine niedrigere Säurezahl und Köttstorfer'sche Zahl, weil ein Theil der Säure in's Destillat übergegangen ist. Die Jodzahlen sind zuweilen höher.

R. Williams (Chem. N. 58 S. 224), welcher vorstehende Arbeit anscheinend nicht kennt, bestimmte die Gesammtmenge des aufgenommenen Kalis durch halbstündiges Kochen der Probe mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses mit halbnormaler Salzsäure und Phenolphthaleïn. (Die Zahlen, mit 10 multiplicirt, entsprechen somit den Köttstorfer'schen Zahlen.) Zur Bestimmung der Säure wurde mit starkem Alkohol gekocht und mit halbnormaler Kalilauge titrirt. Der Gewichtsverlust beim Trocknen wurde durch Erwärmen auf 100° bestimmt. Die Hübl'sche Jodzahl wurde in bekannter Weise gefunden.

Wir lassen nun nachstehend die von v. Schmid und Erban (l. c.) aufgestellte Tabelle (I) und die von Williams (l. c.) bekannt gegebene Tabelle (II) folgen.

Tabelle I.

Harz	Säurezahl	Köttstorfer'sche Zahl	Jodzahl	
			mit Rückstand	ohne Rückstand
Kolophonium (inländ.)	146·5	168·2	—	116·8
Sandarac	141·4	174·4	—	66·8
Benzoë	136·3	164·7	—	57·4
Storax	130·6	205·6	64·7	58·6
Kopal von Angola, weiss, geschmolzen	93·6	118·8	44·9	41·6
Gummigutt	81·2	—	70·9	70·0
Venetianischer Terpentin	70·1	102·6	—	145·3
Schellack { braun	65·1	213·3	8·3	6·0
{ orange	60·0	211·6	—	0
Mastix	64·5	93·8	64·4	53·2
Dammar	33·0	47·1	63·6	64·1
Kopal von Angola, roth, geschmolzen	30·5	110·7	34·8	22·3
Elemi	22·3	25·1	—	85·1
Drachenblut	—	—	72·4	55·5
Kopal von Angola, roth	—	148·0	—	—

Harz	Säure- zahl	Kötts- torfer'- sche Zahl	Jodzahl	
			mit Rück- stand	ohne Rück- stand
Bernstein	—	145·0	—	—
Kopal von Angola, weiss	—	132·2	—	—
Kopal von Zanzibar	—	92·4	—	—
Bernstein, geschmolzen	0	38·2	4·8	3·3
Kopal von Zanzibar, geschmolzen	0	36·8	12·6	7·6
Asphalt	0	8·1	22·2	3·5

Tabelle II.

	Ges. Kali- aufnahme	Kali z. Neutral. d. freien Säure	Jod- aufnahme	Trocken- verlust
Bernstein	8·68	1·54	62·10	1·05
Anime, Zanzibar	7·36	1·82	135·25	0·48
Arab. Gummi	8·40	0·84	0·51	8·13
- -	5·67	0·28	0	11·32
- -	8·97	0·22	0	12·44
Asphalt, syrischer	2·37	0·89	54·08	2·24
Benzoë	14·84	9·80	76·45	4·66
Kopal, Manilla	18·41	13·16	137·79	0·79
- Borneo	17·67	14·14	138·04	2·24
- Singap.	19·41	12·88	123·31	2·41
- ger., Sierre Leone	12·90	8·40	138·04	0·91
- roh -	13·85	7·28	133·35	1·04
- - Accra	13·16	4·62	121·66	1·48
- weiss, Angola	13·30	5·74	129·66	0·57
- rein roth -	13·62	6·02	136·90	0·40
- unbek.	12·22	5·74	142·24	0·98
Dammar Batavia	3·64	2·24	117·67	0·33
- unbek.	3·11	2·66	142·24	0·85
- -	4·07	2·10	130·24	0·71
Drachenblut unbek.	15·34	1·12	98·42	9·34
Elemi -	2·86	1·57	175·39	3·50
Mastix -	7·34	5·04	158·62	0·97
- -	7·91	5·60	159·00	1·46
Kolophonium raffin.	18·74	17·92	115·31	0·13
- -	19·57	17·78	114·80	0·14
- ordinär	17·64	16·94	112·01	0·32
- -	19·01	16·66	113·28	0·34
Sandarac unbek.	15·54	15·40	—	1·88
- -	15·70	14·56	134·30	1·44
Senegal -	10·42	0·28	5·59	23·70
Schellack mittel	20·33	6·30	24·62	1·06
- Garnet	21·26	5·60	28·70	0·72
- f. Orange	20·64	6·44	17·52	1·23
- gut IIa.	21·07	4·76	20·40	0·88
- hell IIa.	21·14	5·60	19·81	1·01
- gering IIa.	19·41	5·74	19·05	1·41
Traganth unbek.	11·05	0·14	0	16·86
- -	11·98	0·14	1·16	13·52

Darnach ist Senegalgummi leichter von arabischem Gummi zu unterscheiden (vgl. auch S. 559). Für Dammar und Elemi ist besonders die Köttstorfer'sche Zahl wichtig.

Zum Nachweise von Fichtenharz empfiehlt Morawski¹⁾ die von Storch²⁾ für Harzöl angewendete Reaction³⁾: Löst man eine kleine Menge von Harz in Essigsäureanhydrid unter gelinder Erwärmung, kühlt ab und lässt dann vorsichtig am Rande des Probirgläschens einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure herabfliessen, so entstehen tief roth- bis blauviolette Färbungen, welche aber bald verschwinden, wobei die Farbe der Flüssigkeit eine braungelbe wird und letztere gleichzeitig eine deutliche Fluorescenz annimmt. Diese Reaction erfolgt auch bei sehr geringen Mengen von Harz und ist noch als schwach violettrothe Färbung erkennbar, wenn man 1 mg Harz in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst hat. Es ist dann aber nothwendig, die Reaction sehr vorsichtig anzustellen und nur einen kleinen Tropfen Schwefelsäure langsam vom Rande des Glases herabfliessen zu lassen und mit trockenem Proberöhrchen zu arbeiten.

Anhang.

a) Siegellack. Bekanntlich wird dasselbe aus Kolophonium und Schellack unter Zusatz färbender und gewichtsvermehrender Stoffe (siehe weiter unten), welche zugleich das zu rasche Abfliessen verhindern sollen, hergestellt. Die feineren Sorten Siegellack enthalten Schellack und Kolophonium in ziemlich gleichen Gewichtsverhältnissen (siehe unten die Analysen), bei den schlechteren Sorten überwiegt das Kolophonium oft sehr bedeutend.

Das Kolophonium sowohl wie der Schellack sind desto besser, je hellfarbiger sie sind. Im Handel findet sich blonder, brauner und schwarzer, sowie gebleichter, weisser Schellack. Letzterer gelangt in gezogenen, spiralförmig gedrehten Stangen zum Verkaufe. Nach Simon und Friderici⁴⁾ ist der beste weisse Schellack durch die ganze Masse weiss, der geringere im Bruche gelblich. Er verliert theilweise seine Löslichkeit im Weingeist, so dass er sich selbst gepulvert und in starkem Alkohol nur theilweise löst, ein Theil aber nur aufquillt und in der Lösung als weisse Flocken schwimmt.

Die Analyse des Siegellacks wird nach C. Mangold⁵⁾ folgendermaassen ausgeführt. 5 g der gepulverten Probe kocht man in einem 250 ccm-

1) Mitth. techn. Gew.-Mus. 1888, 13 und Bd. II, S. 473 dieses Werkes.

2) Ber. chem. Ind. Oesterr. 1887, 93 und Bd. II, S. 464 dieses Werkes.

3) Mitgetheilt in dem oben erwähnten Fischer'schen Referate (Z. angew. Ch. 1889, 37). Diese Reaction eignet sich auch sehr gut zur raschen Erkennung der Harzleimung von Papieren.

4) „Materialienkunde“, (Lahr) 1884, 251.

5) Z. angew. Ch. 1892, 75.

Kolben mit 150 ccm Weingeist auf dem Wasserbade aus, lässt erkalten, füllt bis zur Marke an, mischt, lässt vollständig absitzen, hebt 50 ccm mit der Pipette aus und bestimmt in bekannter Weise die Jodzahl (vgl. S. 1057 dieses Bandes und S. 452 des zweiten Bandes). Man kann im Mittel die Jodzahl des Kolophoniums zu 115, die des Schellacks zu 6 annehmen und aus der Jodzahl des Harzgemisches auf das Gewichtsverhältniss der beiden Harze einen Schluss ziehen (siehe die unten folgende Berechnung).

Der in Alkohol unlösliche Theil wird auf ein tarirtes Filter gebracht, bei 110° getrocknet und gewogen. Er enthält zumeist Kreide oder Magnesia, gebrannten Gyps, Zinkweiss, Barytweiss, auch Porzellanerde und Kieselguhr; als rothfärbende Bestandtheile bei den feineren Sorten Zinnober, bei geringeren Eisenoxyd oder Mennige und als schwarzfärbenden Bestandtheil Schwärze.

Der Gesamtharzgehalt ergibt sich aus der Differenz.

Mangold theilt folgendes Beispiel mit: 5 g der Probe 1 (siehe folg. Tabelle) hinterliessen 1,74 g Rückstand oder 34,8 Proc., somit enthält die Probe 3,26 g oder 65,2 Proc. Harz. 50 ccm der alkoholischen Lösung absorbirten 0,4309 g Jod, demnach 250 ccm 2,5145 g Jod, woraus sich die Jodzahl 66,1 berechnet. Bezeichnet i die gefundene, i' die Jodzahl des Kolophoniums, i'' die des Schellacks, ferner k den Gehalt an Kolophonium, s den Gehalt an Schellack, so ist:

$$i = \frac{k \cdot i'}{100} + \frac{s \cdot i''}{100}.$$

In unserem Beispiele ist $i = 66,1$; $i' = 115$ und $i'' = 6$ und $s = 100 - k$, somit

$$k = 100 \frac{i - i''}{i' - i''} = 55,1.$$

Das Harz besteht demnach aus 55,1 Th. Kolophonium und 44,9 Th. Schellack; somit das Siegellack aus 34,8 Proc. unlöslichem Rückstand, 35,9 Proc. Kolophonium und 29,3 Proc. Schellack.

Sorte	Jodzahl des Harzes	In Alkohol unlöslich	Im Harzantheil	
			Kolo- phonium	Schel- lack
Selbst bereitete Mischung aus gleichen Theilen Kolophonium und Schellack	59·5	—	49·1	50·9
1. Siegellack roth, bessere Sorte	66·1	34·8	55·1	44·9
2. - - schlechte - , Postlack	114·1	32·7	98·5	1·5
3. Siegellack schwarz, feine Sorte	50·5	16·6	41·0	59·0

b) Die Lacke (Firnisse)¹⁾ sind Lösungen von Harzen in Oelen oder Weingeist, welche bestimmten Gegenständen (Wagen, Blechwaaren, Holz-, Buchbinder-, Lederarbeiten u. dgl.) entweder einen dünnen schützenden Ueberzug oder eine glänzende Oberfläche verleihen sollen. Man unterscheidet zwischen Oel- oder fetten Lacken und Weingeistlacken. Erstere sind Lösungen von Harzen (Asphalt, Bernstein, Dammarharz, Kopal) in Leinöl²⁾ und Terpentinöl. Letztere sind Lösungen von Harzen (Schellack, Kopal, Mastix, Dammarharz, Gummigutt, Anime) in starkem, wenigstens 92proc. Weingeist.

Für Oellacke ist das Verhältniss der drei genannten Bestandtheile, je nachdem der Lack langsam oder schnell trocknend, fett oder mager werden soll, etwa 10 Th. Harz, 20—30 Th. Leinöl³⁾ und 25—30 Th. Terpentinöl.

Es ist zu beachten, dass einige Harze in sehr verschiedenen Sorten in den Handel kommen, so dass man beispielsweise mit Kopal (dessen Handelswerth von $\frac{1}{2}$ —9 M. pro 1 Kilo variiren kann) die billigsten wie auch die theuersten Lacke herstellen kann. Die beste Sorte Kopal kommt aus Zanzibar.

Nach Simon und Friderici (l. c.) ist der beste Oellack derjenige, welcher sich gut verstreichen lässt, den darunter befindlichen Farbenton nicht oder wenig verändert, nicht zu langsam trocknet, bei den Witterungseinflüssen und den vorkommenden Temperaturveränderungen am längsten hohen Glanz behält und keine Risse bekommt. Von wesentlichem Einflusse auf die Güte des Lacks ist das Alter desselben, die kürzeste Zeit für das ruhige Lagern des Lacks ist zwei Jahre.

Gute Weingeistlacke sollen festhaften, schnell trocknen, eine glänzende Oberfläche bilden, nicht sehr spröde sein und den Glanz lange behalten.

1) Vergl. Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr) 1884, 252.

2) Dieses bleibt bei Herstellung von Dammarlack ganz weg.

3) Dasselbe muss mindestens einige Jahre alt sein.

Die Bodenanalyse.

Von

Dr. Aug. Morgen.

I. Assistent an der agriculturchemischen Versuchs-Station zu Halle a. S.

I. Werth und Nutzen der Bodenanalyse.

Die exacte Methode der Bodenuntersuchung datirt seit Anfang der vierziger Jahre, wo Liebig in der ihm eigenen klaren und überzeugenden Weise es ausgesprochen hatte, dass die Pflanze ihre Nahrung aus der Atmosphäre und dem Boden entnehme und dass eine Vegetation nur dann auf einem Boden möglich sei, wenn dieser die Aschenbestandtheile der Pflanze enthalte. Es war leicht erklärlich, dass man sich zunächst einseitig auf die chemische Bodenanalyse warf und auf Grund der Liebig'schen Lehre aus dem gefundenen Gehalt eines Bodens an Pflanzennährstoffen dessen Fruchtbarkeit direct beurtheilen wollte.

Bald fand man indessen, dass man den Werth der chemischen Bodenanalyse überschätzt hatte und dass die Fruchtbarkeit eines Bodens nicht allein von seinem Gehalt an Pflanzennährstoffen, sondern noch von einer grossen Reihe anderer Factoren abhängt. In Folge dieser Erkenntniss entwickelte sich nun zunächst die mechanische und späterhin die physikalische Bodenanalyse.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass aber auch die eingehendste Untersuchung des Bodens nicht als directer Maassstab für die Fruchtbarkeit desselben verwerthet werden kann. Dagegen vermag die mit Sachkenntniss ausgeführte Bodenanalyse in Verbindung mit dem Vegetationsversuch und dem im grossen Maassstabe ausgeführten Feldversuch wichtige Aufschlüsse über den Zustand der Fruchtbarkeit des Bodens, sowie Fingerzeige für die zweckmässigste Anwendung der Düngemittel zu geben. In diesem Falle ist die Bodenanalyse ein ganz unentbehrliches Hilfsmittel.

Da die im Boden enthaltenen Pflanzennährstoffe sich in einem sehr verschiedenen Zustande der Löslichkeit befinden, so ist es einleuchtend,

dass das Resultat der Bodenanalyse in hohem Grade abhängig sein muss von der Art der Lösungsmittel, welche man in Anwendung bringt. Ein gleichmässiges Verfahren bei der Analyse des Bodens ist daher zur Erlangung allgemein vergleichbarer Resultate ein unbedingtes Erforderniss. Namentlich muss in folgenden Punkten absolute Uebereinstimmung der angewendeten Methoden stattfinden:

1. Die Art und Weise der Probenahme.
2. Die Vorbereitung der Bodenprobe zur Analyse.
3. Das Verfahren bei der mechanischen Analyse.
4. Die Methode der Bestimmung des Absorptionscoefficienten.
5. Die Herstellung der Auszüge, in denen die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile ausgeführt wird.

Es ist E. Wolff's grosses Verdienst, die Nothwendigkeit einheitlicher Methoden bei der Bodenuntersuchung hervorgehoben zu haben. Seinen im Jahre 1864 von der Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker zu Göttingen mit wenigen Modificationen acceptirten „Entwurf zur Bodenanalyse“¹⁾ hat er späterhin in seiner „Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe“²⁾ erweitert und vervollkommenet³⁾. Neuerdings hat Wolff eine Reform der Bodenanalyse angeregt. Auf seine Veranlassung ist Seitens des Verbands der Versuchstationen des Deutschen Reichs eine Commission zur Berathung dieser Frage zusammengetreten. Dieselbe hat in einer zu Bremen abgehaltenen Sitzung⁴⁾ Beschlüsse über die wichtigsten Punkte gefasst, welche bis auf

1) Landw. Vers.-Stat. Bd. VI, S. 141 und Z. anal. Ch. 3, 85.

2) 2. Aufl. Stuttgart 1867 und 3. Aufl. Berlin 1875.

3) Auch Knop und Grandeau haben beachtenswerthe Vorschläge zur Ausföhrung von Bodenanalysen gemacht. Ersterer hat hierbei den rein wissenschaftlichen Zweck im Auge. („Bonitirung der Ackererde.“ 2. Aufl. Leipzig 1872.) Letzterer giebt in seinem „Handbuch für agriculturchemische Analysen“ (Berlin 1879 und 1884) keine vollständige Bodenanalyse, sondern ein abgekürztes Verfahren, da er eine verhältnissmässig geringe Anzahl von Bestimmungen in allen Fällen für ausreichend hält. Inwieweit sein von Wolff in vielen wesentlichen Punkten abweichendes Verfahren den Vorzug verdient, muss dahingestellt bleiben. Die grössere Einfachheit des Grandeau'schen Verfahrens ist kein besonderer Vorzug, da auch das Verfahren Wolff's in jedem einzelnen Falle beliebig vereinfacht werden kann. Von grossem Werthe sind dagegen in dem Werke Grandeau's mehrere vorzügliche, vorher noch nicht bekannte Methoden zur Bestimmung einzelner Körper. Neuerdings hat auch Wahnschaffe eine Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung veröffentlicht. (Berlin, bei Paul Parey, 1887.)

4) Protokoll der dritten allgemeinen Versammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchs-Stationen im deutschen Reiche zu Bremen am 18. und 19. September 1890. Landw. Versuchs-Stationen Bd. 38, S. 281 ff.

Weiteres maassgebend für Bodenanalysen sein müssen. Wir werden uns im Nachfolgenden an diese Beschlüsse resp. an die älteren Vorschläge Wolff's halten.

II. Die Probenahme.

Dieselbe ist eine sehr wichtige Operation, auf welche grosse Sorgfalt verwendet werden muss. Im Allgemeinen verfährt man so, dass man ein Loch mit senkrechten Wänden und möglichst horizontaler Bodenfläche von 30—50 cm im Quadrat aussticht, dann von einer Seitenwand einen durchweg gleich dicken Abstich macht und diesen als Probe verwendet¹⁾. Die Tiefe, bis zu welcher man die Probe nimmt, richtet sich nach der Tiefe der Ackerkrume; man entnimmt die Probe durch die ganze Schicht der Ackerkrume. Als solche bezeichnet man diejenige Erdschicht, welche vom Pfluge durchbrochen wird und welche sich durch ihre physikalische Beschaffenheit — Farbe, Lockerheit, Humusgehalt — vom Untergrund gewöhnlich deutlich abzeichnet.

Handelt es sich darum, nur ein kleines, eng begrenztes Stück eines Feldes, welches sich vielleicht durch Unfruchtbarkeit oder auch durch besondere Fruchtbarkeit auszeichnet, zu untersuchen, so wird es genügen, eine Probe in der eben bezeichneten Weise zu nehmen. Soll die Untersuchung dagegen Aufschluss über die Beschaffenheit des ganzen Feldes geben, so nimmt man solche Proben (eine möglichst gleichmässige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung von einander gelegenen Stellen. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht, oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswerthes handelt, sorgfältig gemischt und von jeder Probe ein geeignetes Quantum (ca. 5 kg) zur Untersuchung verwendet.

Ist es angezeigt, auch den Untergrund einer Untersuchung zu untersuchen, so erweitert man das zur Entnahme der Ackerkrumeprobe hergestellte Loch, um in gleicher Weise auch die Probe aus dem Untergrund zu entnehmen. Es genügt, dieselbe ebenso tief zu entnehmen, wie die Tiefe der Ackerkrume ist.

Für die richtige Auslegung der Analysenresultate sind an Ort und Stelle bei der Probenahme gemachte Notizen über die äussere Beschaffenheit des Ackers u. s. w. von grossem Nutzen und oft ganz unentbehrlich. In den meisten Fällen genügen folgende Notizen:

1. Tiefe der Ackerkrume.

¹⁾ Sehr zweckmässig zur Probenahme ist auch ein löffelförmiger, eiserner Bohrer von etwa 8—10 cm Breite und entsprechender Länge. Man erhält mit demselben zwar nur eine kleine Probe, dafür ist aber die Ausführung der Probenahme so einfach und bequem, dass man an einer sehr grossen Anzahl Stellen Proben entnehmen kann und auf diese Weise eine gute Durchschnittsprobe erhält.

2. Beschaffenheit des Untergrundes, falls man von diesem keine Probe entnommen hat.
3. Art der Bestellung, Fruchtfolge, Art und Menge der Düngung.
4. Höhe der Ernteerträge in den voraufgegangenen Jahren.
5. Urtheile des praktischen Landwirthes über die Beschaffenheit des Bodens, seine Ertragsfähigkeit im Allgemeinen oder für einzelne Früchte.
6. Ob Drainage oder Berieselung vorhanden ist, resp. Beschaffenheit des Drain- oder Rieselwassers.
7. Beschaffenheit des Bodens nach anhaltender Dürre oder Regenzeit; ob derselbe schnell austrocknet, dabei sehr hart wird etc.
8. Ob der Boden sich leicht oder schwer bearbeiten lässt.

III. Die Vorbereitung der Probe.

Die dem Acker entnommene Probe wird im Trockenschrank bei 40 bis 50° so lange getrocknet, bis die Erde beim Reiben zwischen den Fingern sich nicht mehr zu Klümpchen zusammenballt, sondern sich leicht zerdrücken lässt. Alsdann lässt man die Erde mindestens 24 Stunden, in einer dünnen Schicht ausgebreitet, an der Luft liegen, damit sie soviel Feuchtigkeit wieder aufnimmt, als sie unter diesen Umständen vermag. In diesem lufttrockenen Zustande wird die Probe gewogen. Hierauf entfernt man aus derselben die grösseren Steine durch Aussammeln oder besser mittelst eines grobmaschigen Siebes, spült dieselben mit Wasser gut ab, trocknet und wägt sie, stellt ihre mineralogische Beschaffenheit fest und kann dieselben dann auch nach ihrer ungefähren Grösse (Faust-, Ei-, Wallnuss-, Haselnuss-, Erbsengrösse) sortiren und das Gewicht feststellen.

Die von den Steinen befreite lufttrockene Erde wird durch Zerdrücken mit den Händen oder in einer Reibschale, am besten mittelst eines hölzernen Pistills, zerkleinert und auf ein Blechsieb mit 3 mm weiten Löchern gebracht. Etwa auf dem Siebe zurückbleibende Knollen versucht man nochmals durch mässigen Druck zu zerkleinern und wiederholt dieses so lange, als noch etwas durch das Sieb hindurchgeht. Die schliesslich auf dem Siebe zurückbleibenden Steinchen oder Fasern werden mit Wasser ab gespült, getrocknet und gewogen. Das durch das Sieb Hindurchgegangene wird als Feinboden bezeichnet und dient zu allen weiteren Untersuchungen. Es wird in verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Sämmtliche Analysenresultate sind auf den bei 100° C. getrockneten Boden zu berechnen.

IV. Die mechanische oder Schlamm-Analyse.

Die Kenntniss des Gehaltes des Bodens an feinerdigen und gröberem (skelettartigen) Bestandtheilen¹⁾ ist aus folgendem Grunde sehr wichtig.

¹⁾ Der Ausdruck „skelettartige Bestandtheile“ wird von Knop, der den Bau des Bodens mit dem des Thierkörpers vergleicht, gebraucht.

Die Feinerde (Thon) ist zwar in chemischer Beziehung als die Trägerin der Fruchtbarkeit anzusprechen, da sie alle Pflanzennährstoffe in reichlicher und in einer den Pflanzenwurzeln zugänglichen Form enthält, dagegen ist sie von ungünstiger physikalischer Beschaffenheit, denn sie ist undurchlassend für Wasser und nach dem Eintrocknen auch undurchdringlich für Luft; auch besitzt sie ein sehr hohes Wasserfassungsvermögen und verändert durch Aufnahme und Abgabe von Wasser ihr Volumen sehr bedeutend. Alle diese für die Fruchtbarkeit eines Bodens ungünstigen Eigenschaften der Feinerde können vermindert oder vollkommen beseitigt werden durch Beimengung der gröberen, skelettartigen Theile.

Nach Wagner's Vorschlag sind für die mechanische Analyse folgende Siebe zu verwenden:

1. Das Florsieb No. 16 von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt, seitlich gemessen 0,09 mm, diagonal gemessen 0,11 mm.

2. Das Messingdrahtsieb No. 100 von Kahl in Hamburg, seitlich gemessen 0,14—0,17 mm, diagonal gemessen 0,22—0,24 mm.

3. Das Messingdrahtsieb No. 50 von Kahl in Hamburg, seitlich gemessen 0,35—0,39 mm, diagonal gemessen 0,45—0,50 mm.

4. Gebohrte Messingsiebe von 1, 2 und 3 mm weiten Oeffnungen.

Die Ausführung der mechanischen Bodenanalyse geschieht nach den Beschlüssen der Commission wie folgt:

500 g Boden werden in eine Porzellanschale gebracht, mit ca. 1 Liter Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren im Wasserbade stehen gelassen; nach ungefähr zwei Stunden bezw. wenn der Boden soweit durchweicht ist, dass er mit Hilfe eines Pinsels durch die Siebe gewaschen werden kann, wird die Sieboperation in der Weise vorgenommen, dass man zunächst das unter 3. aufgeführte Sieb No. 50 über eine Schale mit Wasser hält, den aufgeweichten Boden einschüttet, das Sieb dann einige Centimeter tief unter Wasser taucht und den Boden mittelst des Pinsels zerrührt. Nach beendeter Operation wird der Siebrückstand mit reinem Wasser abgespült und getrocknet. Das Siebproduct wird unter Aufrühren und schliesslichem Nachspülen mit Wasser in das Sieb No. 100 gebracht und wie oben behandelt, worauf das jetzt erhaltene Siebproduct portionsweise in das unter 1. aufgeführte Florsieb gebracht und vorsichtig durchgewaschen wird. Das Siebproduct wird bei 100° C. getrocknet und gewogen oder auch indirect durch Verlustrechnung bestimmt. Sämmtliche Siebrückstände werden bei 100° C. getrocknet und gewogen. Wird eine noch weitere Scheidung der gröberen Korngrößen für nöthig erachtet, so kann dies durch trocknes Absieben des in Sieb No. 50 verbleibenden Rückstandes mittelst gebohrter Siebe von 1, 2 und 3 mm Lochweite bewirkt werden.

Für die Siebproducte resp. Siebrückstände werden folgende einheitliche Bezeichnungen empfohlen:

Durch das 3 mm-Sieb wird der Boden zerlegt in Steine und Feinboden. Der letztere zerfällt in:

Steinkies = Product vom 3 mm-Sieb und Rückstand im 2 mm-Sieb.

Grobkies = Product vom 2 mm-Sieb und Rückstand im 1 mm-Sieb.

Feinkies = Product vom 1 mm-Sieb und Rückstand im Messingdrahtsieb No. 50.

Grobsand = Product vom Messingdrahtsieb No. 50 und Rückstand im Messingdrahtsieb No. 100.

Feinsand = Product vom Messingdrahtsieb No. 100 und Rückstand im Florsieb No. 16.

Staub = Product vom Florsieb No. 16.

Der Staub kann weiter zerlegt werden in „Staubsand“ und „Thon“¹⁾.

Zur Bestimmung des Thones wird von der Commission der von Wagner modificirte Kühn'sche Schlammcyliner zur Prüfung empfohlen. Der Cylinder hat eine Weite von 8 cm, eine Höhe von 30 cm und ist mit einem bis auf den Boden reichenden, verschiebbaren Ausflussrohr versehen, welches unten etwas aufgebogen ist. Geschlossen ist der Cylinder mit einer Metallkappe, durch welche ausser dem erwähnten Ausflussrohr noch ein rechtwinklig gebogenes Rohr hindurchgeht, welches dazu dient, durch Anblasen den Ausflussheber in Thätigkeit zu setzen.

Man bringt 50 g Staub in den Cylinder, füllt mit destillirtem Wasser auf, schüttelt gut durch und lässt 30 Minuten stehen. Hierauf wird der Deckel mit dem Ausflussrohr aufgesetzt, das Wasser durch Anblasen in die Heberöhre gehoben und abgezogen. Diese Operation wird in gleicher Weise so oft wiederholt, bis das über dem Bodensatz stehende Wasser nach dem Durchschütteln fast klar ist. Der schliesslich vorhandene Bodensatz — Staubsand — wird in derselben Weise wie der Rückstand der oben beschriebenen verschiedenen Siebe bei 100° C. getrocknet und gewogen²⁾.

Durch die mechanische Analyse zerlegt man selbstverständlich den Boden immer nur in Gruppen, welche wohl aus ihrer Grösse oder ihrem hydraulischen Werthe nach gleichartigen Bestandtheilen bestehen, nicht aber in Gruppen, welche qualitativ, also ihrer Natur nach gleichartige Be-

¹⁾ Zur Zerlegung des „Staubs“ sind zahlreiche Schlammapparate in Vorschlag gebracht. Die gebräuchlichsten sind die Apparate von Schöne, Julius Kühn, Knop und Wolff; dieselben sind in der zweiten Auflage dieses Werkes eingehender besprochen.

²⁾ Der Apparat wird von der Firma Ehrhardt und Metzger in Darmstadt geliefert.

standtheile enthalten. Hauptsächlich handelt es sich hier um eine Trennung der feinsten Bodentheilchen in Kalk, Thon und Sand. Ein Verfahren zu einer solchen Trennung hat Schlösing¹⁾ ausgearbeitet. Wir können hier nur auf dasselbe aufmerksam machen.

V. Die physikalische Analyse.

Eine physikalische Bodenuntersuchung wird nur selten vom analytischen Chemiker verlangt werden. Es hat dies seinen doppelten Grund. Wir besitzen zwar jetzt für viele physikalische Prüfungen des Bodens an und für sich gute Methoden, deren Werth aber sehr dadurch verliert, dass es ganz unmöglich ist, die Bodenarten zur Untersuchung im Laboratorium in derselben Art der Zusammenlagerung zu verwenden, welche sie in der Natur zeigen. Es kann deshalb die Untersuchung niemals ein wahres, oft nicht einmal ein vergleichendes Bild von der physikalischen Beschaffenheit des Bodens geben, wie dieses z. B. bei der Bestimmung der Wassercapacität und des Volumengewichtes ganz besonders der Fall ist.

Andererseits aber besitzt der praktische Landwirth gerade für die Beurtheilung der physikalischen Eigenschaften des Bodens viel mehr Anhaltspunkte als für die Beurtheilung der chemischen Zusammensetzung desselben. Jeder Landwirth kennt seinen Boden in dieser Hinsicht ziemlich genau. Er weiss, ob der Boden kalt oder warm, ob er nass oder trocken, ob er durchlassend, ob er leicht oder schwer ist und ob er leicht oder schwer sich bearbeiten lässt. Dieses Alles giebt ihm oft besseren Aufschluss über die physikalische Beschaffenheit seiner Felder, als die eingehendste Untersuchung im Laboratorium es zu thun im Stande ist.

Von allen physikalischen Eigenschaften dürfte nur die Bestimmung der Absorption auch für den Landwirth von Werth sein, weil zur Beurtheilung der Absorptionsfähigkeit die praktische Erfahrung nicht ausreicht und weil nach Knop's Ansicht gerade die Absorption als beste Bonitierungsmethode anzuerkennen ist.

Die Bestimmung des Absorptionscoëfficienten. Unter Absorption versteht man bekanntlich die Eigenschaft der Ackererde, aus Lösungen von Pflanzennährstoffen die letzteren in der Weise aufzunehmen und zu binden, dass dieselben der Erde durch Wasser nicht wieder entzogen werden können. Die Absorption ist für die Fruchtbarkeit von höchster Wichtigkeit, denn sie ist es, welche durch temporäre Unlöslichmachung der

¹⁾ C. r. 1874, Bd. 78, No. 18, S. 1276. Vergl. auch Biedermann's Centralbl. 1874, Bd. 6, S. 83. Ausführlich ist diese Methode auch besprochen in Grandeau's Handbuch der agriculturchemischen Analyse, Berlin 1879, 47.

Pflanzennährstoffe diese vor dem Auswaschen schützt und damit erst eine rationelle Fruchtfolge und Düngung möglich macht.

Der Boden verhält sich jedoch den verschiedenen Pflanzennährstoffen gegenüber in Bezug auf die Absorption sehr verschieden. Von den Basen wird das Kalium und Ammonium in bedeutendem Maasse absorbiert, für Natrium ist die Absorption schon weit geringer, noch mehr ist dieses beim Magnesium der Fall, und das Calcium wird nur von an gewissen Humusstoffen reichen Böden absorbiert. Von den Säuren wird ausser Kieselsäure, deren Absorption jedoch eine sehr wechselnde ist und die als Pflanzennährstoff auch weniger in Betracht kommt, nur die Phosphorsäure absorbiert. Will man daher das Absorptionsvermögen eines Bodens feststellen, so genügt es, da auch das Natrium als Pflanzennährstoff von keiner Bedeutung ist, dasselbe gegen die Lösungen von Kalium, Ammonium und Phosphorsäure zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten lässt man den Boden mit einer Lösung des betreffenden Nährstoffes von bekannter Concentration einige Zeit in Berührung. Hierauf stellt man abermals die Stärke der angewendeten Nährstofflösung fest und erfährt so aus der Differenz diejenige Menge, welche der Boden absorbierte und, indem man diese auf 100 Th. Boden berechnet, den Absorptionscoefficienten.

Nach der allgemein üblichen Methode wird der Boden mit der Salzlösung in einem Kölbchen digerirt. Da die Absorptionsgrösse abhängig ist von dem Verhältniss zwischen der Menge des Bodens und derjenigen der Salzlösung, ferner von der Concentration der letzteren und von der Temperatur, so ist es, um vergleichbare Resultate zu erhalten, unbedingt nothwendig, nach einem genau vereinbarten Verfahren zu arbeiten.

Man verfährt desshalb nach E. Wolff in folgender Weise. 125 g des lufttrockenen Bodens werden mit je 500 ccm einer Lösung von Chlorkalium, Chlorammonium und gewöhnlichem Natriumphosphat, welche in 1 Liter $\frac{1}{10}$ Molekül des betreffenden Salzes in Grammen enthält, 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen. Alsdann filtrirt man durch ein trocknes Filter auf einem mit einer Glasplatte bedeckten Trichter und ermittelt in aliquoten Theilen der filtrirten Flüssigkeiten, deren Volumen oder Gewicht man festgestellt hat, den Gehalt an Kali, Ammonium und Phosphorsäure. Von grossem wissenschaftlichen, aber nur geringem praktischen Interesse ist es, in dieser Flüssigkeit auch den Gehalt an den aus dem Boden gelösten Stoffen festzustellen.

Will man das Verhalten des Bodens gegen eine vollständige Nährstofflösung feststellen, so bereitet man sich eine solche, indem man Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und saures Kaliumphosphat ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$), von jedem Salz $\frac{1}{50}$ Molekül pro Liter auflöst, 500 ccm dieser Lösung mit 125 g Boden 24 Stunden unter Umschütteln behandelt, alsdann 300—400 ccm

abfiltrirt und hierin die Mengen der sämmtlichen Bestandtheile oder doch jedenfalls die Menge Kalium, Calcium und Phosphorsäure bestimmt.

Man führt die Absorptionsbestimmungen am zweckmässigsten bei einer Temperatur der Lösungen von 17° aus.

Für die Zwecke der Bonitirung genügt es nach Knop¹⁾, das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Ammoniak zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden 50 g der durch ein Sieb mit Maschen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ mm hindurchgegangenen Erde mit 5 g Kreidepulver gemischt. Dieser Zusatz von Kreide ist besonders bei kalkarmen Böden nothwendig und hat den Zweck, die bei der Absorption des Ammoniaks aus dem Chlorammonium frei werdende Salzsäure zu binden. Die Mischung von Boden und Kreide wird alsdann mit 100 ccm einer Salmiaklösung unter öfterem Umschütteln 48 Stunden in Berührung gelassen.

Die Salmiaklösung wird so bereitet, dass sie in 208 ccm 1 g Salmiak = 0,2616 g Stickstoff enthält, welche bei der Zersetzung in Knop's Azotometer genau den Raum von 208 ccm (bei 0° und 760 mm Barometerdruck) einnehmen, so dass also 1 ccm der Lösung auch 1 ccm Stickstoffgas entspricht. Nach der Digestion mit dieser Lösung wird durch ein trockenes Filter filtrirt und in 20 oder 40 ccm des Filtrates der Stickstoff mittelst des Knop'schen Azotometers (S. 68) bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Menge Stickstoff, welche aus 100 ccm der Lösung durch 50 g Erde absorbtirt wurde und daraus die Menge, welche 100 g Erde absorbiren. Die Zahl, welche diese Menge Stickstoff in Cubikcentimeter ausdrückt, wird als die Absorptionsgrösse bezeichnet und dient als Maassstab für das Absorptionsvermögen verschiedener Erden.

VI. Die chemische Analyse.

Im Grossen und Ganzen haben sich die Agriculturchemiker dahin geeinigt, bei vollständigen Bodenanalysen nach Wolff's Vorschlag die folgenden Lösungsmittel anzuwenden:

1. Kaltes destillirtes Wasser, bis zu $\frac{1}{4}$ mit reiner Kohlensäure gesättigt.
2. Salzsäure von 25 Proc. HCl in der Kälte oder Salzsäure von 10 Proc. HCl bei 100° C.
3. Kochende conc. Salzsäure von 1,15 spec. Gewicht (entsprechend etwa 30 Proc. HCl).
4. Heisse conc. Schwefelsäure.
5. Fluorwasserstoffsäure.

Für alle Bodenanalysen aber, welche zur Lösung praktischer Fragen dienen und welche hier also allein in Betracht kommen, kann das Ver-

¹⁾ Landw. Vers.-Stat. **17**, 85. Vergl. auch Z. anal. Ch. **13**, 101, ferner: Knop, Bonitirung etc., S. 49.

fahren wesentlich vereinfacht werden, und man ist übereingekommen, in solchen Fällen allein die kalte 25 proc. oder die warme 10 proc. Salzsäure als Lösungsmittel zu verwenden. Man geht hierbei von der Annahme aus, dass durch diese Lösungsmittel alle noch zur Ernährung der Pflanze dienenden Stoffe gelöst werden. Nur in seltenen Fällen wird es von Interesse sein, auch noch den Auszug mit heisser conc. Salzsäure näher zu untersuchen¹⁾.

Zu allen Bestimmungen bei der chemischen Analyse wird der lufttrockene Feinboden verwendet. Ein vorheriges Glühen der Erde zur Entfernung der organischen Substanz ist unzulässig, da hierdurch die Löslichkeit vieler Stoffe verändert wird.

A. Bereitung und Untersuchung der Lösung in kalter 25 proc. oder warmer 10 proc. Salzsäure.

a) Auszug mit kalter 25 proc. Salzsäure.

1 Gewichtstheil des lufttrockenen Feinbodens wird mit 2 Volumtheilen 25 proc. reiner²⁾ Salzsäure übergossen und in einer verschliessbaren Flasche unter häufigem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei müssen jedoch die im Boden enthaltenen Carbonate berücksichtigt werden, d. h. man muss eine um so stärkere Salzsäure verwenden, je reicher der Boden an Carbonaten ist, so dass nach Sättigung der Carbonate auf 1 Gewichtstheil des lufttrockenen Bodens stets 2 Volumtheile 25 proc. Salzsäure einwirken.

Zur vollständigen Untersuchung der Lösung empfiehlt es sich, 750 g Feinboden mit 1500 ccm Salzsäure zu behandeln. Nach beendeter Einwirkung decantirt man 1000 ccm = 500 g Boden ab, verdampft im Wasserbade unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern Salpetersäure — zur Oxydation des Eisenoxyduls und zur Zerstörung der organischen Substanz — zur Trockne, scheidet die Kieselsäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure und Trocknen bei 100—105° C. in bekannter Weise ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, füllt mit der abgeschiedenen Kieselsäure zu 1000 ccm auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in dem Filtrat in drei Portionen 1. Eisenoxyd, Thonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, 2. Schwefelsäure und Alkalien, 3. Phosphorsäure³⁾.

¹⁾ Grandeau empfiehlt in seinem Handbuch f. agriculturchemische Analysen, den Boden statt mit Salzsäure mit heisser conc. oder wenig verdünnter Salpetersäure auszuziehen.

²⁾ Die Salzsäure muss frei von Arsen sein, da die Anwesenheit von Arsen die Bestimmung der Phosphorsäure unrichtig ausfallen lassen würde.

³⁾ Die Bestimmung der Kieselsäure wird selten von Interesse sein. Will man sie ausführen, so muss die ursprüngliche Bodenlösung klar filtrirt werden.

1. Bestimmung von Eisenoxyd, Thonerde (Mangan), Kalk und Magnesia. Dieselbe wird nach bekannten Methoden ausgeführt. Man verwendet 100 ccm (= 50 g Feinboden) der obigen Lösung und verdünnt dieselben mit etwas Wasser. Die Bestimmung des Mangans ist nur von geringer Wichtigkeit. Wendet man zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde vom Kalk die Acetatmethode (S. 831) an, so wird es in der Mehrzahl der Fälle genügen, den aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden getrockneten Niederschlag (bei sehr genauen Analysen nach vorheriger Abscheidung geringer Mengen Kieselsäure durch Wiederauflösen in Salzsäure) zu glühen und vom erhaltenen Gesamtgewicht das Gewicht der sub 3 bestimmten Phosphorsäure abzuziehen. Eine etwaige Trennung von Eisenoxyd und Thonerde erfolgt nach bekannten Methoden.

2. Bestimmung der Schwefelsäure und Alkalien. Man verwendet 200 oder 300 ccm der ursprünglichen Lösung, entsprechend 100, resp. 150 g Feinboden. Die wichtigste von diesen Bestimmungen ist die des Kalis.

Man verdünnt mit etwas Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbariumlösung, die man (zur rascheren Abscheidung des Niederschlages) ebenfalls zum Sieden erhitzt hat. Das Filtrat behandelt man zur Bestimmung der Alkalien nach Abschnitt „Wasser“. Oder man fällt statt mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak mit reiner Kalkmilch in nicht zu grossem Ueberschuss, kocht und filtrirt. Im Filtrat fällt man den Kalk mit oxalsaurem Ammon, glüht gelinde den Trockenrückstand des neuen Filtrates, nimmt mit heissem Wasser auf, filtrirt, macht mit Salzsäure sauer und dampft die Chloralkalien in einer Platinschale ein. Die Bestimmung des Kalis geschieht nach S. 498.

Will man nur das Kali (nicht auch das Natron) bestimmen, so fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbarium und verfährt mit dem Filtrate nach einer der beiden soeben angegebenen Methoden, nur dass man die zuletzt erhaltene Lösung der Chloralkalien nicht für sich, sondern unter Zusatz von Platinchlorid bis fast zur Trockene eindampft.

Kommt es bei der Bestimmung des Kalis nicht auf grösste Genauigkeit an, so verfährt man zweckmässig wie folgt: 1. 200 oder 250 ccm der ursprünglichen salzsauren (von der Kieselsäure befreiten) Lösung werden in einen 500 ccm-Kolben gegossen und zum Sieden erhitzt. Durch Chlorbarium wird die Schwefelsäure ausgefällt, nach dem Erkalten zu 500 ccm aufgefüllt und durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt. 300—400 ccm des Filtrates werden in dem 500 ccm-Kolben mit überschüssiger Kalkmilch ge-

Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt, ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt und zu 1000 ccm aufgefüllt. Natürlich kann die Bestimmung der Kieselsäure auch in einer besonderen, kleineren Portion der Bodenlösung ausgeführt werden.

kocht. Nach dem Erkalten füllt man auf, filtrirt und fällt vom Filtrate abermals 300—400 ccm im 500 ccm-Kolben in der Wärme mit oxalsaurem Ammon aus. 300—400 ccm des nunmehr erhaltenen Filtrates werden zur Trockne verdampft, gelinde geglüht und mit wenig Wasser aufgenommen. Man filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und dampft mit Platinchlorid ein. Oder 2. 250 ccm der salzsauren, von Si O_2 befreiten Lösung werden in einem 500 ccm-Kolben zum Sieden erhitzt, mit festem Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, aufgeköcht, abgekühlt, zu 500 ccm aufgefüllt, durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat bringt man 300 ccm in den 500 ccm-Kolben, macht mit Salzsäure sauer, erhitzt zum Sieden und fügt verdünnte Schwefelsäure vorsichtig so lange hinzu, bis das Barium eben ausgefällt ist. Eine Spur Schwefelsäure im Ueberschuss ist ohne Nachtheil, ein etwa zugefügter grösserer Ueberschuss muss jedoch mit Chlorbarium beseitigt werden. Bei einiger Uebung ist der Punkt, wo das Barium durch Schwefelsäure gerade ausgefällt ist, leicht zu treffen, so dass man nur Spuren von Barium oder Schwefelsäure in Lösung behält. Nach dem Erkalten wird zu 500 ccm aufgefüllt, durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt, vom Filtrat 300—400 ccm zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, Unlösliches durch ein kleines Filter abfiltrirt, ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser mit Platinchlorid eingedampft. Diese vereinfachten Methoden liefern brauchbare, wenn auch nicht absolut genaue Resultate, da bei dem öfter wiederholten Auffüllen durch das Volumen der Niederschläge Fehler entstehen.

3. Bestimmung der Phosphorsäure. 100—200 ccm der ursprünglichen, von der Kieselsäure befreiten Lösung verdampft man im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, digerirt einige Zeit damit, nimmt mit heissem Wasser auf, filtrirt von etwa noch ausgeschiedener Kieselsäure ab, fällt das Filtrat mit Molybdänlösung, erhitzt über freier Flamme bis zum Sieden, lässt erkalten und filtrirt¹⁾. Im Uebrigen verfährt man nach S. 574.

Noch einfacher und bei Einhaltung der Vorschriften mit derselben Genauigkeit wie nach der Molybdänmethode kann die Phosphorsäure auch nach der Citratmethode bestimmt werden. Man dampft 100—250 ccm der von Kieselsäure befreiten oder auch der ursprünglichen salzsauren Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, fügt 50 ccm concentrirte Schwe-

¹⁾ Beim Fällen muss die Magnesiamixtur tropfenweise zugesetzt werden, alsdann fügt man 25 ccm verdünntes Ammoniak hinzu und filtrirt nach 2 Stunden ab. Ein Zusatz von mehr Ammoniak und ebenso ein längeres Stehen als 2 Stunden lässt nach den analytischen Ergebnissen neuerer Versuche die Bestimmung der Phosphorsäure zu hoch ausfallen.

felsäure hinzu, erhitzt 30 Minuten auf dem Sandbade bis nahe zum Sieden¹⁾, füllt nach dem Erkalten zu 500 ccm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter und bestimmt in 100 ccm des klaren Filtrats die Phosphorsäure nach der Citratmethode, wie S. 576 angegeben

b) Auszug mit warmer 10 proc. Salzsäure.

Man lässt auf 1 Gewichtstheil des lufttrocknen Bodens 2 Volumtheile 10 proc. Salzsäure — unter Berücksichtigung der im Boden enthaltenen Carbonate — unter häufigem Umschütteln 3 Stunden lang auf dem Wasserbade einwirken.

Da das Abfiltriren und Auswaschen des Ungelösten sehr zeitraubend ist, verfährt man zweckmässig so, dass man das Gewicht des Kolbens mit Inhalt vor dem Erwärmen feststellt und nach beendeter Einwirkung und erfolgter Abkühlung durch Zufügen von Wasser das Anfangsgewicht wieder herstellt. In einem aliquoten Theil der Lösung wird die Kieselsäure abgeschieden und die von Kieselsäure befreite Lösung wie bei a) untersucht.

B. Lösung mittelst heisser conc. Salzsäure.

150 g Feinboden werden mit 300 ccm conc. Salzsäure von 1,15 spec. Gewicht unter häufigem Umschütteln bis zum Sieden erhitzt und genau eine Stunde lang in mässigem Kochen erhalten. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, lässt absitzen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den Rückstand noch dreimal mit Wasser aus, filtrirt jedesmal die Flüssigkeit ab, bringt dann den Rückstand auch auf dasselbe Filter und wäscht ihn mit heissem Wasser vollständig aus. Mitunter filtrirt die salzsaure Lösung schlecht. Man beugt diesem Uebelstand vor, indem man gleich Anfangs der Salzsäure einige Tropfen Salpetersäure zusetzt. Das Filtrat wird unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird auf 1 Liter gebracht und die Lösung auf dieselbe Weise wie der salzsaure Auszug A untersucht.

Die Untersuchung des in heisser Salzsäure unlöslichen Rückstandes durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure kommt nur bei eingehenden Bodenanalysen zur Ausführung; wir verweisen daher auf die Specialwerke über Bodenanalyse, sowie auf die vorige Auflage dieses Werkes, wo auch diese Aufschliessungsverfahren beschrieben sind.

¹⁾ Durch das Erhitzen mit Schwefelsäure geht der grösste Theil der Thonerde in einen unlöslichen Zustand über. Die Ausscheidung der Hauptmenge Thonerde und Kalk, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure erfolgt, ist Hauptbedingung zur Erlangung richtiger Resultate nach der Citratmethode.

C. Bereitung des Auszuges mit kohlenensäurehaltigem Wasser.

Man sättigt 500 ccm destillirtes Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen mit Kohlensäure, fügt 1500 ccm destillirtes Wasser hinzu und verwendet dieses zu $\frac{1}{4}$ mit Kohlensäure gesättigte Wasser zur Bereitung des Bodenauszugs.

Man übergiesst zu diesem Zweck 500 g des lufttrocknen Feinbodens in einer gut verschliessbaren Flasche mit soviel des kohlenensäurehaltigen Wassers, dass inclusive der in dem Boden enthaltenen, bei 100° flüchtigen Feuchtigkeit die Gesamtmenge des Wassers 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man die Mischung 3 Tage stehen, lässt dann absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab und filtrirt davon durch ein doppeltes Filter im bedeckten Trichter 1000 ccm (= 250 g Feinboden) ab. Das Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 125° getrocknet und gewogen. Man erfährt so die Gesamtmenge der in Lösung gegangenen Substanzen. Um auch die Menge der gelösten Mineralstoffe kennen zu lernen, glüht man den Rückstand gelinde unter wiederholter Behandlung mit kohlen-säurem Ammoniak und wägt. Dieser Glührückstand kann auch dazu dienen, die Menge einzelner Bestandtheile zu ermitteln. Zu diesem Zweck muss man jedoch eine grössere Menge Erde in Arbeit nehmen (1500 g Feinboden mit 6000 ccm kohlen-säurehaltigem Wasser), da die Menge der gelösten Bestandtheile nur eine geringe ist.

D. Bestimmung einzelner Bestandtheile im Boden.

1. Hygroskopisches Wasser. 5—10 g lufttrockenen Feinbodens werden im Luftbade bei 100—105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

2. Gesamt-Glühverlust. Die bei 100° getrocknete Probe wird bei gelinder Glühhitze geglüht. Darauf behandelt man mit kohlen-säurem Ammon, glüht wieder gelinde und wiederholt dies so lange, bis das Gewicht sich nicht mehr verändert. Bringt man von dem so ermittelten Glühverlust die vorhandene Menge organischer Substanz (s. weiter unten) in Abzug, so ergibt die Differenz die Menge des chemisch gebundenen Wassers, jedoch oft nur annähernd, indem die Gegenwart grosser Mengen Eisenoxydul, oder von Ammoniak- oder salpetersauren Salzen selbstverständlich Fehlerquellen bildet.

Nach dem Beschluss der Commission soll der Glühverlust in der Weise bestimmt werden, dass der bei 140° C. getrocknete Boden geglüht, mit kohlen-säurem Ammon befeuchtet und wieder schwach geglüht wird. Da das gebundene Wasser bei 140° C. fortgeht, giebt der Glühverlust hier die organische Substanz an. Bei Moorboden und stark humosem Boden ist dies Verfahren jedoch nicht zulässig, da schon bei 120° C. energische Zersetzungen der Humusstoffe eintreten.

3. Kohlensäure. Dieselbe bestimmt man nach einer der vielen Methoden, welche zu diesem Zwecke im Gebrauch sind. Am besten verfährt man wie folgt:

5 g lufttrockner Feinboden werden in ein Kölbchen von 100—150 ccm Inhalt gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. Durch die eine Durchbohrung führt eine Glasröhre bis nahe auf den Boden des Kölbchens, während das andere Ende der Röhre durch einen mittelst Quetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauch mit einem Trichter verbunden ist. In der anderen Durchbohrung steckt ein zwei kleine Kugeln enthaltendes Rohr und hieran schliesst sich ein Chlorcalciumrohr nebst Liebig'schem Kaliapparat und Kaliröhrchen. Zur Zersetzung wendet man Salzsäure an¹⁾. Will man die Kohlensäure maassanalytisch bestimmen, so ersetzt man den Kaliapparat durch ein Pettenkofer'sches Rohr, in welches man ein abgemessenes Volumen Barytwasser von bekanntem Gehalt gebracht hat, und bestimmt den nicht mit Kohlensäure gesättigten Theil durch Zurücktitriren mit Oxalsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. Im Uebrigen leitet man die Zersetzung mit Salzsäure in bekannter Weise. Es empfiehlt sich, in den vorderen Theil des Chlorcalciumapparates etwas Blattsilber oder vor das Chlorcalciumrohr noch ein U-Rohr, welches mit Bimssteinstücken gefüllt ist, die mit Kupfersulfatlösung getränkt und dann geglüht sind, einzuschalten, um ein Entweichen von Salzsäure sicher zu vermeiden.

4. Kohlenstoff in organischer Verbindung.

Nach dem Beschluss der Commission ist das Verfahren von Loges²⁾ anzuwenden. Die Ausführung ist folgende³⁾:

5 g der zu untersuchenden Erde werden in einem Hoffmeister'schen Schälchen zur Austreibung der Kohlensäure mit verdünnter Phosphorsäure versetzt (bei Sandböden darf kein grosser Ueberschuss an Phosphorsäure angewandt werden, weil dann die Masse nicht trocken wird) und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Schälchen sammt Inhalt wird zerrieben, mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und in eine an beiden Seiten offene, 60 cm lange Verbrennungsröhre gebracht, welche im vorderen Theil zwischen Asbestpfropfen eine 20 cm lange Schicht körnigen Kupferoxyds enthält. Die Verbrennungsröhre wird hinten mit 2 Waschflaschen verbunden, von denen die erste Kalilauge, die andere Barytwasser enthält,

¹⁾ Bei sehr humosen Bodenarten kann eine Zersetzung der Humussubstanz durch die Salzsäure eintreten und durch die Zersetzungsproducte die Kohlensäurebestimmung unter Umständen ungünstig beeinflusst werden. In diesem Falle empfiehlt es sich, statt der Salzsäure Phosphorsäure zur Zersetzung der Carbonate zu verwenden.

²⁾ Landw. Vers.-Stat. Bd. 28, S. 229.

³⁾ Nach Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 675.

vorn aber zunächst mit einem im oberen Theile mit Watte gefüllten Trockencylinder, dann mit einem zur Aufnahme von Barytwasser bestimmten Absorptionsrohre, weiter mit einer Barytwasser enthaltenden Waschflasche und endlich mit einem Aspirator. Der die Watte enthaltende Trockencylinder hat den Zweck, zugleich mit dem Wasser etwaige Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zurückzuhalten, und kann auch durch eine Kupferspirale im vorderen Theile des Rohres ersetzt werden. Die zwischen Absorptionsrohr und Aspirator eingeschaltete, Barytwasser enthaltende Flasche lässt erkennen, ob alle Kohlensäure — wie dies bei gelingenden Versuchen vorausgesetzt werden muss — im Absorptionsrohre zurückgehalten wird.

Man beginnt mit dem Erhitzen des körnigen Kupferoxyds zur hellen Rothglut, während man Luft durch den Apparat saugt, bringt dann 100 oder 150 ccm mit Hilfe von Oxalsäurelösung (10 g im Liter enthaltend), titrirtes Barytwasser in die Absorptionsrohre, erhitzt die Verbrennungsröhre langsam, von vorn nach hinten fortschreitend, während man einen ziemlich raschen, durch eine Mariotte'sche Flasche constant erhaltenen Luftstrom durchsaugt, bestimmt schliesslich in 25 oder 50 ccm des klar abgesetzten Barytwassers mit Oxalsäure unter Anwendung von rosolsaurem Kali als Indicator das noch vorhandene Barythydrat, erfährt so den durch Kohlensäure gefällten Baryt und somit Kohlensäure und Kohlenstoff¹⁾.

Warington und Peake²⁾ schlagen folgendes Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs vor. 10 g Boden werden zunächst zur Entfernung der Kohlensäure der Carbonate mit einer conc. Lösung von schwefliger Säure gelinde erwärmt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in ein Verbrennungsrohr geschoben, dessen vorderer Theil mit Kupferoxyd gefüllt ist, und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die vielfach in Vorschlag gebrachten Methoden der Oxydation auf nassem Wege mittelst Chromsäure oder Schwefelsäure und Permanganat liefern durchweg zu niedrige Zahlen (nach Versuchen von Loges 64 bis 96 Proc., nach Warington und Peake Chromsäure 72—83, Permanganat 89—95 Proc. des Gesamtkohlenstoffs). Diese Methoden sind daher bei Bodenanalysen nicht anwendbar.

Aus dem ermittelten Kohlenstoffgehalt kann man die Menge der wasserfreien und stickstofffreien Humussubstanz durch Rechnung finden, wobei man die Angabe E. Wolff's, nach welcher diese Substanz 58 Proc.

¹⁾ Natürlich kann man auch die Kohlensäure durch Wägung bestimmen, indem man statt des Rohres mit Barytwasser einen Liebig'schen Kaliapparat vorlegt.

²⁾ Warington u. Peake, Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Rothamstedt. Vergl. auch Hoffmann, Jahresber. Bd. 23, S. 392, und Ber. 13, 2096.

Kohlenstoff enthält, zu Grunde legt. Man findet demnach den Gehalt an Humussubstanz, indem man die erhaltene Menge Kohlenstoff mit 1,724 oder die gefundene Menge Kohlensäure mit 0,471 multiplicirt.

Um über die Beschaffenheit der organischen Substanz des Bodens einigen Aufschluss zu erhalten, kann man noch folgende Prüfungen anstellen:

- a) Man beobachtet die Reaction des Bodens, indem man denselben in mässig feuchtem Zustande auf empfindliches Lackmuspapier legt. Reagirt der Boden bleibend sauer (eine vorübergehende, beim Trocknen des Papiers verschwindende Röthung rührt selbstverständlich von der Kohlensäure her), so kann man die Menge der freien Säure annähernd bestimmen, indem man 50 g Boden mit Wasser kocht und diese Mischung mit verdünntem Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt.
- b) Man beobachtet die Farbe zweier filtrirten Bodenlösungen, von denen die eine durch Auskochen von 5 g Boden mit 200 ccm Wasser, die andere mit 200 ccm 5procentiger Kalilauge bereitet ist.
- c) Man ermittelt nach Knop¹⁾ das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Kalk, welches fast ausschliesslich den Humusstoffen zuzuschreiben ist, und daher sowohl auf die Menge als auch auf gewisse Eigenschaften derselben Schlüsse zu ziehen gestattet.

Man bestimmt das Absorptionsvermögen, indem man 100 g Boden mit 200 ccm einer ammoniakalischen Calciumnitratlösung, welche in 200 ccm 1 g Ca O und eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak enthält, 24 Stunden unter Umschütteln in Berührung lässt, filtrirt und in einem Theile des Filtrates den Kalk bestimmt.

- d) Man bestimmt in den bei der Schlämmanalyse erhaltenen Rückständen den Glühverlust und gewinnt dadurch einige Auskunft über den Grad der Zertheilung, also über die Art der mechanischen Beschaffenheit der organischen Substanz.
- e) Auch das Verhältniss, in welchem Kohlenstoff und Stickstoff im Boden enthalten sind, giebt schon einigen Aufschluss über die Beschaffenheit der organischen Substanz.

5. **Gesamtstickstoff.** Man bestimmt denselben am zweckmässigsten nach der Methode von Kjeldahl (S. 568) unter Berücksichtigung der von zahlreichen Forschern, besonders von Wilfarth²⁾ vorgeschlagenen Modificationen. Da dieses Verfahren jedoch bekanntlich den Salpeter-Stickstoff nur dann finden lässt, wenn geringe Mengen von Salpeter neben viel organischer Substanz vorhanden sind, Boden aber häufig salpetersaure Salze neben nur wenig organischer Substanz enthält, so geht

¹⁾ Landw. Vers.-Stat. 8, 40.

²⁾ Chem. Cbl. 1885, 17 und 113.

man sicherer, für Bodenuntersuchungen das von Jodlbauer¹⁾ modificirte Kjeldahl'sche Verfahren in Anwendung zu bringen, welches unter allen Umständen auch den Salpeter-Stickstoff finden lässt. Man verfährt wie folgt. Man löst einerseits 75 g Phenol in reiner concentrirter Schwefelsäure, andererseits werden 250 g Phosphorsäureanhydrid in Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten beide Lösungen gemischt und mit Schwefelsäure das Volumen auf 1875 ccm gebracht. Von dieser Flüssigkeit fügt man 30 ccm (enthaltend 1,2 g Phenol und 4,0 g P_2O_5) zu 5 g der Bodenprobe, setzt 0,05 ccm metallisches Quecksilber und circa 3 g Zinkstaub zu, lässt zwei Stunden stehen und verfährt dann in bekannter Weise nach Kjeldahl.

6. Ammoniak. Dasselbe findet sich in der Regel nur in sehr geringen Mengen im Boden. Von den zu seiner Bestimmung gebräuchlichen vielen Methoden seien folgende erwähnt.

a) *Auskochen des Bodens mit gebrannter Magnesia.* Man verfährt nach E. Wolff folgendermaassen: 100 g Feinboden werden mit 500 ccm Wasser, in welchem 5 g ausgeglühte, gebrannte Magnesia aufgeschlämmt sind, übergossen, gut umgeschüttelt und 200 ccm bei gleichmässiger Kochhitze (zweckmässig im Sandbade, da die Mischung über freiem Feuer sich schlecht kocht) abdestillirt. In die Vorlage bringt man ein bestimmtes Volumen Schwefelsäure von bekanntem Gehalt, deren Ueberschuss man zurücktirt. Bei sehr geringen Ammoniakmengen empfiehlt es sich, vor dem Titriren das Destillat durch Eindampfen zu concentriren. Auch kann man zur Bestimmung des Ammoniaks im Destillate sehr zweckmässig das Azotometer (S. 68) verwenden. In diesem Falle mischt man das Destillat anstatt mit titrirter Schwefelsäure mit Salzsäure, dampft zur Trockne und spült den Rückstand in das Zersetzungsgefäss des Azotometers.

Bei Böden, welche reich an leicht zersetzbaren organischen Substanzen sind, erhält man nach dieser Methode zu hohe Zahlen, indem aus ersteren durch die Magnesia Ammoniak frei gemacht wird. Immerhin ist dieses Verfahren zu vergleichenden Bestimmungen anwendbar, wenn man stets genau in derselben Weise verfährt.

b) *Austreiben des Ammoniaks mit Natronlauge nach Schlösing.* Man befeuchtet 50 g Feinboden, die man auf einem grossen Uhrglase oder flachen Schälchen ausgebreitet hat, gleichmässig mit 40 ccm concentrirter Natronlauge (oder auch mit Kalkmilch), setzt schnell auf einem kleinen Glasdreifuss ein Schälchen mit einem passenden Volumen titrirter Schwefelsäure in die Erde und bedeckt das Ganze sofort mit einer Glasglocke, welche durch eine abgeschliffene Glasplatte oder durch Quecksilber luftdicht abgesperrt wird. Nach 48 Stunden ist das Ammoniak aus der Erde ausgetrieben und von der Schwefelsäure absorhirt; durch Zurücktitriren

¹⁾ Chem. Cbl. 1886, 433.

der ungesättigten Säure bestimmt man die Menge desselben. Um ganz sicher zu sein, alles Ammoniak zu finden, das nach dieser Methode erhalten werden kann, rührt man die Erde mittelst eines Glasstabes auf, bringt eine neue Portion titrirter Schwefelsäure in den Apparat und lässt nochmals 48 Stunden stehen. Das Verfahren giebt recht übereinstimmende Resultate, jedoch kann man auch hier nicht völlig sicher behaupten, dass die ganze gefundene Menge Ammoniak als solche schon im Boden fertig gebildet war, da auch in der Kälte durch Einwirkung der Alkalien auf stickstoffhaltige organische Verbindungen sich Ammoniak gebildet haben kann — eine Eventualität, auf welche man übrigens bei allen zur Bestimmung des Ammoniaks im Boden vorgeschlagenen Methoden gefasst sein muss. Die von Knop¹⁾ in Vorschlag gebrachte, in ihrer Ausführung so bequeme und einfache Bestimmung des Ammoniaks durch Zersetzen mittelst bromirter Natronlauge im Azotometer ist für die Bodenuntersuchung weniger zu empfehlen, da Pagel²⁾ nachgewiesen hat, dass diese Methode bei humusreichen Böden zu niedrige Resultate liefert, indem der Humus Sauerstoff absorbiert. Auch der Verf. hat an einem anderen Ort³⁾ auf Fehlerquellen dieser Methode aufmerksam gemacht.

7. Salpetersäure. Man übergiesst 1000 g des lufttrockenen Feinbodens mit so viel Wasser, dass die Menge desselben einschliesslich der im Boden vorhandenen Feuchtigkeit zusammen 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man 48 Stunden stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter und sammelt 1000 ccm des Filtrats in einem Literkolben auf. Man dampft diese Flüssigkeit unter Zusatz von etwas kohlenurem Natron auf ein kleines Volumen ein. Enthält die Lösung sehr bedeutende Mengen von Humusstoffen, so ist es zweckmässig, diese durch Aufkochen mit Kalkmilch abzuscheiden. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus, fällt im Filtrat den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure, filtrirt wieder und bringt das Filtrat, nöthigenfalls nach nochmaligem Eindampfen, auf ein bestimmtes Volumen (z. B. 200 oder 300 ccm). Man theilt dann diese Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, von denen jeder 250 g des lufttrockenen Feinbodens entspricht, um nöthigenfalls zwei Bestimmungen ausführen zu können. Man bedient sich der von Tiemann modificirten Schlösing'schen⁴⁾ Methode (siehe Abschnitt „Wasser“).

8. Stickstoff in Form von organischen Verbindungen. Derselbe wird aus der Differenz gefunden, indem man von dem Gesamtstickstoff diejenige Menge Stickstoff in Abzug bringt, welche in Form von Ammoniak und Salpetersäure vorhanden ist.

¹⁾ Chem. Cbl. **1860**, 540.

²⁾ Z. anal. Ch. **15**, 276.

³⁾ *ibidem* **20**, 37.

⁴⁾ Grandeau, Handbuch etc., S. 24 und 118.

9. Chlor. Man übergiesst 300 g lufttrockenen Feinboden mit soviel destillirtem Wasser, dass einschliesslich der im Boden enthaltenen Feuchtigkeit die Gesamtmenge desselben 900 ccm beträgt, lässt unter Umschütteln 48 Stunden stehen, filtrirt 450 ccm (entsprechend 150 g Feinboden) ab, dampft das Filtrat unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron bis auf etwa 200 ccm ein, filtrirt nochmals und bestimmt in dieser Flüssigkeit das Chlor entweder maass- oder gewichtsanalytisch nach den bekannten Methoden.

10. Schwefel. Nicht selten enthält der Boden Schwefel in Form von Schwefelmetallen oder organischen Verbindungen. In diesem Falle wird man in dem geglühten Boden eine grössere Menge von Schwefelsäure finden, als in dem ursprünglichen, nicht geglühten Boden. Da gerade manche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelcalcium) von Nachtheil für die Pflanze sind, auch andere an sich nicht schädliche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefeleisen) durch Oxydation in lösliche schädliche Verbindungen (schwefelsaures Eisenoxydul) übergehen, da endlich auch die Gegenwart solcher Verbindungen auf ungünstige physikalische Beschaffenheit des Bodens hindeutet, so kann die Bestimmung desjenigen Schwefels, welcher nicht als Schwefelsäure vorhanden ist, oft von Wichtigkeit sein. Wolff schlägt hierzu folgendes Verfahren ein:

Man übergiesst 25 g des lufttrockenen Feinbodens in einer Platinschale mit einer conc. Lösung von salpetersaurem Kali und Kalilauge, trocknet ein und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Chlorbarium. Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heisser Salzsäure bereiteten Auszuge gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.

11. Eisenoxydulsalze. Die Schädlichkeit dieser Verbindungen, besonders wenn sie in löslichem Zustande vorhanden sind, ist bekannt. Oft kann die Gegenwart derselben der alleinige Grund der Unfruchtbarkeit eines Bodens sein. Leider macht die Gegenwart von organischen Substanzen die genaue Ermittlung der Menge des Eisenoxyduls oft zur Unmöglichkeit. Es genügt in vielen Fällen aber auch schon der qualitative Nachweis desselben, besonders wenn man Rücksicht auf die Löslichkeit nimmt, indem man den Boden in einer Kohlensäureatmosphäre mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, verdünnter Essigsäure, kalter und heisser Salzsäure, Schwefelsäure, neutralen weinsauren Salzen u. s. w.) behandelt und diese Lösungen qualitativ mittelst Ferridcyankalium auf Eisenoxydul prüft.

Zur quantitativen Bestimmung werden nach Wolff 30 g Feinboden in einer mit aufgesetztem engen Glasrohr versehenen Kochflasche mit

60 ccm heisser conc. Salzsäure übergossen und nachdem man einige Stückchen Soda oder Marmor in die Flasche geworfen hat, einige Zeit gekocht. Dann verdünnt man stark mit siedendem Wasser, neutralisirt, ohne zu filtriren, mit Ammoniak oder Natronlauge, bis eben ein Niederschlag entsteht, löst diesen mit einigen Tropfen Salzsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit möglichst wenig essigsaurem Natron, filtrirt rasch ab, wäscht mit kochendem Wasser aus, erhitzt das Filtrat, welches das Eisenoxydul enthält, zum Sieden, fügt etwas Salzsäure und chloresaures Kali hinzu und fällt mit essigsaurem Natron. Der Niederschlag wird ausgewaschen, gegläht, in Schwefelsäure gelöst, mit Zink reducirt und das so wieder erzeugte Eisenoxydul mittelst Chamäleon und Oxalsäure bestimmt.

12. Gesammtphosphorsäure. Die Kenntniss des Gehalts des Bodens an Gesammtphosphorsäure ist, besonders in Verbindung mit Vegetationsversuchen, oft von grossem Interesse. Die Bereitung der Lösung kann durch Behandlung des Bodens mit Königswasser oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure erfolgen. Letztere Aufschliessung ist vorzuziehen, weil in der schwefelsauren Lösung die Bestimmung direct nach der einfachen Citratmethode ausgeführt werden kann, während dies in der durch Königswasser hergestellten Lösung erst nach Abscheidung der Kieselsäure und Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure möglich ist.

Man verfährt wie folgt:

25 g Feinboden werden in einem 500 ccm-Kolben mit 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht und 50 ccm Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht 30 Minuten über freiem Feuer gekocht, nach dem Erkalten zu 500 ccm aufgefüllt, sorgfältig durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Vom klaren Filtrat versetzt man 100 ccm = 5 g Boden mit soviel Ammoniak, dass ungefähr $\frac{4}{5}$ der Säure neutralisirt werden; kühlt ab, fügt circa 5 ccm Ammoncitratlösung¹⁾, dann Ammoniak im Ueberschuss²⁾, darauf 45 ccm Ammoncitratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur hinzu, schüttelt um, lässt 48 Stunden stehen, filtrirt die Phosphorsäure-Ammoniakmagnesia ab (am besten durch einen durchlochten, mit Asbestfilter versehenen Platintiegel), wäscht mit 5 procentigem Ammoniak aus, glüht im Rössler'schen Glühofen und wägt.

1) Bereitung der Lösung: 1500 g Citronensäure zu 3000 ccm gelöst, mit 5000 ccm 24 procentigem Ammoniak und mit 7000 ccm Wasser versetzt.

2) ca. 15 ccm Ammoniak von 24 Proc., so dass die Flüssigkeit incl. des in der Ammoncitratlösung und Magnesiamixtur enthaltenen Ammoniaks etwa 2,5 Proc. freies Ammoniak enthält.

Luft¹⁾.

Von

Dr. Böckmann.

Man bestimmt in derselben Temperatur, Feuchtigkeit, Kohlensäure, Kohlenoxyd, organische Substanzen, Staub und Mikroorganismen.

1. **Die Temperatur** wird mit feinen, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilten Thermometern ermittelt. Diese Bestimmung darf, obwohl sie eigentlich eine physikalische ist, bei keiner gewissenhaften Untersuchung der Luft fehlen. Bei genaueren Untersuchungen muss das Versuchsthermometer mit einem Normalthermometer verglichen werden, indem man beide, nebeneinander auf einer dünnwandigen Holzplatte befestigt, in Eiswasser einsenkt und bei allmählich (zuerst von selbst, dann durch Zusatz warmen Wassers bis ca. 50°) steigender Temperatur den Stand beider Quecksilbersäulen mit einander vergleicht und hiernach eine entsprechende Correctionstabelle der Temperaturwerthe des Versuchsthermometers entwirft.

2. **Die Feuchtigkeit.** a) Die absolute Feuchtigkeit wird ermittelt, indem man eine grössere Luftmenge (0,5—1 cbm) über frisch geglühtes, vollkommen neutrales, in mehreren Absorptionsröhren befindliches Chlorcalcium oder über mit conc. Schwefelsäure getränkten Bimsstein leitet und die Gewichtszunahme ermittelt.

b) Die relative Feuchtigkeit ist das Verhältniss der aufgelösten Wasserdampfmenge zu derjenigen, welche das gleiche Volumen (1 cbm) Luft bei gleicher Temperatur zu seiner Sättigung mit Wasserdampf bedarf. Man bestimmt die relative Feuchtigkeit entweder durch Haarhygrometer, oder durch das Daniell'sche Hygrometer oder endlich durch das August'sche Psychrometer.

a) *Die Haarhygrometer* beruhen darauf, dass bei feuchter Luft völlig entfettetes Menschenhaar sich ausdehnt und bei Trockenheit sich verkürzt.

¹⁾ Empfehlenswerthe Literatur für Luftprüfung: Emmerich und Trillich, „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen“; F. Fischer, „Chemische Technologie der Brennstoffe“ (Abschnitt „Luft“); Fleck, „Die Chemie im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege“.

Diese Längenänderung wird durch einen geeigneten Mechanismus auf einen Zeiger übertragen, welcher auf einer Scala spielt. Sehr zweckmässig ist das von Dr. Koppe in Zürich construirte „Procent-Haarhygrometer mit Controlvorrichtung“.

Die wesentlichsten Vorzüge dieses Instrumentes sind folgende:

1. Wird das Haar nicht durch ein Gewicht, sondern durch eine kleine Neusilberfeder gespannt, deren Spannkraft sich mittelst einer Schraube genau auf $\frac{1}{2}$ g reguliren lässt. Hierdurch ist das Instrument dem Saussure'schen gegenüber bei Weitem transportabler;
2. kann durch Einschieben eines angefeuchteten, mit Gaze überspannten Rahmens die Luft im Hygrometer vollständig mit Feuchtigkeit gesättigt werden, wodurch man sich jederzeit überzeugen kann, ob das Instrument noch richtig geht, da alsdann der Zeiger sich genau auf 100 einstellen muss. Ist dies nicht der Fall, so kann man mittelst eines Uhrschlüssels den Zeiger auf 100 stellen und somit den Apparat jederzeit leicht reguliren;
3. gestattet es, an der Scala direct die Procente relativer Feuchtigkeit abzulesen.

Ein Uebelstand dieses Instrumentes ist dagegen, dass, wie Ph. Büchner¹⁾ fand, die Zusammenziehung des Haares mit abnehmender Feuchtigkeit schneller erfolgt, als die Scala angiebt, und dass in dieser Beziehung jedes Haar, resp. jedes Instrument verschieden ist.

Will man daher mit Koppe'schen Hygrometern brauchbare Resultate erzielen, so ist man genöthigt, für jedes Instrument eine Correctionstabelle anzufertigen, was selbstverständlich eine langwierige Arbeit ist. Indem man als Ordinaten die am Instrument abgelesenen, als Abscissen die zu diesen noch hinzuzuaddirenden Procente relativer Feuchtigkeit (wie sie sich aus gewichtsanalytischen Bestimmungen des Wassergehaltes der Luft und Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den Angaben des Hygrometers ergeben) aufträgt, erhält man für jedes Koppe'sche Hygrometer eine besondere Curve, mit deren Hülfe man alsdann mit Leichtigkeit den procentischen Feuchtigkeitsgehalt der Luft direct ablesen kann.

β) *Das Daniell'sche Hygrometer*²⁾ ermittelt die Temperatur, für welche die Luft bei der vorhandenen Wassermenge mit Wasserdampf gesättigt wäre. Dasselbe besteht aus zwei Kugeln, welche durch eine weite, zweimal gebogene Röhre verbunden sind. Die eine (nicht umhüllte) Kugel ist meist von dunklem Glase und mit einem blanken, vergoldeten Ringe

¹⁾ „Untersuchungen der Heiz- und Ventilationsanlagen in den städt. Schulgebäuden zu Darmstadt“. 1880, S. 30.

²⁾ Daniell, Gilbert's Ann. Bd. 68; Wüllner's Experimentalphysik 1871. Bd. III, S. 628.

umgeben. Dieselbe ist etwa zur Hälfte mit Aether gefüllt; ein sehr empfindliches Thermometer ist in der Verbindungsrohre so befestigt, dass das Gefäss sich im Mittelpunkte der Kugel befindet und so in die oberen Schichten des Aethers eintaucht. Vor dem Zusammenschmelzen der später umhüllten Kugel wird der Apparat vollständig luftleer gemacht. Um mit dem Apparate zu experimentiren, umgiebt man die leere Kugel mit einem feinen Gewebe (Gaze oder Battist) und stellt ihn dann so auf, dass man in der Aether enthaltenden Kugel, von der glänzenden Oberfläche derselben reflectirt, das Bild des hellen Himmels oder irgend eines hellen Gegenstandes sieht, und tröpfelt dann mit einer Pipette auf die umhüllte Kugel Aether, was in Folge der entstehenden Verdunstungskälte ein Ueberdestilliren des Aethers aus der einen Kugel in die andere und weiterhin eine Abkühlung der nicht umhüllten Kugel bewirkt. Im Momente, wo das von der vorher glänzenden Kugel reflectirte Bild trüb erscheint (Eintreten des Thaupunktes), liest man die Temperatur des im Innern der Kugel angebrachten Thermometers ab und ermittelt hierdurch auf die weiter unten angegebene Weise die relative Feuchtigkeit.

Gewisse Fehlerquellen des Daniell'schen Apparates sind von Döbereiner¹⁾ und Regnault²⁾ vermieden worden und gestattet der von letzterem construirte Apparat³⁾ ein sehr genaues und fehlerfreies Wahrnehmen des Thaupunktes und gleichzeitiges Ablesen des Thermometers mittelst Fernrohres. Beim Regnault'schen Apparat wird die zu prüfende Luft mittelst Aspirators durch in einem silbernen Fingerhut befindlichen Aether geleitet, während nebenan ein zweiter Apparat mit Thermometer und silbernem Fingerhut, aber ohne Aether sich befindet. Durch das Fernrohr (mit grossem Gesichtsfelde) kann man beide Fingerhüte deutlich sehen und durch Vergleichung beider lässt sich mit grösster Genauigkeit bestimmen, wann der eine seinen Glanz verliert. (Eintreten des Thaupunktes.)

Mit Hülfe der nun folgenden Tabelle findet man aus dem ermittelten Thaupunkte die relative Feuchtigkeit. Ist beispielsweise die Temperatur der Luft 22°, der mit dem Daniell'schen Hygrometer ermittelte Thaupunkt 13°, so will das heissen, die Feuchtigkeit der Luft ist eine derartige, dass sie bei einer Temperatur von 13° letztere hiermit sättigen würde. Bei 13° enthält 1 cbm mit Feuchtigkeit gesättigte Luft laut Tabelle 11,84 g Wasserdampf, bei 22° aber 20,92 g. Folglich war die relative Feuchtigkeit der Luft:

$$\frac{11,84 \times 100}{20,92} = 56,6 \text{ Procent.}$$

1) Gilbert's Ann. Bd. 70.

2) Ann. Chim. Phys., 3. série, t. 15.

3) Wüllner's Experimentalphysik 1871, Bd. III, S. 629.

Tabelle zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft.

Temperatur	Tension des Wasserdampfes mm	Feuchtigkeit in Raumprocenten	Auf 1 Cubikmeter Luft Wasserdampf in g	Temperatur	Tension des Wasserdampfes mm	Feuchtigkeit in Raumprocenten	Auf 1 Cubikmeter Luft Wasserdampf in g
— 20°	0·927	0·110	0·89	14°	11·908	1·563	12·63
— 15°	1·400	0·184	1·49	15°	12·699	1·668	13·48
— 10°	2·193	0·275	2·22	16°	13·536	1·779	14·38
— 5°	3·117	0·410	3·31	17°	14·421	1·904	15·30
0°	4·600	0·595	4·81	18°	15·357	2·020	16·33
+ 1°	4·940	0·618	5·18	19°	16·346	2·149	17·38
2°	5·320	0·640	5·57	20°	17·391	2·289	18·50
3°	5·687	0·739	5·97	21°	18·495	2·434	19·67
4°	6·097	0·793	6·41	22°	19·659	2·589	20·92
5°	6·534	0·851	6·88	23°	20·888	2·751	22·23
6°	6·998	0·913	7·38	24°	22·184	2·922	23·61
7°	7·492	0·978	7·90	25°	23·550	3·103	25·08
8°	8·117	1·048	8·47	26°	24·988	3·273	26·51
9°	8·574	1·122	9·07	27°	26·505	3·487	28·18
10°	9·165	1·200	9·70	28°	28·101	3·697	29·58
11°	9·792	1·283	10·37	29°	30·182	3·918	31·66
12°	10·457	1·371	11·08	30°	32·548	4·144	33·48
13°	11·162	1·465	11·84	35°	41·827	5·535	44·73

γ) Das Psychrometer von August¹⁾ lässt die relative Feuchtigkeit aus der beobachteten Abkühlung eines befeuchteten Thermometers erkennen. Letzteres ist mit einem feuchten Gewebe (Musselin) umhüllt, dessen Enden in ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäß tauchen. Neben diesem Thermometer hängt ein zweites, und kann man aus der Temperaturdifferenz beider Thermometer mit Hülfe besonderer Tabellen²⁾ den absoluten und relativen Feuchtigkeitsgehalt berechnen.

3. Die Kohlensäure in der Luft kann man „minimetrisch“, titrimetrisch oder gasvolumetrisch bestimmen.

a) Die minimetrische Bestimmung wurde bereits im Abschnitte „technische Gasanalyse“ (S. 819) an dem von Winkler verbesserten Lunge'schen Verfahren erläutert.

Das im ursprünglichen Lunge'schen minimetrischen Apparate³⁾, wie er in der 2. Aufl. dieses Werkes beschrieben und abgebildet war, zur Anwendung gelangte Princip der Erkennung der Endreaction (Verschwinden eines schwarzen Striches durch die zunehmende Trübung der Absorptionsflüssigkeit) ist

¹⁾ August, Pogg. Ann. Bd. V. Psychrometertafeln. Berlin 1848.

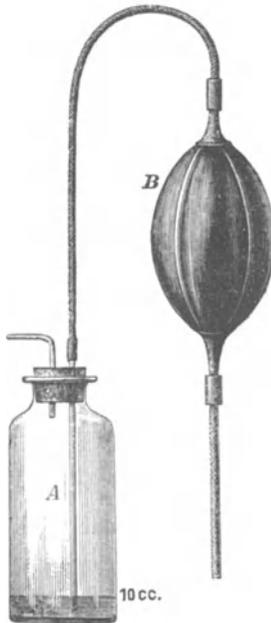
²⁾ Psychrometertafeln von Dr. C. Jelinek. Wien, k. k. Hof- und Staatsdruckerei 1876. In Commission bei Wilhelm Engelmann in Leipzig. Preis 2 M.

³⁾ Lunge, „Zur Frage der Ventilation mit Beschreibung des minimetrischen Apparates“. Zürich 1877, 2. Aufl.; Winkler, „Industriegase“ 2, 122, 237 u. 383.

von Lunge¹⁾ und Zeckendorf verlassen und durch die Entfärbung von mit Phenolphthalein gerötheter, sehr verdünnter Sodalösung ersetzt worden.

Man bereitet sich eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung von reinem, kohlensaurem Natron und fügt derselben auf je 1 Liter 1 g Phenolphthalein als Pulver²⁾ hinzu, welches man durch schwaches Erwärmen in Lösung bringt. Von dieser Lösung verdünnt man vor jedem Versuche 2 ccm mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser auf 100 ccm, so dass eine $\frac{1}{500}$ -Normallösung³⁾ entsteht. Von letzterer Lösung nimmt man je 10 ccm zu einem Versuche.

Fig. 108.



Zu den minimetrischen Versuchen benutzt Lunge nunmehr den in Fig. 108 veranschaulichten kleinen Apparat. Selbstverständlich wirkt auch die von vornherein in der 110 ccm fassenden Flasche enthaltene Luftmenge bei dem Resultate mit. Da diese Grösse aber immer dieselbe bleibt, so brauchte man bei der ohnehin empirischen Aufstellung der weiter unten mitgetheilten Tabelle darauf keine Rücksicht zu nehmen.

Zum Gebrauche presst man zuerst bei leerer Flasche die Kautschukbirne B mit der rechten Hand fest zusammen und lässt sie sich wieder ausdehnen, so dass sie sich mit der Luft des zu untersuchenden Raumes füllt; besser wiederholt man dies sogar einige Male. Nun öffnet man die Flasche, gießt schnell 10 ccm der $\frac{1}{500}$ -Sodalösung, abgemessen durch die Marke an der Flasche oder durch eine Pipette, ein, verschliesst sofort

¹⁾ Z. angew. Ch. 1888, 395.

²⁾ Lunge und Zeckendorf (Z. angew. Ch. 1889, No. 1) hatten in ihrer (in Nota 1 citirten) ersten Abhandlung den Zusatz von alkalischer Phenolphthaleinlösung (statt des Pulvers) zur $\frac{1}{10}$ -Sodalösung als bequemer empfohlen. Wie sie aber fanden, erhält man in diesem Falle nur dann richtige Resultate, wenn man sofort die Bestimmungen vornimmt. Bei längerer Wechselwirkung des Alkalis, Alkohols und Phenolphthaleins erhält man aber ganz unrichtige, viel zu hohe Resultate. Man muss also das Phenolphthalein stets als Pulver zur $\frac{1}{10}$ -Sodalösung zusetzen.

³⁾ Nach Fuchs (Z. angew. Ch. 1889, 620) wendet man für sehr unreine Luft, wo mit $\frac{1}{500}$ -Sodalösung die Endreaction schon nach der ersten Ballonfüllung eintreten kann, eine $\frac{1}{250}$ - oder $\frac{1}{125}$ -Normalsodalösung an und setzt dafür die doppelte, bzw. vierfache Zahl der Lunge'schen Tabelle ein.

und presst nun langsam den Inhalt der Kautschukbirne hinein, indem man die Flasche mit der anderen Hand schüttelt. Dieses Schütteln wird nachher noch mindestens eine Minute lang¹⁾ kräftig fortgesetzt und zwar so, dass möglichst der ganze Luftraum der Flasche mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Namentlich gegen das Ende der Operation muss man länger und kräftiger schütteln. Die rothe Flüssigkeit wird beim Einpressen neuer Luftmengen allmählich blasser; bei stark verunreinigter Luft (siehe Nota 3 auf S. 1088) wird schon nach wenigen Birnenfüllungen, bei mässig verunreinigter Luft nach etwa 9 oder 10 Füllungen ihre Farbe vollständig verschwunden sein. Bei nahezu reiner Luft, wie sie in einem Zimmer eben erwartet werden kann, wird man mehr Birnenfüllungen, um 25 herum brauchen, bei völlig reiner Wald- oder Feldluft wird man erheblich über 40 Füllungen brauchen. In den letzteren Fällen gelingt überhaupt eine völlige Entfärbung gar nicht; es bleibt bis zuletzt ein sehr schwacher blasseröthlicher Anflug und man muss eben aufhören, wenn diese geringe Färbung sich nicht weiter verändert.

Es entsprechen nach empirischen Feststellungen die folgenden Zahlen der Birnenfüllungen folgenden Gehalten von 10000 Theilen Luft an Kohlensäure:

Birnenfüllungen	Gehalt an Kohlensäure in 10000 Th. Luft	Birnenfüllungen	Gehalt an Kohlensäure in 10000 Th. Luft
2	30·0	16	7·1
3	25·0	17	6·9
4	21·0	18	6·6
5	18·0	19	6·4
6	15·5	20	6·2
7	13·5	22	5·8
8	11·5	24	5·4
9	10·0	26	5·1
10	9·0	28	4·9
11	8·7	30	4·8
12	8·3	35	4·2
13	8·0	40	3·8
14	7·7	48	3·0
15	7·4		

Dieser neue Lunge'sche minimetrische Apparat ist vom Mechaniker Cramer in Zürich zu 9 Frcs. zu beziehen.

Nach den vergleichenden Prüfungen von Fuchs²⁾, welcher zwischen je zwei Bestimmungen nach Pettenkofer eine minimetrische nach Lunge

¹⁾ Fuchs (Z. angew. Ch. 1890, 620) fand, dass es nicht gleichgiltig ist, wie lange man schüttelt; $\frac{1}{2}$ Minute ist zu wenig, während die von Lunge angegebene Zeit von einer ganzen Minute genügt.

²⁾ l. c.

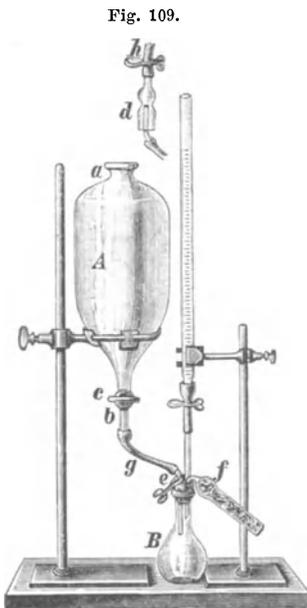
(mit $\frac{1}{250}$ -Normallösung) einschaltete, giebt das Lunge'sche Verfahren eine für praktische technische oder hygienische Zwecke ganz befriedigende Ueber-einstimmung.

b) Die titrimetrische Bestimmung erfolgt unter Anwendung des mehr oder weniger modificirten Pettenkofer'schen Verfahrens, dessen Princip wir hier als bekannt voraussetzen müssen¹⁾. Die neueren Verbesserungen der altbewährten Pettenkofer'schen Methode suchen namentlich auch möglichst vollkommene Abhaltung der atmosphärischen Luft bei allen einzelnen Operationen zu erreichen. In dieser Beziehung dürfte wohl die Methode von van Nüys²⁾ das Vollkommenste bieten, und theilen wir desshalb hier dieses Verfahren mit.

Der Behälter *A* fasst 6177 ccm. Er wird verschlossen durch den eingeschliffenen Stopfen *d*, welcher von einem 4,5 mm weiten Canal durchsetzt ist. Letzterer ist oben durch Kautschukrohr mit Quetschhahn *h* geschlossen, während sich unten an den Canal eine kurze gebogene Röhre schliesst, mit welcher ein zweites, gleichfalls gebogenes Röhrchen mittelst Kautschukrohr verbunden ist. Die 400 ccm fassende Flasche *B* ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen. Der Zweck dieser Durchbohrungen ist aus der Figur leicht ersichtlich.

Verf. stellt die Oxalsäurelösung durch Lösen von 2,8636 g Oxalsäure in 1000 ccm Wasser her; 1 ccm dieser Lösung hat dasselbe Sättigungsvermögen wie 1 mg CO₂. Die Barytlösung, welche durch Lösen von 3,5 g

Bariumhydroxyd und 5 g Chlorbarium in 1000 ccm Wasser und ev. Filtriren erhalten wird, wird in einer Aspiratorflasche aufbewahrt, deren Stopfen mit einer U-förmigen Röhre verbunden ist, die mit starker Natronlauge getränkte Bimssteinstücke enthält. Bei der Titration der Barytlösung mittelst der Oxalsäure wird die äussere Luft mittelst Pettenkofer's Verfahren zum Füllen einer Pipette abgehalten. Zum Titriren der Barytlösung kann Flasche *B* dienen. Zu dem Ende bringt man 2 oder



¹⁾ Ueber neuere Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft vergl. u. A. Z. anal. Ch. 1888, 103; ferner Blochmann, Z. anal. Ch. 1888, 379 u. 381; Schydowski, Z. anal. Ch. 1888, 712; Lebedinceff, Z. anal. Ch. 1891, 267.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 1886, 190 nach Chem. Z. Rep. 1886, No. 23.

3 Tropfen Rosolsäurelösung in die Flasche und verbindet *g* mit einer Waschflasche mit starker Natronlösung, an welche sich noch eine mit Natronkalk gefüllte U-förmige Röhre schliesst. Rohr *f*, das mit Bimssteinstücken gefüllt ist, welche mit starker Natronlauge getränkt sind, wird mit einer mit Wasser gefüllten Aspiratorflasche verbunden, worauf man durch Durchsaugen von Luft Flasche *B* mit kohlenstofffreier Luft füllt. Hierauf wird Röhre *g* mit einer die Barytlösung fassenden 50 ccm-Bürette verbunden, worauf man die Lösung in die Flasche fließen lässt und dann die Röhre *g*, indem man das Eintreten der äusseren Luft in dieselbe verhindert, mit einer mit ausgekochtem Wasser gefüllten Waschflasche verbindet und noch ca. 100 ccm Wasser zufließen lässt. Alsdann wird *g* durch den Quetschhahn geschlossen und Oxalsäurelösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe zugeführt. Diese Titration wird mehrfach wiederholt, bis man übereinstimmende Resultate erhält.

Der Stopfen *d* wird zum Gebrauch hergerichtet, indem man ihn einfettet und den Canal völlig mit ausgekochtem Wasser anfüllt. *A* wird sorgfältig getrocknet und mit der zu untersuchenden Luft gefüllt. Ebenso trocknet man Flasche *B*, trägt 2 oder 3 Tropfen Rosolsäure ein, füllt dann die Flasche in angegebener Weise mit kohlenstofffreier Luft und verschliesst Röhre *g* durch den Quetschhahn. Nachdem man in *A* 30 Minuten ein Thermometer einsenkte, wird die Temperatur und der Barometerstand notirt. Alsdann giebt man 50 ccm der Barytlösung in *A*, verschliesst mit Stopfen *d*, legt *A* auf den Tisch und hält durch häufiges Drehen die innere Oberfläche stets feucht. Nach 2 Stunden ist alle Kohlensäure absorbirt. Man füllt dann das Röhrende *b* vom Glashahn an mit Wasser und ebenso Röhre *g* vom Quetschhahn an, bringt *A* wieder in das Stativ und verbindet *g* mit *b*. Jetzt werden der Quetschhahn und der Glashahn geöffnet, worauf die Barytlösung nach *B* fliesst. Stopfen *d* wird weiter mittelst eines mit Wasser gefüllten Kautschukschlauches mit einer höher aufgestellten Aspiratorflasche verbunden. Indem man dann den Quetschhahn öffnet und den Stopfen *d* dreht, fliesst Wasser über die ganze innere Oberfläche des Gefässes *A*, wodurch dasselbe völlig ausgewaschen wird. Hierzu genügen bei sorgfältigem Arbeiten ca. 250 ccm Wasser. Die Röhre *g* wird geschlossen, Röhre *e* aufwärts gezogen, bis das untere Ende sich im Stopfen befindet, dann die Ausflussspitze der Bürette tiefer in *B* gesenkt. Man lässt nun zunächst 20,5 ccm und dann weiter tropfenweise Oxalsäure bis zur Beendigung der Reaction zufließen.

Beispiel: 50 ccm der Barytlösung entsprachen 24,5 ccm Oxalsäure. Die Temperatur war 4° C., der Barometerstand 743,5 mm. Das Volum des Apparates betrug 6177 ccm; hiervon gehen ab 50 ccm für die Barytlösung. Die hinterbleibenden 6127 ccm entsprechen einem Normalvolum von 5907,3 ccm. Verbraucht wurden 21,1 ccm Oxalsäure, mithin waren 3,4 mg

CO₂ in 5907,3 ccm Luft von 0° und 760 mm Druck. Dies entspricht 2,926 Vol. CO₂ in 10000 Vol. Luft.

Fleck¹⁾ benutzt als Probedflüssigkeit eine Lösung von 15—20 Barythydrat in 1 Liter Wasser. Als Indicator dient Rosolsäure. Zum Zurücktitriren verwendet er eine verdünnte Salpetersäure, von welcher 25 ccm genau 25 ccm Barytlösung neutralisiren. Die Anwendung der Salpetersäure statt Oxalsäurelösung ist nach Fleck deshalb vortheilhafter, weil letztere durch theilweise Zersetzung in verdünnter Lösung ihren Gehalt nach mehrwöchiger Aufbewahrung leicht verändert und weil sich durch das Ausbleiben eines Niederschlages bei der Nachtitrirung der Barytlösung die Beendigung der Reaction viel sicherer feststellen lässt. Fleck füllt eine Glasflasche von 8—10 Liter Inhalt mit der Luft, fügt 50 ccm der Barytlösung zu, überlässt die mittelst Gummikork dicht verschlossene Flasche 12 Stunden sich selbst, füllt alsdann die trübe Barytlösung in mit Glasstopfen verschliessbare Glas-cylinder, lässt darin absitzen, pipettirt 25 ccm der geklärten Barytlösung ab und titirt mit Salpetersäure zurück.

1 g Barythydrat erfordert zur Neutralisation 0,6315 g wasserfreie Salpetersäure und absorbt 0,2573 g = 129,59 ccm Kohlensäure. Bei 0° und 760 mm Barometerstand wiegt 1 Liter Kohlensäure 1,987 g.

c) Die gasvolumetrische Bestimmung der Kohlensäure der Luft ist durch das sinnreiche Verfahren von Pettersson²⁾, welcher zuerst das Druckcompensationsrohr in die Gasanalyse einführte, zu einer leichten Aufgabe geworden. Die direct am Apparate ohne jegliche Correction für Temperatur und Druck ablesbaren Resultate sind auf 0,01 Proc. genau.

4. **Kohlenoxyd.** a) Allgemeines. F. Fischer³⁾ hat in einer Abhandlung „zur Beurtheilung von Heizungs- und Lüftungsanlagen“ eine sehr vollständige Zusammenstellung der Litteratur über Schädlichkeitsgrenzen und Nachweis des Kohlenoxydes gebracht, welcher wir hier mehrfach gefolgt sind.

Nach Biefel und Poleck⁴⁾ bewirkten 2 Th.⁵⁾ Kohlenoxyd nach 2 Stunden Scheintod, 0,4 Th. in 1000 Th. Luft genügten aber schon, Kaninchen matt zu machen.

¹⁾ „Die Chemie im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege“. Dresden 1882, 161.

²⁾ Pettersson und Palmquist (Ber. 20, 2129; Z. anal. Ch. 1888, 382). Der Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben und abgebildet.

³⁾ Z. angew. Ch. 1889, 245.

⁴⁾ Wagner-Fischer's Jahresber. 1880, 354 u. 906.

⁵⁾ Es empfiehlt sich nach Fischer (l. c. S. 246), bei allen Luftuntersuchungen den Gehalt im Verhältniss auf 1000, somit Cubikcentimeter im Liter, Liter im Cubikmeter anzugeben.

Nach Gruber¹⁾ liegt die Grenze der Schädlichkeit des Kohlenoxyds bei einer Verdünnung von 0,5 Th.

Fodor²⁾ fand, dass bei einem Gehalte von 4 resp. 3,1 Th. Kohlenoxyd Thiere nach 4 resp. 24 Stunden betäubt werden und dass selbst 1,3 Th. noch schwere Erscheinungen hervorrufen, wenn die betreffende Luft mehrere Tage auf den Organismus einwirkt. Nun ist aber der Mensch noch empfindlicher gegen Kohlenoxyd als Thiere, wie auch Friedberg³⁾ nachgewiesen hat und wie daraus folgt, dass sich Thiere leicht von der Betäubung erholen, Menschen aber, sobald sie die Besinnung verloren haben, selten dem Leben erhalten werden können. Die Schädlichkeit des Kohlenoxydes wird aber unzweifelhaft nicht erst dann beginnen, wenn es bereits Bewusstlosigkeit und Erstickungsanfälle hervorruft. Weitere Versuche mit Kaninchen zeigten, dass bei 0,5 Th. Kohlenoxyd das Athmen erschwert wurde; die Thiere taumelten, nahmen kein Futter zu sich und waren selbst bei 0,23 Th. noch schläfrig, so dass also noch bei dieser Verdünnung das Kohlenoxyd die Gesundheit schädigt. Nach Fodor werden selbst 0,04 Th. Kohlenoxyd in 1000 Th. Luft für das Wohlbefinden nicht gleichgültig sein.

Uffelmann⁴⁾ betont, dass hier Thierversuche nicht entscheiden können. Er selbst verspürte nach halbstündigem Einathmen einer nur 0,4 Th. kohlenoxydhaltigen Luft Kopfschmerz, Schwindel und erhebliche Mattigkeit.

Berücksichtigt man, dass die Empfindlichkeit verschiedener Personen gegen Kohlenoxyd sehr ungleich ist, so dass zuweilen von 2 Leuten, welche derselben kohlenoxydhaltigen Atmosphäre ausgesetzt waren, nur der Eine starb, während der Andere mit leichten Kopfschmerzen davon kam — eine Erscheinung, die nach Hirt vielleicht in einer eigenthümlichen Beschaffenheit des Blutes begründet ist —, so wird man nach Fischer (l. c.) die Schädlichkeitsgrenze auf etwa 0,3 Th. setzen dürfen, wenn auch zugegeben werden soll, dass viele Leute, namentlich Raucher, grössere Kohlenoxydmengen ohne direct nachweislichen Schaden ertragen. Da ferner die Verunreinigung der Zimmerluft durch Kohlenoxyd aus der Heizung vermeidbar ist, so muss man von einer dem Heizapparat entströmenden Luft nach Fischer verlangen, dass sie diesen Grenzgehalt mindestens nicht überschreitet. In der Zimmerluft selbst soll weder durch Palladium noch durch die Blutprobe Kohlenoxyd deutlich nachweisbar sein.

b) Nachweis des Kohlenoxydes. Böttger⁵⁾ verdanken wir die

¹⁾ Arch. Hygiene 1883, 503; 1884, 246.

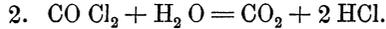
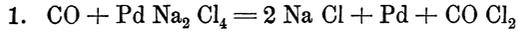
²⁾ V. öff. Ges. 1880, 377.

³⁾ „Vergiftung durch Kohlendunst“. Berlin 1866.

⁴⁾ Arch. Hygiene 1884, 207.

⁵⁾ J. pr. Ch. 76, 233.

werthvolle Beobachtung, dass mit Palladiumchlorür getränktes Papier durch Kohlenoxyd schwarz wird. Gottschalk¹⁾ ersetzte das Palladiumchlorürpapier durch die Natriumpalladiumchlorürlösung, mittelst welcher er beim Durchleiten von 0,22 Th. kohlenoxydhaltiger Luft noch eine schwarze Fällung von Palladium erhielt. Er gab für die hierbei vor sich gehende chemische Reaction die zwei Gleichungen an:



Demnach müsste man das hierbei absorbirte Kohlenoxyd auch quantitativ bestimmen können durch titrimetrische Ermittlung der secundär gebildeten Kohlensäure, was indessen Fischer²⁾ nicht gelang.

Zum qualitativen Nachweis des Kohlenoxydes wird nach Fodor³⁾ feines Filtrirpapier in eine neutrale Lösung von 0,2 g Palladiumchlorür in 100 ccm Wasser getaucht, getrocknet und dann in Streifen geschnitten. Hierauf füllt man eine 10 Liter fassende Flasche mit der zu untersuchenden Luft, bringt einige Cubikcentimeter reines Wasser und an einem Platindraht das Palladiumpapier⁴⁾ hinein und verkorkt die Flasche. Bei 1,5 Th. Kohlenoxyd zeigt sich auf dem Papier schon nach einigen Minuten ein schwarzes, glänzendes Häutchen, bei 0,1 Th. nach 2—4 Stunden, bei 0,05 Th. nach 12—24 Stunden. — Man kann auch verdünntes Blut (50 ccm einer Lösung von 1 Th. frischem Rindsblute und 50 Th. Wasser) wiederholt mit der zu untersuchenden Luft⁵⁾ schütteln und das aufgenommene Kohlenoxyd in Palladiumlösung (1 Th. Chlorpalladium in 500 Th. Wasser) leiten. Auf diese Weise ist noch 0,04 Th. Kohlenoxyd zu erkennen.

1) „Die Nachweisbarkeit des Kohlenoxyds“. (Leipzig 1877, 2.)

2) Dingl. **235**, 441.

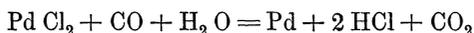
3) V. öff. Ges. **1880**, 377.

4) Man hängt zweckmässig gleichzeitig Bleipapier an einem Platindraht in die Flasche. Bleibt letzteres ungefärbt, so rührt eine entstandene Schwärzung des Palladiumpapieres, wenn auch nicht sicher von Kohlenoxyd, so doch sicher nicht von Schwefelwasserstoff her.

5) Man wählt eine etwa 6 l fassende Glasflasche und wiederholt bei sehr geringem Kohlenoxyd-Gehalt das Einfüllen der Luft 6 mal, indem man also die Flüssigkeit jeweils vorher ausgiesst. Man verschliesst jedes Mal und schüttelt stark, so dass die Flüssigkeit ringsum an der Wandung sich vertheilt, stellt 2 Minuten hin, schüttelt auf's Neue und wiederholt dies 4—5 mal. Dann entleert man die Blutlösung, prüft zunächst die Farbe derselben durch einen Vergleich mit einer nicht zur Untersuchung verwendeten Blutprobe gleicher Herkunft und Verdünnung, bringt das Blut in ein Kölbchen, erwärmt auf 90—95° unter Hindurchleiten von reiner atmosphärischer Luft, welche dann durch die in Kugelapparaten befindliche Palladiumlösung geht. (Empfindlichkeit bis auf 0,004 Proc. Kohlenoxyd!)

Auch eine quantitative Bestimmung hat Fodor (l. c.) angegeben. Bei der grossen Giftigkeit des Kohlenoxydes wird zwar in den meisten Fällen sein qualitativer Nachweis mittelst Palladiumpapieres, wodurch ja gleichzeitig ein annäherndes Urtheil über den ungefähren Gehalt gewonnen wird, hinreichen. Wird jedoch eine quantitative Bestimmung nothwendig, resp. gewünscht, so bedient man sich zweckmässig der nachstehenden Fodor'schen Methode.

Man saugt eine grössere Menge Luft durch mehrere, mit neutraler Palladiumchlorürlösung gefüllte Kugelapparate. Der nach der Gleichung



sich bildende Niederschlag (53,24 Th. Palladium = 14 Th. Kohlenoxyd) wird auf einem Filter gesammelt, dann sammt dem in den Gläsern gebliebenen in Königswasser gelöst, zur völligen Trockne verdampft und in schwacher Salzsäure gelöst. Zu der verdünnten sauren, im Wasserbade erwärmten Palladiumlösung lässt man so lange Jodkalium zufließen, (1,486 g reines Jodkalium in 1 Liter), als sich noch schwarzes Palladiumjodid abscheidet. Um diese Grenze zu finden, filtrirt man einige Cubikcentimeter ab und fügt 1 Tropfen Jodkaliumlösung hinzu, wodurch keine braune Trübung mehr entstehen darf. 1 ccm Jodkaliumlösung entspricht 0,1 ccm Kohlenoxyd.

Diese quantitative Bestimmung erfordert aber, wie Fischer (l. c.) betont, unterschieden Vorsicht, da auch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Wasserstoff, Methylen, Aethylen, welche in der Luft vorkommen können, zersetzend auf die Palladiumlösung einwirken.

Den spectralanalytischen Nachweis des Kohlenoxydes im Blute empfahl zuerst Hoppe-Seyler¹⁾.

Selbst kleinste Mengen Kohlenoxyd werden mit dem Wolff'schen Apparate²⁾ ermittelt. In den eingezogenen Theil bei *d* (Fig. 110) wird von oben ein kleiner Bausch Glaswolle eingeführt, lose eingedrückt und alsdann der übrige Theil des Rohres bis *f* mit mässig feinem Glaspulver angefüllt. Das Pulver habe die Feinheit von mittelfeinem Schiesspulver, werde von allem feineren Staube abgesiebt, mit Salzsäure digerirt, auf das Sorgfältigste ausgewaschen und getrocknet. Das Glaspulver wird von oben mit Wasser befeuchtet, das überschüssige Wasser mittelst der Luftpumpe bei *e* abgesogen und bei *c* entfernt.

Darauf werden 2 ccm auf $\frac{1}{40}$ verdünnten Blutes mit einer Pipette von oben auf das feuchte Glaspulver geträpelt und wird durch leichtes

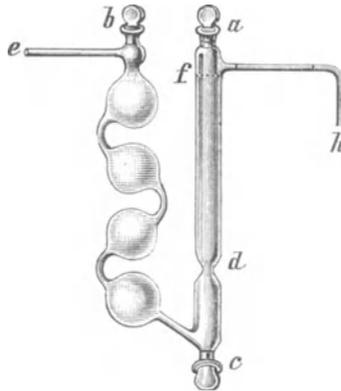
¹⁾ Z. anal. Ch. 1864, 439.

²⁾ Aus dem Corresp.-Bl. d. Ver. anal. Chem. 1880, mitgeth. in der „Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers“ von Elsner, 4. Aufl., S. 393; Wagner-Fischer's Jahresber. 1880, 351.

Blasen mit dem Munde bei *h*, nach Schluss von *a*, eine gleichmässige Durchdringung und Färbung der feuchten Glaspulverschicht bis zur Glaswolle bewirkt.

So vorgerichtet, verbindet man den Apparat, und zwar je nachdem 10 Liter Luft durchgesogen oder durchgetrieben werden sollen, *e* oder *h* mit der betreffenden Flasche oder dem Aspirator. Zur Füllung bedient man sich einer doppelt tubulirten, 10 Liter fassenden Flasche, durch deren Tuben rechtwinklig gebogene Röhren gehen, von welchen eine bis auf den Boden reicht und die beide mit durch Schraubenklemmer verschliessbaren Gummischläuchen versehen sind. Die Füllung geschieht durch Abziehen des in der Flasche enthaltenen Wassers, die des Gases durch Zufliessenlassen von neuem Wasser.

Fig. 110.



Der Luftstrom ist mit Hülfe der Schraubenquetschhähne so zu regeln, dass durchschnittlich 1000 ccm binnen 20—25 Minuten den Apparat passiren. Um die Gaspassage besser zu beobachten, werden, nachdem das Glas mit Blutwasser getränkt ist, bei *b* 2—3 ccm Wasser hineingegeben, die nach Beendigung des Versuches bei *c* wieder abgelassen werden. Sind 10 Liter Luft durch den Apparat gegangen, so wird zunächst der Stöpsel bei *c* geöffnet, um das Sperrwasser abzulassen, darauf unter *c* ein kleines Reagensglas gestellt, welches für den Raum von 3 ccm eine Marke trägt, und alsdann bei *a* nach Entfernung des Stöpsels langsam mit einer Pipette reines Wasser eingetröpfelt. Dasselbe verdrängt allmählich die Blutlösung aus der Glaspulverschicht und wird die Deplacirung fortgesetzt, bis die Flüssigkeit die am Reagensglase befindliche Marke erreicht hat. Nach Entfernung des Reagensglases deplacirt man weiter zur Reinigung des Glases, saugt die letzte Feuchtigkeit mittelst der Wasserluftpumpe ab und stellt den Apparat zum ferneren Gebrauche zurück.

Bei ursprünglicher Beschickung des Apparates mit 2 ccm auf $\frac{1}{40}$ verdünnten Blutes haben die in dem Reagensglase enthaltenen 3 ccm jetzt die Concentration von $\frac{1}{60}$. Zur spectroskopischen Beobachtung wird die Flüssigkeit in eine kleine, rechteckige, flache Flasche gefüllt, welche ca. 1,50 ccm aufzunehmen vermag und mit eingeschliffenem Stöpsel verschiebbar ist, und wird mit einem Tropfen Schwefelammoniumlösung durchgeschüttelt. Ein zweites Fläschchen wird mit der reinen Blutlösung, die ebenfalls mit einem Tropfen Schwefelammonium durchgeschüttelt wird, gefüllt.

Bekanntlich zeigt das reducirte Hämoglobin im reinen Blute nur einen breiten Streifen in Gelb, während Kohlenoxyd-Hämoglobin, einerlei ob in saurer oder alkalischer Lösung oder reducirt, überall zwei breite Bänder in Gelb hervorruft. Der eine Streifen des reducirten Hämoglobins liegt genau dort, wo zwischen den beiden Streifen des Kohlenoxyd-Hämoglobins das Gelb hervortritt. Die Beobachtung selbst wird mittelst eines empfindlichen Taschenspectroskopes ausgeführt und sind auf diese Weise noch 0,03 Volumprocente nachzuweisen.

Das für die Versuche nöthige Blut wird nach C. H. Wolff auf folgende Weise hergerichtet und aufbewahrt. Man vermischt defibrinirtes Blut mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Boraxlösung, hebt diese Mischung auf und versetzt beim jedesmaligen Gebrauch 1 ccm derselben mit 19 ccm Wasser, um die vorgeschriebene Verdünnung auf $\frac{1}{40}$ zu erreichen.

Zum Nachweise geringster Mengen von Kohlenoxyd leiten de la Harpe und Reverdin¹⁾ die zu untersuchende, durch Glaswolle oder Baumwolle filtrirte Luft über reine, trockne, im Oelbade und zweckmässig in einem Fractionirkölbchen befindliche Jodsäure und hierauf in eine Lösung von Stärkekleister in destillirtem Wasser. Das Kohlenoxyd wird hierbei zu Kohlensäure oxydirt und das gleichzeitig frei werdende Jod färbt den Stärkekleister blau. Man leitet die vorher durch Bleilösung gewaschene Luft im langsamen Strome durch die Jodsäure. Beim Durchleiten von 9 Liter Luft mit einem Gehalte von 1—2 Hunderttausendstel CO soll nach 20 Minuten noch eine sehr deutliche Blaufärbung erhalten werden.

Einen sehr scharfen Nachweis von Kohlenoxyd hat auch Winkler mitgetheilt. Man kann mittelst dieser Methode noch 0,01 ccm nachweisen. Man lässt das zu prüfende Gas durch ein zu einer feinen Capillare ausgezogenes Rohr in langsamem Strome durch etwa 3 ccm einer in einem Probircylinder befindlichen Kochsalz-Kupferchlorürlösung (Bereitung siehe unten). Dann verdünnt man mit dem 4 fachen Volumen Wasser und fügt einen Tropfen Natriumpalladiumchlorürlösung (S. 1094) hinzu. Je nach der Menge des vorhandenen Kohlenoxydes erhält man eine reichliche

¹⁾ Chem. Z. 1888, 1726.

Ausscheidung von schwarzem Palladium, deutliche dunkle Wolken oder eine eben noch erkennbare Reaction.

Zur Bereitung der Kochsalz-Kupferchlorürlösung stellt man sich eine Auflösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlösung her, welcher man zweckmässig wenige Tropfen Salzsäure zusetzt, um ihre Neigung, (grünes) Oxychlorid an der Luft abzuscheiden, einigermaassen zu benehmen.

Es sei hier noch die Prüfung auf Gasentweichung in geschlossenen Räumen nach Schauffler¹⁾ besprochen. Man wendet hierzu eine im Liter 3,75 g Palladiumchlorür und 1,25 g Goldchlorür enthaltende Lösung von Gold-Palladiumchlorür an. Nach Schauffler reicht eine derartige, 16 Mark kostende Lösung für 15—20 000 Versuche aus. Man bricht den aus weissem Filtrirpapier gebildeten Papierstreifen der Länge nach einmal, um nur drei Berührungslinien mit den Glasröhrchen, in welche das Papier kommt, zu haben und so einem Ankleben des Papiers an das Glas vorzubeugen.

Eine Anzahl 250 ccm fassender, ganz mit Wasser gefüllter Flaschen, die mit Kautschukstöpsel geschlossen sind, durch welche Glasröhren gehen, befinden sich in einem Korb. Die in die Flaschen reichenden Enden der Glasröhrchen sind verschlossen, während in den anderen Enden Papierstreifen stecken und zwar nur so weit hineinreichend, dass sie gerade darin festhalten. Die Flaschen werden nun im Abstände von je 2 m längs der zu untersuchenden Gasleitung hingestellt, die Papierstreifen werden mit der Gold-Palladiumlösung befeuchtet, die Flaschen hierauf entleert und die Kautschukpfropfen umgekehrt in die nun mit Zimmerluft gefüllten Flaschen gesteckt. Man hat bei dieser Probe darauf Acht zu geben, dass in dem betreffenden Raume nicht mit Schwefelwasserstoff, Quecksilber oder Alkohol²⁾ gearbeitet wird.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die von Carret³⁾ behauptete Verunreinigung der Zimmerluft mit Kohlenoxyd⁴⁾ durch eiserne Oefen nach Versuchen Michaud's⁵⁾ und der Commission der französischen Akademie⁶⁾ nur dann stattfindet, wenn die Oefen rothglühend sind. Nach Regnault und Chevreul⁷⁾ kann Kohlenoxyd nur durch Verkohlung des

¹⁾ J. Gasbel. 1888, 834 aus J. des usines à gaz; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb.“ 11, 208.

²⁾ Auch Alkoholdampf macht das Papier schwarz, während es sich in mit Zwiebelgeruch gesättigter Luft gelb färbt.

³⁾ C. r. 60, 793; 61, 417.

⁴⁾ Wir folgen bei diesen Literaturcitatzen der schon S. 1092 erwähnten Abhandlung von Fischer.

⁵⁾ C. r. 60, 966; 66, 271.

⁶⁾ C. r. 68, 1006.

⁷⁾ C. r. 60, 794.

auf die eisernen Heizflächen abgesetzten organischen Staubes in die Zimmerluft gelangen. — Die hierdurch gebildeten Kohlenoxydmengen können nach Fischer (l. c.) offenbar nur bei grosser Fahrlässigkeit wahrnehmbar werden. Die hierbei gleichzeitig auftretenden empyreumatischen Stoffe machen sich z. B. bemerkbar, wenn ein Ofen nach längerer Zeit zum ersten Male wieder geheizt wird, ohne vorher abgestäubt zu sein. Diese Luftverunreinigung mit Kohlenoxyd lässt sich nach Fischer somit vermeiden, wenn man durch Aussetzen der Heizapparate mit feuerfesten Steinen das Glühendwerden der Eisenwände verhütet.

5. Die Bestimmung der **organischen Substanzen, des Staubes**¹⁾ und der **Mikroorganismen** beginnt erst in neuester Zeit ausgebildet zu werden. Die Thatsache, dass einerseits als Maassstab für die Stärke der Verunreinigung der Luft ihr Kohlensäuregehalt nicht betrachtet werden kann und dass andererseits weder die Höhe des Gehaltes an Kohlensäure, Wasserdampf und Kohlenoxyd, noch eine besonders abnorme Höhe der Temperatur, noch endlich ein Mangel an Sauerstoff die bekannten schädlichen Wirkungen überfüllter Räume genügend erklären, führte zur Vermuthung, dass diese krankmachenden (Kopfweh, Uebelkeit, Ohnmacht erzeugenden) Ursachen wahrscheinlich in gewissen Ausscheidungen der Athmungsorgane, in den Ausdünstungen der Haut und in verschiedenen Zersetzungsprocessen, welche in den Kleidern und auf der oft ungenügend gepflegten Haut des Menschen vor sich gehen, zu suchen sind²⁾. Eine unmittelbare Consequenz dieser Erkenntniss ist die erhöhte Aufmerksamkeit, welche man neuerdings der Bestimmung der organischen Substanzen, des Staubes und der Mikroorganismen zuwendet.

Uffelmann³⁾ bestimmte die organischen Stoffe in der Luft durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, von welcher 1 ccm 0,395 mg enthielt, somit 0,1 mg = 0,07 ccm Sauerstoff abgab. An einem 1 Liter fassenden Sauger war durch eine Klammer in senkrechter Lage ein Reagensglas befestigt, welches vorher durch Kochen mit Kaliumpermanganatlösung von allen oxydirbaren Stoffen befreit worden war. Dasselbe erhielt eine Füllung von 9 ccm reinsten, selbst destillirten Wassers und genau 1 ccm Kaliumpermanganatlösung nebst einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und wurde dann mit einem doppelt durchbohrten Kautschukkork geschlossen. Durch die eine Oeffnung reichte ein in Kaliumpermanganatlösung mehrfach ausgespültes Glasrohr bis zum unteren Ende des Reagensglases. Dieses Glasrohr hatte oberhalb des Korkes eine halbkugelförmige Aus-

¹⁾ Nach Uffelmann (Arch. Hyg. 1888, 262) ist die grösste Menge der oxydirbaren organischen Stoffe in der Luft staubartig.

²⁾ Vergl. Landauer, „Fortschritte der Hygiene“, Chem. Z. 1892, 815 und Uffelmann, (Arch. Hyg. 1888, 262).

³⁾ Arch. Hyg. 1888, 262; Z. angew. Ch. 1888, 657.

buchtung und enthielt hier reinste, mit Kalipermanganat behandelte, dann mit reinstem destillirten Wasser ausreichend gespülte und wieder getrocknete, nach dem Trocknen zerkleinerte Glaswolle, oder auch geglähte und zerkleinerte Asbestmasse, gepresst in 2 cm hoher Schicht. Durch die zweite Oeffnung des Kautschukkorkes reichte ein anderes Glasrohr nur eben bis an die untere Fläche des Korkes und war an seinem, den letzteren nach oben überragenden Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, welches aus einem, die obere Oeffnung des Saugers luftdicht schliessenden Kautschukkork hervorging. Wurde der unten am Sauger befindliche Hahn geöffnet, so floss hier das Wasser (1 Liter) ab, und gleichzeitig drang Luft durch die Glaswolle und das lange Glasrohr in die Kalipermanganatlösung des Reagensglases, aus ihr in das kürzere Glasrohr und durch letzteres, bezw. den Kautschukschlauch und das rechtwinklig gebogene Glasrohr in den Sauger. Nach vollständiger Entleerung des letzteren, worauf etwa 12 Minuten verstrichen, wurde er neu gefüllt und dies wiederholt, bis 10, 15, 20 oder noch mehr Liter Luft hindurchgegangen waren. Es wurde sodann die Glaswolle, bezw. die Asbestmasse, mit 60 ccm reinsten destillirten Wassers, 2 ccm Kalipermanganatlösung, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure in einem reinen Glase übergossen, geschüttelt, 5 Minuten lang gekocht und mit Oxalsäure (0,7875:1000 in zehnfacher Verdünnung) titirt. Ebenso wurde die im Reagensglase befindliche Kalipermanganatlösung 5 Minuten lang gekocht und mit dieser verdünnten Oxalsäurelösung titirt.

Um die staubförmigen organischen Stoffe der Luft zu bestimmen, wird nach Uffelmann eine 10 Liter fassende Flasche mit Leitungswasser ganz gefüllt, ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen fest aufgesetzt, durch die eine Oeffnung ein Glasheber tief eingeführt, in der anderen ein Glasrohr befestigt, welches mit seinem unteren Ende den Wasserspiegel nicht berührt, an dem oberen bauchigen Ende aber mit mehrfach ausgeglühter, ziemlich fest gepresster Asbestmasse reichlich 2 cm hoch gefüllt ist. Durch den Heber wird das Wasser in etwa 40 Minuten entleert. Man bringt sodann die Asbestmasse in 60 ccm reinstes Wasser, schüttelt stark, fügt 2 ccm Kaliumpermanganatlösung nebst 1 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu, kocht 5 Minuten lang und titirt mit Oxalsäure zurück. Die Endreaction wird mit Hülfe eines Taschenspectroskopes festgestellt.

Um die Mikroorganismen nach Zahl und Art zu bestimmen, saugt man etwa 20 Liter Luft durch 5 ccm Wasser und einen Glaswollbausch, mischt beide und setzt Nährgelatine zu. Oder man stellt Platten mit Nährgelatine, sterile Fleischbrühe o. dgl. in dem betreffenden Raume auf.

Bei der Bestimmung der organischen Stoffe verbrauchten 10 Liter Luft auf dem Hofe der Universität Rostock 0,15 bis 1,27 ccm Perman-

ganatlösung, auf freiem Felde 0,10 bis 1,02 ccm und an der Küste 0,06 bis 0,40 ccm. Durch Regen wird der Gehalt der Luft an organischen Stoffen geringer. Die grösste Menge der oxydirbaren organischen Stoffe in der Luft ist staubartig.

Die Menge der in 1 cbm Luft enthaltenen Keime schwankte im Sommer auf dem Universitätshofe zwischen 150 und 1300, auf freiem Felde 150 bis 750, am Strande 50 bis 300. Im Allgemeinen war der Gehalt der Luft an Mikroben gross bei hohem Gehalt an organischen Stoffen. Die Mikroorganismen bestanden zu etwa $\frac{2}{3}$ aus Spaltpilzen.

Als Maassstab für die Stärke der Verunreinigung der Luft ist der Kohlensäuregehalt nicht wohl zu betrachten, viel besser eignet sich hierzu der Gehalt an organischen Stoffen. Uffelmann schlägt vor, die Luft nicht mehr als rein zu erklären, von welcher 1 cbm mehr als 12 ccm Sauerstoff zur Oxydation erfordere. Bei diesem Gehalte vermag der normale Geruchssinn eben die Anwesenheit unangenehmer Riechstoffe in der Luft wahrzunehmen.

Canalluft enthielt 0,6 bis 2 Proc. Kohlensäure (vgl. Wagner-Fischer's Jahresb. 1883 S. 1189). Die organischen Stoffe in 10 Liter Canalluft erforderten nur 1,24 ccm Permanganatlösung, somit für 1 cbm 8,68 ccm Sauerstoff. 10 Liter enthielten 0 bis 8, im Mittel 3 Keime.

Die Bestimmung der organischen Substanzen in der Luft ist keineswegs so einfach und leicht, als sie sich in der Beschreibung auf dem Papiere ausnimmt.

Archarow¹⁾ hat nun eine Arbeitsvorschrift gegeben, bei deren Befolgung man den Unterschied im Gehalte der Luft an organischen Stoffen für verschiedene Wohnräume ermitteln kann, wenn dieser Unterschied mindestens 25 Proc. beträgt. Die Luft muss in sehr kleinen Bläschen durch die vorher stark angesäuerte Chamäleonlösung gehen, welche letztere bis zu einer bestimmten Temperatur (am besten 43° C.) erwärmt wird und keine zu starke Concentration haben darf. Am geeignetsten erwies sich eine Lösung von 0,026 g KMnO_4 in 1 Liter. Alle beim Versuche benutzten Utensilien müssen vorher durch Sieden mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung vollständig gereinigt werden, und die Durchführung der Untersuchung soll stets auf dieselbe Weise vorgenommen werden. Der von Archarow benutzte Apparat bestand aus einer 39 cm langen und 1 cm weiten, dickwandigen Eprouvette aus Glas, welche an ihrem oberen Ende zur Aufnahme eines doppelt durchbohrten Gummistöpsels erweitert ist und zur Aufnahme der mit Schwefelsäure angesäuerten Chamäleonlösung dient. Durch die Bohrungen des Stopfens geht eine kurze

¹⁾ Arch. Hyg. 1891, 229; Hygien. Rundschau 1892, 126; referirt von Landauer in seinen „Fortschritten der Hygiene“, Chem. Z. 1892, 815.

und eine bis fast auf den Boden des Probirrohrs reichende Glasröhre, an deren unterem Ende 3 oder 4 feine Einschnitte gemacht sind, welche bewirken, dass die Luft bei der Aspiration in Form feinsten Bläschen durch die Chamäleonlösung perlt. Drei solcher, mit je 10 ccm Chamäleonlösung gefüllter Eprouvetten werden durch Gummischläuche miteinander verbunden. Die Luft, welche ein mit Manometer versehener Aspirator ansaugt, passirt vor dem Eintritt in den Apparat eine sich allmählich erweiternde Glasröhre mit reiner, in sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung gekochter und mit destillirtem Wasser gewaschener Glaswolle, die allen Staub zurückhält. Die vom Verf. bei 15 Analysen erhaltenen Zahlen zeigen untereinander eine ganz befriedigende Uebereinstimmung.

Welz¹⁾ hat eine während eines vollen Jahres durchgeführte bacteriologische Untersuchung der Luft von Freiburg i. Br. vorgenommen. Sein Verfahren bestand im Princip darin, dass er 10 Liter Luft durch Glaskölbchen sog, welche mit einer aus 6 Th. Glycerin und je 7 Th. Bouillon und Wasser bestehenden Flüssigkeit gefüllt waren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Gehalt der Luft an Spaltpilzen im Freien und in menschlichen Wohnungen, welche sonst unter guten sanitären Verhältnissen stehen, liess sich nicht nachweisen. Einen auffallend erhöhenden Einfluss auf die Bacterienmenge hatten bei hoher Temperatur die Nebel. Die auf Bergen angestellten Luftuntersuchungen zeigten eine wesentlich geringere Menge und eine gleichmässige Verbreitung weniger Arten.

Schliesslich sei hier noch eine einfache Methode der Luftuntersuchung auf pathogene Keime mitgetheilt, die nach Emmerich und Trillich²⁾ bestens empfohlen werden kann, wenn es sich nicht hierbei um genaue Zählung der Keime handelt.

In das obere Drittel einer 0,5 cm weiten und 10—15 cm langen Glasröhre bringt man einen Pfropf aus Watte oder Glaswolle und verschliesst die beiden Oeffnungen der Röhre ebenfalls mit Wattepfropfen. Nun wird die Röhre bei 160° sterilisirt. Nach dem Erkalten verbindet man das untere Ende der Röhre mit einem Aspirator, dann nimmt man den äusseren Wattepfropf des oberen Endes ab und saugt ca. 100—200 Liter Luft durch die Röhre. Bei nicht zu schneller Aspiration bleiben die Keime in dem im oberen Drittel der Röhre befindlichen Watte- oder Glaswollepfropf zurück. Nach Beendigung der Aspiration flambirt man sowohl das obere als das untere Ende der Röhre, entfernt aus letzterem den Wattepfropf und schiebt mittelst geglühtem Platindraht den Watte- oder Glaswollepfropf, welcher die Keime der durchgesaugten Luft enthält, in ein

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene 1892, 121; Hygien. Rundschau 1892, 125 (nach dem oben citirten Referate von Landauer in Chem. Z.).

²⁾ „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen“ 1889, 173.

Gelatineröhrchen. Die Gelatine wird verflüssigt, gut gemischt und auf eine Glasplatte ausgegossen. Der Wattepfropf wird mit zwei sterilisirten Pincetten zerzupft und die Fasern gleichmässig in der Gelatine vertheilt. Man kann dann später die Colonien bei 80facher Vergrösserung untersuchen, isolirt abimpfen etc. Wenn es sich nicht um genaue Zählung, sondern um Untersuchung der Luft auf pathogene Keime handelt, leistet diese einfache Methode, wie schon erwähnt, die besten Dienste.

Kommt es jedoch auf genaue Ermittlung der Zahl der Luftkeime an, dann wendet man zweckmässig die Methode von Petri¹⁾ an, mit welcher man wesentlich grössere Zahlen erhält als mit der eben beschriebenen Methode.

Zur Bestimmung des Staubgehaltes der Luft saugt Aitken etwas Luft in einen kleinen, mit feuchter, staubfreier Luft gefüllten Behälter und zählt die gebildeten Nebeltröpfchen. Maurer²⁾ beschreibt den Apparat genauer. Gebirgsluft enthält in 1 ccm etwa 200, Luft in Städten u. s. w. 200000 Staubtheilchen.

Schliesslich sei hier noch hingewiesen auf die quantitative Bestimmung der in der Luft enthaltenen Mikroorganismen nach Hesse³⁾ und auf den einfachen Apparat zur Bestimmung der Zahl der Mikroben in der Luft von Lucas⁴⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene **1887**, Bd. III, S. 1; Emmerich und Trillich, „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen“ **1889**, 173. Die Petri'sche Methode ist im 3. Bd. unserer „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

²⁾ Z. Instr. **1891**, 292; Z. angew. Ch. **1892**, 77.

³⁾ Mittheil. a. d. kaiserl. Gesundheitsamte **2**, 182; Chem. Centralbl. **15**, 251.

⁴⁾ Pharm. Journ. and Trans. **1891**, 65 und 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“.

Wasser.

Von

Dr. O. Mertens,

technischer Chemiker in Cassel.

Die Untersuchung des Wassers ist, je nachdem es zu häuslichen oder gewerblichen Zwecken benutzt werden soll, eine verschiedene. Während bei der Untersuchung von Trinkwasser die quantitative Bestimmung des Gesamtrückstandes, der Schwefelsäure, des Chlors, der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Kalks (der Magnesia), des Ammoniaks und der organischen Substanzen von grosser Wichtigkeit ist, genügt für die Prüfung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken die Bestimmung des Rückstandes, der alkalischen Erden, des Chlors, der Schwefelsäure und des Eisenoxyduls vollkommen. Ja der mit diesen Untersuchungen vertraute Chemiker wird in vielen Fällen schon aus der qualitativen Untersuchung sein Urtheil über die Brauchbarkeit eines Wassers zu gewerblichen Zwecken abgeben können.

Alle sonst noch gewöhnlich im Wasser vorkommenden Bestandtheile: Kieselsäure, Kohlensäure, Thonerde, Alkalien, Phosphorsäure etc. sind für die Brauchbarkeit eines Wassers von nur untergeordneter Bedeutung, weshalb ich die Art und Weise ihrer Bestimmung möglichst kurz am passenden Orte angeben werde.

Auf den Nachweis von mineralischen Giften oder weiteren zufällig in das Wasser gelangten Verunreinigungen kann hier weiter keine Rücksicht genommen werden.

1. Bestimmung des festen Rückstandes, der mineralischen Substanzen und des Glühverlustes.

500—1000 ccm Wasser werden in einer gewogenen Platin- oder Nickelschale bei gelinder Wärme an einem staubfreien Orte bis fast zur Trockne verdampft; den letzten Rest des Wassers verjagt man, um etwaige Verluste durch Spritzen zu vermeiden, am besten auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird schliesslich längere Zeit im Luftbade bei 100° C. (höhere

Temperatur ist zu vermeiden, da sonst leicht Verluste durch Verflüchtigung entstehen) bis zum constanten Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Zur Bestimmung der mineralischen Substanzen und des Glühverlustes wird der oben erhaltene Abdampfrückstand so lange bis zur schwachen Rothglut erhitzt, bis alle organischen Stoffe verbrannt und der Rückstand rein weiss geworden ist. Nach dem Erkalten wird derselbe, um den durch Glühen entstandenen Aetzkalk wieder in kohlen-sauren Kalk überzuführen, mehrmals mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammon auf dem Wasserbade eingedampft und wieder bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Gewichts-differenz des ungeglühten und geglühten Rückstandes ergibt einerseits den Glühverlust, andererseits die mineralische Substanz. Der Glühverlust kann zur annähernden Bestimmung der organischen Substanzen dienen; dieselbe wird aber stets zu hoch ausfallen, sobald das Wasser grössere Mengen von Nitraten und Chloriden enthält.

2. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens und der Thonerde, des Kalkes und der Magnesia.

Der bei der vorigen Bestimmung erhaltene Rückstand wird zweckmässig zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia, sowie, falls dies verlangt wird, der Kieselsäure, des Eisens und der Thonerde verwandt. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand mit Wasser und Salzsäure übergossen und in der bedeckten Schale so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Kohlensäure verjagt ist. Hierauf wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und wiederum mit Salzsäure versetzt, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Dieselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Im Filtrate werden Eisen und Thonerde, Kalk und Magnesia in der gewöhnlichen Weise (s. Kalkstein S. 658) bestimmt.

3. Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien.

250—500 ccm Wasser werden mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit heissem Chlorbarium in geringem Ueberschusse versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wird nach dem Absetzen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sein Gewicht, mit 0,343 multiplicirt, giebt dann die Menge der im Niederschlage enthaltenen Schwefelsäure (SO₃) an. Zur Bestimmung der Alkalien werden Filtrat und Waschwasser zur Trockne verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen, mit Ammoniak versetzt und kohlen-saures Ammon so lange hinzugefügt, als dadurch noch

eine Fällung entsteht. Hat sich der Niederschlag vollständig abgeschieden, so wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und Filtrat und Waschwasser unter Zusatz von einigen Tropfen kohlen-sauren und oxals-auren Ammoniaks in einer Platinschale verdampft. Der trockne Rückstand wird zur Verjagung der Ammoniaksalze vorsichtig geglüht, der Rest in wenig heissem Wasser gelöst, durch ein möglichst kleines Filter in ein gewogenes Platinschälchen filtrirt und sammt dem Waschwasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der gut getrocknete Rückstand wird bis zum beginnenden Schmelzen der Alkalichloride erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Da eine Trennung der Alkalichloride nicht von praktischer Bedeutung ist, so übergehe ich dieselbe unter Hinweis auf grössere analytische Werke.

4. Bestimmung des Chlors.

In 100—200 ccm Wasser (bei geringem Chlorgehalt ist ein Eindampfen bis ca. auf die Hälfte zu empfehlen) wird das Chlor in bekannter Weise durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung unter Zusatz von einigen Tropfen neutralem chromsauren Kali bestimmt. Durch Multiplication der verbrauchten ccm Silberlösung mit 0,00355 erhält man die Menge des im Wasser enthaltenen Chlors.

5. Bestimmung der Salpetersäure.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wendet man zweckmässig die Methode von Schulze, modificirt von Tiemann an, die auf der Zersetzung der Nitate durch Salzsäure und Eisenchlorür in Stickoxyd, Eisenchlorid und Wasser und auf der Messung des gebildeten Stickstoffoxyds beruht. Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich des beistehend abgebildeten Apparates.

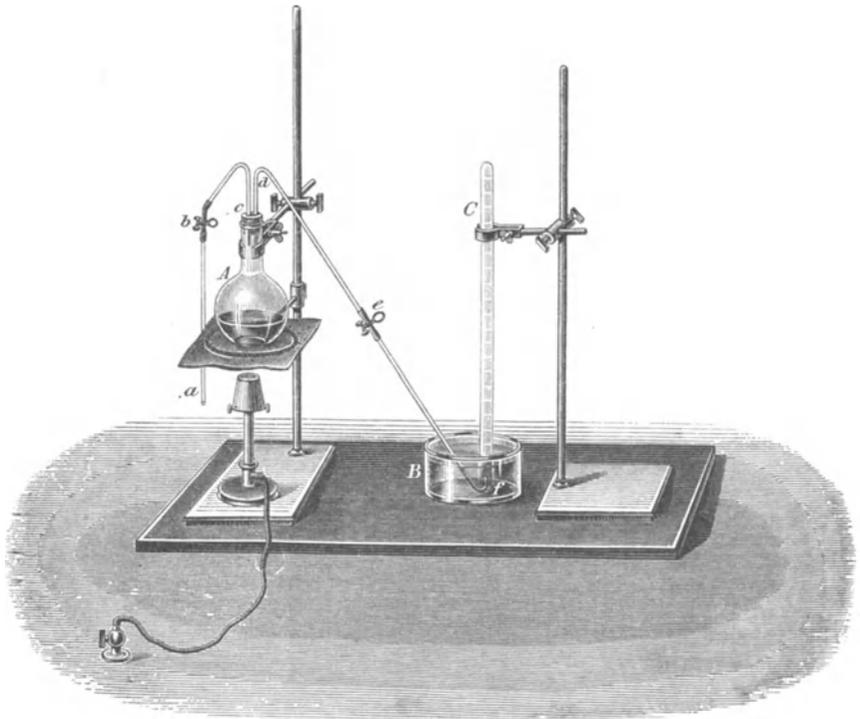
Das Zersetzungsgefäss *A*, ein Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt, ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrungen die Röhren *b c* und *d e* gehen, die bei *b* und *e* durch Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *f* verbunden und mit Quetschhähnen versehen sind. *b c* ist bei *c* ca. 2 cm unterhalb des Stopfens zu einer feinen Spitze ausgezogen, während *d e* mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. *B* ist eine Glaswanne, die mit 10 proc. ausgekochter Natronlauge gefüllt ist, *C* ein in $\frac{1}{10}$ ccm getheiltes, mit derselben Natronlauge gefülltes Messrohr.

Die Bestimmung der Salpetersäure wird nun in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem 250 ccm Wasser in einer Porzellanschale bis auf ca. 50 ccm eingeeengt worden sind, spült man die Flüssigkeit sammt dem ausgeschie-

denen Niederschlag in das Zersetzungsgefäß *A* und fährt mit dem Einkochen derselben bis auf 15—20 ccm bei offener Röhre fort. Man taucht nun das untere Ende der Röhre *def* in das mit 20 proc. Natronlauge gefüllte Gefäß *B* und lässt die Wasserdämpfe durch dieselbe einige Minuten lang entweichen. Haben die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Apparate vertrieben, so steigt, wenn man den Kautschukschlauch bei *e* mit dem Finger zusammendrückt, die Natronlauge schnell in *ef* zurück und fühlt

Fig. 111.



einen gelinden Schlag an demselben. Der Quetschhahn bei *e* wird dann geschlossen und das Einkochen, während *abc* offen bleibt, so lange fortgesetzt, bis nur noch etwa 10 ccm im Zersetzungskolben vorhanden sind. Nachdem der Quetschhahn bei *b* geschlossen, wird die Flamme sofort entfernt und die Röhre *a* mit Wasser vollgespritzt, wobei man darauf zu achten hat, dass kein Luftbläschen bei *b* zurückbleibt. Nun wird die Messröhre *C* über das untere Ende des Rohres *def* geschoben, so dass die letztere ungefähr 2 cm in dieselbe hineinragt. Haben sich die Schläuche bei *b* und *e* zusammengezogen, so taucht man die Röhre *a* in ein kleines, mit 20 ccm ausgekochter Eisenchlorürlösung gefülltes Becherglas und lässt

durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahns bei *b* ca. 15 ccm derselben in das Zersetzungsgefäss *A* einfließen. Hierauf taucht man die Röhre *a* in ein anderes, mit ausgekochter Salzsäure gefülltes Gläschen und lässt so viel von derselben nachfließen, bis die Eisenchlorürlösung aus der Röhre *a b c* verdrängt ist. Man erwärmt nun den Kolben *A* schwach, bis sich die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufblähen, ersetzt dann den Quetschhahn bei *e* durch die Finger und lässt bei stärker werdendem Druck das entwickelte Stickoxydgas langsam in die Messröhre *C* steigen. Schliesslich wird stärker und so lange erhitzt, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr verändert. Ist dies erreicht, so entfernt man die Röhre *e f* aus dem Messrohre *C* und bringt dasselbe mittelst eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens in einen grossen, mit Wasser gefüllten Glaszylinder. Nach halbstündigem Stehen ermittelt man die Temperatur des Wassers, liest den Barometerstand ab und ebenso das Volumen des Stickoxyds, indem man das Rohr an einer Klemme soweit emporzieht, dass die Flüssigkeit in demselben mit einem Cylinder in gleichem Niveau steht.

Das gefundene Volum wird nach der Formel

$$V_1 = \frac{V (b-w)}{(1 + 0,00366 t) 760} \text{ auf } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm Barometerstand reducirt,}$$

wobei V_1 das Volum bei 0^0 und 760 mm B., V das abgelesene Volum, b den Barometerstand in mm, w die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur des Wassers nach Celsius bedeutet. Aus dem gefundenen Volum erhält man die Salpetersäure in Milligrammen, wenn man V_1 mit 2,413 multiplicirt. Da im Wasser etwa vorhandene salpetrige Säure bei dieser Bestimmungsmethode ebenfalls als Salpetersäure gefunden wird, so muss man für jeden gefundenen Gewichtstheil salpetriger Säure 1,421 Gewichtstheile Salpetersäure in Abzug bringen.

Eine Aenderung des für diese Bestimmung gebräuchlichen Apparates hat Kratschmer (Z. anal. Ch. 1887, 608) angegeben, auf die hiermit verwiesen werden soll.

6. Salpetrige Säure.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure wird schnell und gut nach der Chamäleonmethode von Feldhausen-Kubel, die auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch übermangansaures Kali beruht, ausgeführt. Man gebraucht zu derselben eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon, die 3,92 g im Liter enthält, ferner eine Lösung von übermangansaurem Kali, die durch Auflösen von 0,34—0,36 g dieses Salzes in 1 Liter Wasser erhalten wird. Den Titer des letzteren stellt man zweckmässig so, dass 1 ccm derselben 1 ccm der Eisenlösung und mithin 0,19 mg salpetriger Säure entspricht. Die Ausführung des Versuches geschieht folgendermaassen:

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit einem Ueberschuss von Chamäleonlösung (5—20 ccm) versetzt, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) hinzugefügt und nun mit der Eisenlösung titrirt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, worauf man erstere nochmals bis zur schwachen Röthung zusetzt. Zieht man von der Menge der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die der zugesetzten Eisenlösung entsprechenden Cubikcentimeter ab, so giebt die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 0,19, die in 100 ccm Wasser enthaltenen Milligramme salpetriger Säure an.

7. Bestimmung des Ammoniak.

1000—2000 ccm Wasser verdampft man in einer Platin- oder Porzellanschale an einem ammoniakfreien Orte, nachdem sie mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt worden sind, zuerst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand des verdampften Wassers bringt man in das Hüfner'sche oder Knop-Wagner'sche Azotometer (S. 68) und zersetzt ihn mit unterbromigsaurem Natron. Aus dem abgeschiedenen Stickstoff bestimmt man das im Wasser enthaltene Ammoniak. Steht ein solcher Apparat nicht zu Gebote, so kann man das Ammoniak aus dem oben erhaltenen Rückstand durch Destillation mit Natronlauge bestimmen, indem man das Destillat in verdünnter titrirter Schwefelsäure auffängt. Ist alles Ammoniak ausgetrieben, so ermittelt man die Menge der noch freien Säure mittelst titrirten Barytwassers und hieraus auch die Menge des Ammoniak.

8. Bestimmung der organischen Substanzen.

Von allen bis jetzt zur Bestimmung der organischen Substanzen angeführten Methoden existirt keine, die vollständig ihren Zweck erfüllt. Da die meisten derselben ziemlich umständlich und immerhin von nur zweifelhaftem Werthe sind, so begnügt man sich ziemlich allgemein mit der Feststellung, wie viel übermangansaures Kali durch die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen reducirt wird. Wenngleich nun diese Methode, da verschiedene organische Substanzen je nach ihrer Natur verschiedene Mengen übermangansaures Kali reduciren, ebenso wenig wie die andern einen Zahlenausdruck für die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen giebt, so bietet sie doch immerhin einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des zu untersuchenden Wassers. Zur Ausführung dieser von Kubel angegebenen Methode gebraucht man eine Oxalsäure, die 0,63 g im Liter enthält, sowie eine Chamäleonlösung, die man sich durch Auflösen von 0,32 g krystallisirten übermangansauren Kali in 1 Liter Wasser be-

reitet. Die Titerstellung der Lösungen muss genau unter denselben Verhältnissen wie späterhin beim Titriren der organischen Substanzen ausgeführt werden. Man verfährt hierbei wie folgt:

100 ccm destillirtes Wasser werden in einem geräumigen Kochfläschchen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und zum Sieden erhitzt. Darauf lässt man aus einer mit Glashahn versehenen Bürette 3—4 ccm Chamäleonlösung hinzufliessen, kocht die rothe Flüssigkeit genau 10 Minuten, fügt 10 ccm der titrirten Oxalsäurelösung und schliesslich zu der farblos gewordenen Flüssigkeit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung hinzu. Bei der Bestimmung der organischen Substanz im Wasser verfährt man in ganz gleicher Weise. Man verwendet ebenfalls 100 ccm Wasser, 5 ccm Schwefelsäure und soviel Chamäleonlösung, dass die rothe Farbe der Flüssigkeit auch beim Kochen von genau 10 Minuten Dauer nicht verschwindet. Von den bei dem Versuche verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung zieht man die zur Oxydation der 10 ccm Oxalsäure erforderlichen Cubikcentimeter ab und erhält aus der Differenz die zur Oxydation der organischen Substanz nothwendig gewesene Menge Chamäleonlösung. Gute Brunnenwässer gebrauchen nicht mehr als 1—2 ccm Chamäleonlösung zur Oxydation der organischen Substanz in 100 ccm. Enthält das Wasser salpetrige Säure, die ebenfalls reducirend auf das übermangansaure Kali einwirkt, so muss man für jeden gefundenen Theil salpetriger Säure 1,66 Th. Kaliumpermanganat in Abzug bringen. Sind grössere Mengen Ammoniak im Wasser enthalten, so dampft man das Wasser vor Ausführung der Untersuchung schnell auf etwa die Hälfte seines ursprünglichen Volumens ab, füllt es mit destillirtem Wasser wieder auf und verwendet es nun zur Bestimmung der organischen Substanz.

9. Bestimmung der Phosphorsäure.

1000 ccm Wasser werden in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz schwach geglüht, in Salpetersäure gelöst, von der etwa ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt und in dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon ausgefällt. Die weitere Behandlung des Niederschlages s. S. 574

Anhang.

I. Qualitativer Nachweis von salpetriger Säure, Salpetersäure und Ammoniak.

Salpetrige Säure. Zum qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure versetzt man 50 ccm Wasser mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure oder Essigsäure von 1,040 spec. Gew. und fügt etwas Jodkalium-

stärkelösung¹⁾ hinzu. Tritt sofortige Blaufärbung ein, so ist die Gegenwart von salpetriger Säure nachgewiesen.

Nach Lajoux (Chem. Z. 1889, 308) werden zum Nachweis der salpetrigen Säure einige ccm Wasser in einer Porzellanschale eingedampft und einige Tropfen Acetophenol (3 g gereinigtes Phenol und 37 g Eisessig), sodann Wasser und Ammoniak zugesetzt; eintretende Gelbfärbung zeigt Nitrite an.

Salpetersäure. Zum Nachweis derselben verdampft man 2—3 ccm Wasser in einem kleinen Porzellanschälchen bis fast zur Trockne, fügt einige Tropfen Brucinlösung (1 : 800) oder etwas Diphenylamin und 5—6 Tropfen reine conc., von salpetriger Säure freie Schwefelsäure hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt rothe resp. blaue Färbung ein. Giebt die Schwefelsäure beim Vermischen mit Brucinlösung eine rosa Färbung, so kocht man 50 ccm derselben mit einer Messerspitze fein gepulverten Schwefels einige Minuten, giesst die also gereinigte Säure vorsichtig vom Schwefel ab und hebt sie zum Gebrauch gut verschlossen auf.

Ammoniak. Zur Prüfung auf Ammoniak werden 100 ccm Wasser mit 0,5 ccm Natronlauge und 1 ccm kohlenurem Natron versetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder gegossen und mit 1—2 ccm des Nessler'schen Reagens versetzt. Ist Ammoniak vorhanden, so entsteht eine gelbrothe bis rothe Färbung oder ein ebenso gefärbter Niederschlag.

II. Bestimmung der Härte.

In Fällen, wo es sich um eine möglichst schnelle Bestimmung von Kalk und Magnesia, welche die sogenannte Härte eines Wassers bedingen, handelt, kann man sich mit Vortheil der Methode von Clark, modificirt von Faisst und Knauss bedienen, die darauf beruht, dass eine zu kalk- (resp. magnesia-)haltigem Wasser zugesetzte Seifenlösung so lange unter

¹⁾ Zur Bereitung der Jodkaliumstärkelösung (s. Z. anal. Ch. 25, 27) werden 5 g feingeriebenes Stärkemehl in einen Erlenmeyer'schen Literkolben gebracht, 50 ccm Wasser hinzugefügt, gut umgeschüttelt, etwa an den Wänden haftende Stärke mit der Spritzflasche abgespritzt und mittelst einer Pipette 28 ccm Kalilauge (1 Th. mit Alkohol gereinigtes Kali auf 2 Th. Wasser) unter stetem Umschütteln hinzugefügt. Hierauf wird wieder stark geschüttelt, bis eine gleichförmige gelatinöse Masse entstanden ist. Zu diesem werden 500 ccm Wasser und 2 g Jodkalium gesetzt und der Kolbeninhalt unter häufigem Umschütteln zum Kochen erhitzt, wobei sich Alles klar löst. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit zu 1000 ccm aufgefüllt. So bereitete Jodkaliumstärkelösung braucht nicht im Dunkeln aufbewahrt zu werden und zeichnet sich durch Haltbarkeit aus.

Bildung unlöslicher Kalkseife zersetzt wird, als sich noch Kalk (Magnesia) in Lösung befindet. Man nennt die Härte eines nicht gekochten Wassers Gesamthärte, die des gekochten Wassers permanente Härte und den Unterschied zwischen beiden temporäre Härte. Während erstere die im Wasser enthaltene Gesamtmenge von Kalk und Magnesia angiebt, erfährt man durch die Bestimmung der zweiten, wie viel Kalk und Magnesia an Schwefelsäure (Salpetersäure oder Chlor) gebunden ist und durch die Bestimmung der dritten die ursprünglich als Bicarbonate gelöst gewesenen Mengen von kohlen saurem Kalk und kohlen saurer Magnesia.

Die zur Ausführung der Härtebestimmungen nöthigen Reagentien bestehen in einer titrirten Seifenlösung und einer Lösung von Chlorbarium zum Einstellen der ersteren.

Um letztere zu erhalten, löst man 0,523 g reines trocknes Chlorbarium in destillirtem Wasser und füllt bis zum Liter auf; 100 ccm dieser Lösung enthalten eine 0,012 g Kalk äquivalente Menge Chlorbarium und entsprechen 12 deutschen Härtegraden.

Die zur Darstellung der Seifenlösung nöthige Kaliseife bereitet man sich wie folgt: 150 g Bleipflaster, durch Kochen von 9 Th. Olivenöl mit 5 Th. Bleiglätte und Wasser bereitet, werden auf dem Wasserbade erweicht, mit 40 g Kaliumcarbonat zu einer gleichförmigen Masse gerieben, letztere mit starkem Alkohol ausgezogen, nach dem Absetzen filtrirt, das Filtrat vom Alkohol durch Destillation befreit und die zurückbleibende Seife im Wasserbade getrocknet. Zu der Stellung der titrirten Seifenlösung löst man 20 g derselben in 1000 g Alkohol von 56° Tr.

100 ccm der oben erwähnten Chlorbariumlösung bringt man in einen Stöpselcylinder von 200 ccm Inhalt mit einer Marke bei 100 ccm und lässt aus einer Bürette so lange Seifenlösung zufließen, bis nach kräftigem Durchschütteln ein zarter dichter Schaum entsteht. Sollte die Seifenlösung zu concentrirt sein und man zu obigem Versuch weniger als 45 ccm gebrauchen, so verdünnt man mit Alkohol von 56° Tr. so weit, dass genau 45 ccm Seifenlösung zur Hervorrufung des Schaums in 100 ccm Chlorbariumlösung erforderlich sind.

Bevor man zur Bestimmung der Gesamthärte schreitet, prüft man durch nachstehend beschriebenen Vorversuch, ob das zu untersuchende Wasser direct oder nach vorhergegangener Verdünnung mit destillirtem Wasser zur Titrirung zu verwenden ist. 20 ccm Wasser werden in einem Reagensgläschen mit etwa 6 ccm der Seifenlösung versetzt und gehörig durchgeschüttelt; ercheint die Flüssigkeit nur opalisirend, so können direct 100 ccm des betreffenden Wassers angewandt werden, hat sich dagegen ein mehr oder weniger starker Niederschlag gebildet oder eine schaumige Haut auf der Oberfläche (Gegenwart der Magnesia) abgeschieden, so verwendet man 10, 20 oder 50 ccm Wasser und verdünnt dieselben bis

auf 100 ccm mit destillirtem Wasser. Bei Brunnenwässern wird in den meisten Fällen eine Verdünnung nothwendig sein, da deren Härte fast stets grösser als 12 ist.

Je nach dem Ausfall des Vorversuchs wendet man 10, 20 oder 50 ccm Wasser an, verdünnt sie bis auf 100 ccm mit destillirtem Wasser in dem oben erwähnten Stöpselcylinder und lässt aus einer Bürette von der titrirten Seifenlösung anfangs reichlich, später nur tropfenweise so lange zufließen, bis nach kräftigem Umschütteln ein dichter zarter Schaum entsteht, der sich mindestens 5 Minuten an der Oberfläche hält. Bei dem zweiten Versuche verwendet man dieselbe Menge Wasser in derselben Verdünnung oder, falls nur wenig Seifenlösung verbraucht worden war, entsprechend mehr. Die verbrauchte Menge Seifenlösung darf jedoch 45 ccm nicht übersteigen.

Aus den verbrauchten ccm Seifenlösung ersieht man mit Hülfe nachstehender Tabelle den entsprechenden Härtegrad, der bei vorhergegangener Verdünnung mit dem Verdünnungscoefficienten zu multipliciren ist.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechende Menge Seifenlösung angiebt.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad	Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
3·4 ccm	0·5	11·3 ccm	2·5
5·4 -	1·0	13·2 -	3·0
7·4 -	1·5	15·1 -	3·5
9·4 -	2·0	17·0 -	4·0
<i>Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung</i>		18·9 -	4·5
<i>= 0·25 Härtegrad.</i>		20·8 -	5·0
		<i>Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung</i>	
		<i>= 0·26 Härtegrad.</i>	
Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad	Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
22·6 ccm	5·5	33·3 ccm	8·5
24·4 -	6·0	35·0 -	9·0
26·2 -	6·5	36·7 -	9·5
28·0 -	7·0	38·4 -	10·0
29·8 -	7·5	40·1 -	10·5
31·6 -	8·0	41·8 -	11·0
<i>Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung</i>		<i>Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung</i>	
<i>= 0·277 Härtegrad.</i>		<i>= 0·294 Härtegrad.</i>	
Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad		
43·4 ccm	11·5		
45·0 -	12·0		
<i>Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung</i>	<i>= 0·31 Härtegrad.</i>		

Diese Tabelle hat die Unannehmlichkeit, dass sie die Volumina Seifenlösung angiebt, welche den in ganzen Zahlen gegebenen Härtegraden entsprechen, anstatt umgekehrt die Volumina in ganzen Cubikcentimetern

und nebenbei die entsprechenden Härtegrade zu geben. Der Härtegrad wird mit obiger Tabelle wie folgt berechnet. Angenommen, man hätte bei einer Bestimmung 34,5 ccm Seifenlösung verbraucht.

Das am nächsten stehende kleinere Volumen ist 33,3
 Dementsprechend finden wir Härtegrade 8,5
 Die Differenz von 33,3 bis 34,5 = 1,2 entspricht $1,2 \times 0,294 = 0,35$ 0,35
 zusammen 8,85.

Einfacher gestaltet sich die Rechnung mit der untenstehenden neuen Tabelle von de Koninck¹⁾.

Man hat dann:

für 34 ccm Seifenlösung Härtegrade 8,70
 - 0,5 - - - - $0,5 \times 0,29 = 0,15$
 zusammen 8,85

ccm	Härtegrade	Differenz	ccm	Härtegrade	Differenz
1·4	0 ⁰	—	24	5·87	0·28
2	0·15	0·25	25	6·15	0·28
3	0·40	0·25	26	6·43	0·28
4	0·65	0·25	27	6·71	0·28
5	0·90	0·25	28	6·99	0·28
6	1·15	0·25	29	7·27	0·28
7	1·40	0·25	30	7·55	0·28
8	1·65	0·25	31	7·83	0·29
9	1·90	0·26	32	8·12	0·29
10	2·16	0·26	33	8·41	0·29
11	2·42	0·26	34	8·70	0·29
12	2·68	0·26	35	8·99	0·29
13	2·94	0·26	36	9·28	0·29
14	3·20	0·26	37	9·57	0·30
15	3·46	0·26	38	9·87	0·30
16	3·72	0·26	39	10·17	0·30
17	3·98	0·27	40	10·47	0·30
18	4·25	0·27	41	10·77	0·30
19	4·52	0·27	42	11·07	0·31
20	4·79	0·27	43	11·38	0·31
21	5·06	0·27	44	11·69	0·31
22	5·33	0·27	45	12·00	
23	5·60	0·27			

Zur Bestimmung der permanenten Härte kocht man 250—500 ccm in einer geräumigen Kochflasche mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde, wobei man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser durch destillirtes ersetzt. Nach dem Erkalten wird das gekochte Wasser in einen 250 oder 500 ccm-Kolben

¹⁾ Z. angew. Ch. 1888, 570.

gegossen, die Kochflasche mit destillirtem Wasser nachgespült, der Kolben bis zur Marke gefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter abfiltrirt. In 20, 50 resp. 100 ccm des Filtrats bestimmt man die Härte in der oben angegebenen Weise mittelst Seifenlösung. Aus der Differenz zwischen der Gesamthärte und der permanenten Härte ergibt sich die temporäre Härte.

In Deutschland ist ein Härtegrad = 1 cg Ca O im Liter Wasser, in Frankreich 1 cg Ca CO₃, in England $1\frac{3}{7}$ cg Ca CO₃ und es verhalten sich demnach die deutschen, französischen und englischen Härtegrade wie 0,56 : 1 : 0,70.

Anleitung zur Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers auf seinen Gehalt an entwicklungs-fähigen Pilzkeimen.

Von

Dr. A. Pfeiffer

in Wiesbaden.

Seit uralten Zeiten spielt im Glauben des Volkes bei der Entstehung und Verbreitung ansteckender Krankheiten das Trinkwasser eine hervorragende Rolle und die Jahre liegen noch nicht allzuweit hinter uns, wo man geneigt war, das epidemische Auftreten von Krankheiten aus einer absichtlichen Verderbniss der Brunnen zu erklären.

Es war desshalb schon lange das Streben der Gesundheitslehre, durch Untersuchungen des Trinkwassers über dieses Verhalten zu epidemischen Krankheiten Aufklärung zu schaffen. Am meisten versprach man sich zur Zeit der allmählichen Entwicklung der hygienischen Forschung von der Hülfe der Chemie, und dieselbe hat uns auch thatsächlich die ersten werthvollen Beiträge zur Kenntniss der im Wasser vorhandenen organischen und unorganischen Bestandtheile geliefert.

Namentlich die Verbindungen, die man als das Resultat von Gährungs- oder Fermentirungsvorgängen im Boden oder im Wasser betrachtete, unterwarf man einem genauen Studium, da in ihnen die Ursache für die Gesundheitsschädlichkeit eines Trink- oder Gebrauchswassers vermuthet wurde.

Eine Vermehrung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, der Kohlensäure auf der einen, verminderter Sauerstoffgehalt etc. auf der anderen Seite liess auf solche Vorgänge schliessen. Zu berücksichtigen waren ferner die directen Verunreinigungen des Wassers durch die Umgebung der Brunnen durch Eindringen von menschlichen oder thierischen Abgangstoffen, Abwässern u. s. w., wofür namentlich der Chlor- resp. Kochsalzgehalt einen Anhaltspunkt bot.

Mit der immer mehr zur Erkenntniss gelangenden Thatsache, dass alle fermentativen Vorgänge im Boden und Wasser auf die Thätigkeit

kleinster lebender Wesen in letzter Instanz zurückzuführen seien, begann man auch der mikroskopischen Untersuchung des Wassers etwas mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Anfangs glaubte man in den Infusorien, als dem in die Augen fallendsten Befund in jedem mit organischen Stoffen verunreinigten Wasser, die Ursache der Verschlechterung desselben ermittelt zu haben, und allzulange ist es noch nicht her, dass man mit dem Befunde einiger harmlosen Flagellaten den Nachweis der Gesundheitsschädlichkeit eines Trinkwassers erbracht zu haben glaubte.

Mit einem anderen häufigeren Befund von kleinen, theils in lebhafter Bewegung befindlichen, theils ruhenden Fäden, Stäbchen, oder Kügelchen wusste man damals noch nicht viel oder vielmehr gar nichts anzufangen. Erst unserer gegenwärtigen Zeit war es vorbehalten, durch eine Reihe bahnbrechender Entdeckungen gerade in diesen kleinsten lebenden Wesen nicht nur die Ursache der Zersetzungs Vorgänge organischer Stoffe und der aus diesen resultirenden obengenannten Stoffwechselproducte, sondern auch die Erreger der Infectionskrankheiten zu erkennen.

Seitdem hat die Prüfung eines Wassers insofern eine Erweiterung erfahren, als man mit Hilfe der bacteriologischen Untersuchungsmethoden nunmehr im Stande ist, einen directen Nachweis der in ihm enthaltenen, im Haushalte der Natur so wichtigen niederen Pilze zu erbringen.

Wenn auch hiermit leider nicht alles, ja noch recht wenig bezüglich der Gesundheitsschädlichkeit eines Wassers, seine Erklärung findet, so ist, trotz mancher gegentheiligen Ansicht, die bacteriologische Untersuchung eines Trink- und Gebrauchswassers in der Praxis zu einem unabweisbaren Postulat geworden, mit dem auch der einzelne Chemiker, will er nicht hinter andern zurückbleiben, rechnen muss.

Die nachstehende Anleitung zur Vornahme bacteriologischer Wasseruntersuchungen beabsichtigt dem Chemiker die Erfüllung der an ihn herangetretenen Mehrforderung seiner Leistungen zu ermöglichen, sie wird sich aber ausschliesslich mit dem quantitativen Nachweis der Pilze im Wasser zu beschäftigen haben. Eingehendere Untersuchungen der gefundenen Bakterien, Hefen- und Schimmelpilze können weder von dem Chemiker verlangt werden, noch wird derselbe in den meisten Fällen dazu im Stande sein, da diese Arbeit eine grosse Uebung, viel Zeit und eine Summe von Kenntnissen erfordert, die ausserhalb des gewöhnlichen Bildungsganges des Chemikers liegen.

Der Schwerpunkt nachstehender Ausführungen wird und muss demnach in der Beschreibung der Untersuchungsmethoden zur Ermittlung der Zahl der Pilzkeime im Wasser zu suchen sein, während die Systematik derselben, ihre Morphologie und ihre Lebenserscheinungen in kurzen Zügen geschildert werden können (s. Anmerk. 1, S. 1136).

Man theilt die niederen Pilze je nach ihrer Vermehrungsart in Hefe- oder Sprosspilze, Schimmel- oder Fadenpilze und Spaltpilze oder Bacterien ein. Zu den beiden ersten Classen gehören im grossen Ganzen unschädliche Arten, die nur hier und da in der Technik von Bedeutung werden, während unter den Bacterien gerade die Krankheitserreger zu suchen sind, wesshalb wir auf diese auch bei der Wasseruntersuchung unser Hauptaugenmerk zu richten haben. Den Namen Spaltpilze verdanken die Bacterien ihrer Fähigkeit, sich durch Theilung oder Spaltung zu vermehren. Man unterscheidet sie, je nach ihrer Gestalt, in Bacillen oder Stäbchen, Coccen oder Kugelbacterien und Spirillen oder Schraubebacterien.

Sie gehören trotz ihres grossen Gehalts an Eiweiss und des bei den meisten Arten fehlenden Chlorophylls zu den Pflanzen, auch kommt ihnen zum Theil Eigenbewegung zu. Ihre Nahrung entnehmen sie stickstoff- und kohlenstoffhaltigen organischen und unorganischen Verbindungen, welche sie theils in gelöstem Zustande vorfinden, theils selbst in die zu ihrer Ernährung geeignete Form der Lösung überzuführen vermögen. Des Lichtes bedürfen sie nicht zu ihrer Entwicklung und für manche ist der Sauerstoff der Luft oder des Wassers ein vollkommenes Gift (obligate anaërobe), während andere ohne denselben nicht zu existiren vermögen (obligate aërobe). Allen gemeinsam aber ist unerlässliche Bedingung eine alkalische oder mindestens neutrale Reaction ihrer Nahrung, ohne welche sie nur ein kümmerliches Dasein zu fristen vermögen, oder schon nach kurzer Zeit absterben.

Je nachdem sie ihre Nahrung todtem oder lebendem Material entnehmen, unterscheidet man sie in Saprophyten und Parasiten, wobei es vorkommt, dass je nach Gelegenheit ein Saprophyt zum Parasiten wird, welcher Begriff sich im Grossen und Ganzen mit dem Worte Krankheitserreger deckt, und umgekehrt ein Parasit auf todtem Material (Züchtung) recht wohl zu existiren vermag, hierbei aber auch häufig seine parasitären Eigenschaften zum grössten Theil einbüsst, ja, wenn er nicht bald wieder auf lebendes Substrat verpflanzt wird, ganz verliert, aus welchem Rückschlusse der Schluss gerechtfertigt sein dürfte, dass viele unserer heutigen krankheitserregenden parasitischen Bacterien ursprünglich als Saprophyten existirt haben. Ganz abhängig sind alle Bacterien bezüglich Entwicklung und Vermehrung von einer geeigneten Temperatur, welche jedoch nicht für alle gleich hoch oder niedrig liegt. Excessive Temperaturgrade nach unten werden anstandslos vertragen, während manche Bacterien (Cholera) schon bei $+50^{\circ}$ C. zu Grunde gehen.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass eine zwischen 20 und 30° C. liegende Temperatur die geeignetste zur üppigen Entwicklung der meisten Bacterien ist, nur einige wenige darunter, vor allen der Bacillus der Tuber-

culose, bedürfen einer höheren Temperatur, um überhaupt in Culturen zur Entwicklung zu gelangen.

Wie jede Pflanze, haben auch die Spaltpilze eine gewisse Menge von Feuchtigkeit nöthig, um zu gedeihen, nur sind hier die Grenzen nach oben nicht so eng gezogen, wie für die Temperatur, so dass manche derselben, wie Typhus- und Cholerabakterien, sich selbst in reinem Wasser einige Zeit zu erhalten vermögen. Alle diese biologischen Eigenthümlichkeiten der Bakterien müssen selbstverständlich bei den Culturversuchen ihre gehörige Würdigung finden, wenn unsere Arbeit von Erfolg gekrönt sein soll. Die ersten nennenswerthen Züchtungsversuche von Bakterien unternahm wohl Pasteur. Er wie alle folgenden Forscher bedienten sich zu ihren Untersuchungen ausschliesslich flüssiger Nährsubstrate, welche sie theils aus Abkochungen von zuckerhaltigen Substanzen gewannen, oder synthetisch construirten, theils und zwar grösstentheils benutzten sie eine aus Fleisch der verschiedensten Thiere gewonnene Bouillon. Wurde eine solche Bouillon mit einem zu untersuchenden Bacteriengemisch z. B. Wasser geimpft, so entwickelten sich entweder gleichmässig alle in demselben befindlichen Keime auch in der Bouillon, oder es prävalirte eine Bacterienart über die andere, so dass das Resultat einer solchen Impfung für die Beurtheilung des zu untersuchenden Gegenstands immer höchst unzuverlässig war. Man suchte zwar durch das Princip der sogenannten maximalen Verdünnung (siehe Anmerkg. 2, S. 1136) zu Reinculturen zu gelangen; aber dieses Streben wurde auch so noch häufig genug vereitelt und es war mindestens in hohem Grade von Zufälligkeiten abhängig, wenn es thatsächlich einmal gelang, eine Form wirklich rein zu erhalten. Aus dieser Zeit datiren denn auch die Angaben einzelner Forscher, nach welchen sich eine Art eines Spaltpilzes in eine andere zu verwandeln vermöge, z. B. Milzbrand- in Heubacillus, Irrthümer, welche sämmtlich auf mangelhafte Reinheit der betreffenden Culturen zurückzuführen sind.

Erst mit der Einführung der festen Nährböden in die bacteriologischen Untersuchungsmethoden begann ein erfolgreiches Arbeiten. Man hatte beobachtet, dass auf der Oberfläche gekochter Kartoffelscheiben, die der Luft, welche immer mehr oder weniger Keime enthält, ausgesetzt waren, nach einiger Zeit kleine, verschieden gefärbte und gestaltete Pünktchen oder Scheiben auftraten, welche sich bei näherer Untersuchung als nur von einer Spaltpilz- oder Hefe- oder Schimmelart gebildete Colonien erwiesen.

Mit dem ihm eigenen Scharfblick erkannte R. Koch sofort die weittragende Bedeutung dieser Beobachtung und, indem er sie bei seinem sogenannten Plattenverfahren zur weitem Ausbildung brachte, ermöglichte er es, die meisten Bakterien, Hefe- und Schimmelarten auf sichere Weise

aus Gemischen zu isoliren, ihre ursprüngliche Zahl festzustellen und sie in ihren biologischen Eigenthümlichkeiten weiter zu verfolgen.

Auf Grund der Beobachtung auf Kartoffelscheiben wurden bald auch andere feste Nährböden zur Züchtung verwandt (Brodbrei, Rübenbrei, Pferdekoth etc. etc.), es hatte jedoch immer noch seine grossen Schwierigkeiten, mittelst vielfacher Uebertragung von einer Kartoffelscheibe auf die andere endlich eine bestimmte Art aus einem Bacteriengemisch zu isoliren. Erst als Koch auf den Gedanken kam, Nährböden zu construiren, welche bei einer Temperatur, die das Leben eingepfletter Keime nicht vernichtet, flüssig, bei niederer Temperatur aber, die für das Wachsthum der meisten niederen Pilze ausreicht (20° — 22° C.), fest bleibt, gelang es ihm, ein ebenso sinnreiches, als einfaches Verfahren zu erfinden, aus Bacteriengemischen die einzelnen Formen getrennt zu cultiviren.

Das Princip dieser Methode, das den schon oben erwähnten Namen des Plattenverfahrens trägt, beruht darauf, dass man eine möglichst kleine Menge des Pilzgemisches, aus welchem man eine bestimmte Art, deren Vorhandensein darin bekannt ist, oder eine bislang unbekannt, die man in demselben vermuthet, isoliren möchte, in ca. 10 ccm bei 30 bis 40° C. flüssig gemachter Nährgelatine (s. S. 1123) verbringt und hier durch Hin- und Herbewegen möglichst vertheilt.

Wir erreichen durch diesen ersten Act eine Trennung der von Natur aus häufig zusammengelagerten Pilzkeime; durch den nun folgenden zweiten Act des Verfahrens, welcher darin besteht, dass wir die noch flüssige, mit dem Pilzgemeng geimpfte und innig mit demselben vermischte Nährgelatine auf horizontal aufgestellte Glasplatten ausgiessen und möglichst ausbreiten, bewirken wir, dass die einzelnen Keime in diesem getrennten Zustand durch die leicht erstarrende Gelatine fixirt werden, und wenn die Menge des Impfmateriels richtig gewählt war, in solchen Abständen zur Entwicklung gelangen, dass wir leicht im Stande sind, die einzelnen Colonien getrennt aus der Gelatineplatte herauszuheben und von allen andern völlig isolirt weiter zur Entwicklung zu bringen. So erhalten wir in zielbewusster Weise und unabhängig von unvermeidlichen Zufälligkeiten zweifellose Reinculturen. Man pflegt von diesen Reinculturen aus der Platte mittelst eines Platindrahts, welcher an einem Glasstab angeschmolzen und so leicht in der Flamme des Bunsenbrenners sterilisirt werden kann, eine Spur herauszuheben und verbringt dieses Material in mit Nährgelatine beschickte Proberöhrchen, woselbst es sich geschützt vor Verunreinigung weiter entwickelt (sog. Stichcultur).

Mit Hülfe dieser genialen Methode sind eine Reihe der wichtigsten krankheitserregenden Bacterienarten entdeckt und reingezüchtet worden, so dass durch dieselbe, wenn sie auch zur Trennung und Entwicklung

nicht aller Bacterienarten ausreicht, die ganze bacteriologische Forschung in richtige Bahnen gelenkt wurde.

Auch zu den Wasseruntersuchungen bedienen wir uns jetzt ausschliesslich dieses Plattenverfahrens und zwar weil es uns gestattet, auf die bequemste Weise eine Zählung der in einer bestimmten Menge Wasser befindlichen Bacterienkeime vornehmen zu können.

Treten wir an die Ausführung einer bacteriologischen Untersuchung überhaupt heran, so müssen wir vor Allem wissen, wie, und dies ist bei allen bacteriologischen Arbeiten das erste Erforderniss, wir unser Versuchsmaterial, unsere Geräthschaften, unsere Nährböden etc. frei von nicht in den Rahmen der beabsichtigten Untersuchung gehörigen Bacterienkeimen zu halten vermögen. Dies erreichen wir nur, wenn wir uns angewöhnen, mit der peinlichsten Sorgfalt und Reinlichkeit zu Werke zu gehen. Alle oft kleinlich erscheinenden Handgriffe und Vorsichtsmaassregeln, um die unerlässliche Bedingung des Freibleibens unserer Untersuchungsobjecte von fremden Keimen zu erreichen, sind unbedingt nothwendig und ich rathe vor Allem dem Anfänger, sich keinerlei Concessionen zu machen, er büsst es mit Zeit und Arbeitsverlust. In ganzer Strenge gelten diese Vorschriften auch für die an sich einfachen Wasseruntersuchungen. Auch hier muss uns die Beobachtung der gegebenen Reinlichkeitsvorschriften gewissermaassen zur zweiten Natur werden, wenn wir uns die Sicherheit im Arbeiten aneignen wollen, die uns die einzige Garantie für zuverlässige Resultate bietet.

Wer sich aber, wie dies vorkommt, gar nicht an solche Tipseleien gewöhnen kann, der bleibe von bacteriologischen Arbeiten lieber ganz weg.

In erster Linie sind alle Gegenstände, die mit dem Untersuchungsmaterial in directe Berührung kommen, vollständig keimfrei zu machen, oder wie man sagt zu sterilisiren. Neben den chemischen Desinfectionsmitteln, von welchen in der Bacteriologie jetzt ausschliesslich das Sublimat in Lösung von 1 : 1000 zur Verwendung kommt, besitzen wir ein mächtiges Vernichtungsmittel aller Pilzkeime in der Hitze, welche in zwei Formen zur Anwendung gelangt, als heisse Luft und als Dampf, je nach dem Object, welches sterilisirt werden soll.

Alle Glas- und Metallgegenstände werden durch mindestens 1stündiges Erhitzen auf 150° C., welches in einem doppelwandigen Eisenblechkasten (Fig. 112) vorgenommen wird, sicher keimfrei, sind also vor jeder Untersuchung so zu behandeln.

Flüssigkeiten oder Nährgelatine, Kartoffeln u. s. w. können wir einer trockenen Hitze von der Höhe, wie wir sie bei den Glassachen u. s. w. in Anwendung bringen, ohne dass sie völlig unbrauchbar würden, nicht aussetzen, hier findet der Wasserdampf, neuerdings in überhitzter Form,

Anwendung. Für unsere Zwecke genügt es vollkommen, einen Apparat zu besitzen, in welchem wir längere Zeit die Temperatur des Wasserdampfes auf mindestens 100°C . erhalten können. Wir bedienen uns hierzu des Apparates für strömenden Wasserdampf, wie ihn Fig. 113 im Durchschnitt zeigt und dessen Construction leicht verständlich sein dürfte. Ein cylindrisches Gefäß von starkem Blech erweitert sich nach unten zu dem Wasserbehälter mit Wasserstandrohr, welcher von dem oberen Dampfraum durch einen Rost getrennt ist. In dem oberen Raum werden die zu sterilisirenden Gegenstände in einem kleinen, mit Deckel und durchbrochenem Boden versehenem Eimer (Fig. 114) verbracht und hier dem

Fig. 112.

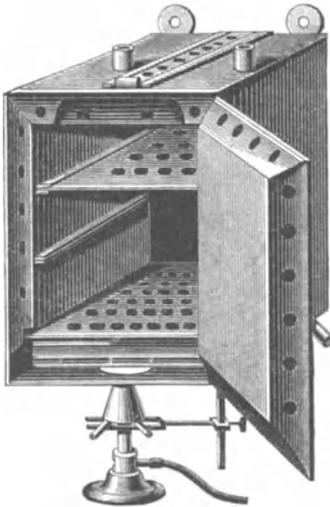
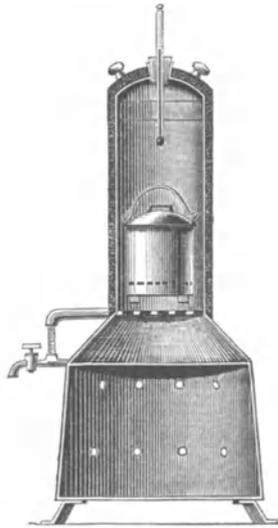


Fig. 113.



Dampf ausgesetzt. Der Dampfraum ist, um eine Wärmeabgabe möglichst zu verhindern, mit Filz umkleidet und mit einem Deckel versehen, in welchem sich ein Tubus für das Thermometer befindet. Nur wenn der Apparat, was bei Anschaffung jedesmal erst zu constatiren ist, eine Temperatur von mindestens 100°C . dauernd zu halten vermag, ist derselbe brauchbar.

Wir bedürfen ferner eine Anzahl nicht zu dicker Glasplatten von gutem, weissem Fensterglas, welchen man am besten eine Breite von 5—6 und eine Länge von 12 cm giebt. Zur Horizontalstellung dieser Glasplatten dient ein Nivellirgestell (Fig. 115), auf welchem sich eine Glasglocke zur späteren Aufbewahrung der Platten befindet. Die Horizontal-

stellung wird mittelst einer Dosenlibelle bewerkstelligt. Eine Anzahl Pipetten, Glasstäbe und Glasbänkchen vervollständigen unsere Ausrüstung.

Alle zur bacteriologischen Wasseruntersuchung nöthigen Apparate liefern die beiden Berliner Firmen, Muencke neben dem Reichsgesundheitsamt und Rohrbeck, Karlstrasse 24, in guter Beschaffenheit.

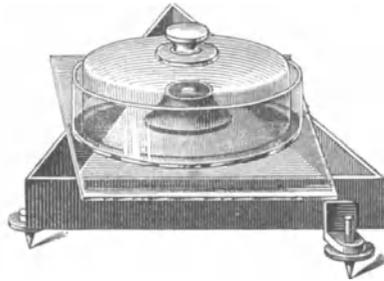
Als Nährboden für die zu isolirenden, in einem Wasser enthaltenen Keime wird fast ausschliesslich eine neutrale Fleischwasserpeptongelatine verwandt, in der die meisten Pilze vorzüglich gedeihen. Andere Nährsubstrate wie Agar-Agar oder Blutserum kommen bei der directen Wasseruntersuchung nicht zur Anwendung, wesshalb von der Beschreibung ihrer Herstellungsmethode hier abgesehen wird.

Die neutrale Fleischwasserpeptongelatine, welche wir der Kürze halber Nährgelatine nennen, wird auf folgende Weise bereitet. 500 g möglichst

Fig. 114.



Fig. 115.



fettfreies Fleisch werden fein gehackt und mit der doppelten Menge (1000 g) destillirten Wassers übergossen, am besten mit den Händen in dem Wasser so vertheilt, dass grössere Conglomerate nicht mehr zu fühlen sind. Diese Mischung wird bis zum anderen Tage (24 Stunden) an einem kühlen Ort (Eisschrank, Keller) aufbewahrt, um die in solchem Fleischwasser besonders leicht auftretende Fäulniss möglichst zu verhüten.

Nach Ablauf der oben angegebenen Zeit wird die Flüssigkeit mittelst einer Handpresse oder eines starken Colirtuches von den Fleischtheilchen abgepresst und das erhaltene Fleischwasser auf die ursprüngliche Menge von 1000 g mittelst destillirten Wassers ergänzt. Hierzu kommen noch 1 Proc. trockenes, kochsalzfreies Pepton (Gehe in Leipzig), $\frac{1}{2}$ Proc. Chlor-natrium und im Sommer 10 Proc., im Winter 8 Proc. bester weisser Gelatine, welche vorher in schmale Streifen zerschnitten worden ist. Die Gelatine lässt man in dem Fleischwasser etwa $\frac{1}{2}$ Stunde kalt aufquellen und löst sie alsdann bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade, wobei die Temperatur jedenfalls 60° C. nicht erreichen darf, warum werden wir später sehen.

Nachdem die Lösung vollkommen beendet ist, also keine Gelatinestückchen (von den dicken Rändern der Tafeln) mehr vorhanden sind, überzeugt man sich von der Reaction der Flüssigkeit, welche man mehr oder weniger sauer finden wird.

Da, wie wir oben gehört haben, alle Bacterien zu ihrer ungestörten, charakteristischen Entwicklung neutrale, oder schwach alkalische Reaction der Nahrung verlangen, so ist mit peinlichster Genauigkeit die Gelatinelösung zu neutralisiren resp. zu alkalisiren. Es geschieht dies am besten mittelst einer im Ueberschuss gesättigten Lösung von kohlen-saurem Natron. Ist die saure Reaction der Gelatinelösung auf dem blauen Papier verschwunden, so muss von jetzt ab die Sodalösung nur tropfenweise zugesetzt werden, um mit Sicherheit einen zu starken Zusatz von Alkali zu vermeiden. Man bricht ab, sowie auf empfindlichem, rothem Lackmuspapier eine deutliche Reaction eintritt. Namentlich ist auf sorgfältiges Vermischen der Soda mit der dicken Gelatinelösung zu achten. Hat man durch irgend ein Missgeschick zu viel Sodalösung zugesetzt, so corrigirt man diesen Fehler vorsichtig mit Phosphorsäure. Eine hier und da auftretende amphotere Reaction der Gelatinelösung beeinträchtigt den Gebrauch derselben nicht. S. Anm. 10 S. 1138.

Nunmehr wird die Gelatinelösung während mindestens einer Stunde auf dem Wasserbade, oder was besser ist, in dem Dampfapparat zum Sieden erhitzt (s. Anmerk. 3, S. 1136), um das gerinnungsfähige, nicht lösliche Eiweiss auszuscheiden, und hiermit zugleich eine Präcipitation häufig aus der Gelatine stammender Kalk- u. s. w. Salze, welche die Klarheit der Gelatinelösung beeinträchtigen, schon jetzt möglichst vollständig zu erzielen. Man wird deshalb gut thun, wenn man so schnell wie möglich die Gerinnungstemperatur des Eiweisses in der Gelatinelösung zu erreichen sucht. Da die Flüssigkeit beim Sieden stark schäumt, muss das Gefäss, in welchem man dieselbe in den Dampfapparat bringt, möglichst geräumig sein, weil man sich sonst einem beträchtlichen Verlust der mühsam bereiteten Flüssigkeit durch Ueberkochen derselben aussetzt. Der durch das Erhitzen entstehende Eiweissverlust wird durch das lösliche, uncoagulirbare Peptoneiweiss ersetzt.

Mittlerweile hat man sich einen Heisswassertrichter angeheizt und mit einem doppelten Faltenfilter aus bestem Filtrirpapier beschickt.

Die aus dem Dampfapparat kommende Gelatinelösung hat sich nunmehr (nach 1 stündigem Kochen) in eine fast durchsichtige, flüssige Masse und ein schwammiges, grauröthliches Coagulum geschieden. Ehe man nun filtrirt, überzeugt man sich noch einmal von der Reaction, da es jetzt noch Zeit ist, einen etwa übersehenen Fehler oder eine durch das Erhitzen eingetretene Veränderung in der Reaction zu corrigiren. Beim Filtriren befeuchtet man erst die Spitze des Filters mit einer geringen Menge der

Gelatinelösung und drückt, sobald dieselbe aus dem Trichterrohr abzulaufen beginnt, durch einen gleichmässigen Druck auf den oberen Rand des Filters die Spitze desselben tief in das Trichterrohr hinein, einestheils zur Verstärkung der Spitze, andernteils um eine dickere filtrierende Schicht zu erhalten. Anfangs läuft die Lösung gewöhnlich nicht sofort klar ab, man hat dann nur so lange zurückzugiessen, bis man ein vollkommen glanzhelles Filtrat erhält. Jetzt füllt man ein Proberöhrchen zu $\frac{1}{3}$ damit an und bringt darin noch einmal die klare Lösung für einige Minuten zum Sieden, lässt dieselbe dann in Wasser abkühlen und erstarren, um zu ermitteln, ob die Gelatinelösung hiernach noch vollkommen klar bleibt, weil dieselbe, wie wir sehen werden, noch mehrmals eine solche Procedur durchmachen muss. Erscheint die Gelatine trüb, so muss die ganze Masse noch einmal dem Dampfapparat übergeben werden; bleibt sie dagegen klar, so fährt man mit dem Filtriren fort (s. Anmerk. 4, S. 1136).

Zur Aufnahme der klaren Gelatinelösung bedarf es ferner eines Vorraths sicher keimfreier Proberöhrchen, welche etwa $1\frac{1}{2}$ cm lichte Weite haben und 15 cm lang sind, wobei es vortheilhaft ist, nicht zu dünnwandige zu wählen. Nachdem die Röhrchen mit Säure und Wasser vollkommen gereinigt sind, werden sie mit Alkohol getrocknet und dann mit einem aus entfetteter Baumwolle (Verbandwatte) bestehenden Pfropf, welcher mindestens 2 cm tief in das Rohr hineinragen und oben soweit überstehen muss, dass man ihn bequem fassen kann, pilzdicht, d. h. möglichst fest verschlossen. Es ist darauf zu achten, dass der Watterpfropf keine seitlichen Falten hat, durch welche leicht Verunreinigungen eindringen könnten, derselbe muss rings an der Wand gleichmässig anliegen. Durch einige Uebung erlangt man bald auch bezüglich der Festigkeit des Pfropfes die nöthige Sicherheit. Nachdem man eine genügende Zahl, für ein Liter Gelatinelösung ca. 100 solcher Röhrchen, präparirt hat, werden dieselben in dem für hohe, trockene Temperaturen bestimmten Eisenblechkasten (Fig. 112) am besten in, aus Eisendraht geflochtenen Körben (Fig. 116) eine Stunde lang einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt. Hierdurch werden dieselben sammt dem Watterpfropf sicher steril.

In diese Röhrchen füllt man, am besten mittelst eines Scheidetrichters, die fertig filtrirte Gelatinelösung in einer Höhe von 4—5 cm ein, wobei eine Beschmutzung der Mündung des Röhrchens mit Gelatine zu vermeiden ist, da sonst der Watterpfropf festklebt, was bei dem späteren Verbrauch der Gelatine höchst störend ist.

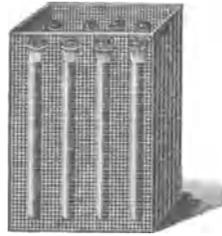
Natürlich ist es nicht zu vermeiden gewesen, dass bei den mannigfaltigen Operationen, die wir bis jetzt mit der Gelatinelösung haben vornehmen müssen, einestheils durch Contact mit nicht sterilen Gegen-

ständen, andernteils durch direct aus der Luft eingefallene Pilzkeime, eine Verunreinigung derselben eingetreten ist, bis sie sich endlich in dem Proberöhrchen befindet. Es wäre auch ein ebenso thörichtes als vergebliches Bemühen, alle Verunreinigungen durch Anwendung sterilen Filtrirpapiers, steriler Gefässe zum Auffangen u. s. w. vermeiden zu wollen.

Wir besitzen glücklicherweise in der sogenannten discontinuirlichen Sterilisationsmethode ein sicheres Mittel, unsere Nährgelatine auch nach ihrer Fertigstellung absolut keimfrei zu machen.

Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass zwar Sporen von Bacterien eine selbst längere Zeit dauernde Siedehitze ohne Anstand vertragen (*Bacillus subtilis*), dass aber ausgekeimte Sporen in derselben sehr bald zu Grunde gehen. Dieses Verhalten benutzen wir in folgender Weise zum sicheren

Fig. 116.



Sterilisiren der Nährmedien. Die in den Proberöhrchen befindliche Fleischwasserpeptongelatine, von welcher wir also annehmen, dass sie bei ihrer Zubereitung nicht nur mit ausgekeimten Bacterien, sondern auch mit Sporen verunreinigt worden sei, bringen wir in einem Drahtkorb (Fig. 116), oder dem Blecheimer (Fig. 114) sofort nach ihrer Füllung in den Dampfapparat und belassen sie daselbst, vom Momente des kräftigen Ausströmens des Dampfes an gerechnet, 10 Minuten, wodurch wir alle ausgekeimten Bacterien sicher abgetödtet haben. In dem zur Entwicklung von Bacterien vorzüglich geeigneten Nährboden wird bei nicht zu niedriger Temperatur bis zum andern Tage ein Theil der noch in derselben befindlichen, durch das erste Erhitzen noch nicht vernichteten Sporen ausgekeimt sein, welche wir durch erneutes Verbringen der Röhrchen in den Dampfapparat ebenfalls binnen 10 Minuten abtöden. Setzen wir dieses Verfahren der discontinuirlichen Sterilisation 4—5 Tage hintereinander fort, so können wir mit Sicherheit darauf rechnen, dass die Nährgelatine dauernd keimfrei bleiben wird, wenn wir die Röhrchen, nachdem sie den Sterilisirungsprocess durchgemacht haben, mit einem Kaut-

schukkkäppchen verschliessen, um sie gleichzeitig vor dem Eintrocknen zu bewahren, und ein Eindringen von Schimmelpilzen zu verhüten, welche selbst den besten Wattepfropf mit ihren Mycelien zu durchwachsen vermögen.

So kann man sich leicht für unvorhergesehene Arbeiten immer fertige Nährgelatine vorrätig halten.

Man kann diese Nährgelatine auch fertig beziehen, doch dürfte dies nur aus absolut zuverlässiger Quelle sein, da man andernfalls den grössten Täuschungen unterliegen kann. Wer also irgendwie in der Lage ist, soll sich dieselbe eigenhändig anfertigen.

Ehe wir zur Beschreibung des weiteren Ganges einer bacteriologischen Wasseruntersuchung übergehen, muss ein anderes, überaus wichtiges Capitel einer eingehenderen Besprechung unterzogen werden.

In der Praxis handelt es sich um zwei Arten von Wässern, wenn man so sagen darf, nämlich um solche, welche zur Untersuchung eingeliefert werden und solche, welche wir selbst erheben können.

Für beide Arten gelten die gleichen Vorbedingungen, dass wir

1. bei der Entnahme jede Verunreinigung des zu untersuchenden Wassers auf das Peinlichste vermeiden,
2. durch geeignete Vorsichtsmaassregeln eine Vermehrung der im Wasser vorhandenen Pilzkeime bis zur Ausführung der Untersuchung verhüten.

In mehrjähriger Praxis hat sich bei meinen Untersuchungen nachstehend beschriebene Methode nach beiden Seiten am besten bewährt:

Es ist durch Versuche festgestellt, dass bei geeigneter Temperatur schon von $+6^{\circ}\text{C}$. an in einem pilzhaltigen Wasser nach einiger Zeit eine beträchtliche Vermehrung der ursprünglich vorhandenen Keime eintritt, wodurch die Beurtheilung eines Wassers erheblich beeinträchtigt, ja vollständig unmöglich gemacht werden kann.

Hat man ein an demselben Platze befindliches Wasser zu untersuchen, so lässt sich diese Fehlerquelle durch sofortige Bearbeitung der Probe leicht vermeiden, anders aber verhält es sich, wenn das zu untersuchende Wasser von auswärts kommt und einen längeren Transport zu überstehen hat. Hier ist ohne geeignete Vorsichtsmaassregeln eine Vermehrung der bereits vorhandenen Keime wohl kaum zu verhüten.

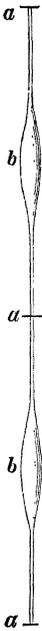
Zur denkbar vorsichtigsten Entnahme gehört also ausserdem noch, dass eine Wasserprobe, welche nicht sofort dem Plattenverfahren unterworfen werden kann, bis zu dieser Zeit bei 0°C . zu halten ist.

Zur Entnahme einer Wasserprobe hat man verschiedene Methoden (s. Anmerk. 5, S. 1137) erdacht, von denen jedoch für unseren Zweck nur diejenige in jeder Hinsicht den entschiedenen Vorzug vor andern verdient,

welche auch bei geringer bacteriologischer Schulung des Untersuchers eine Verunreinigung der Probe mit Sicherheit vermeiden lässt.

Eine solche ist von Flügge in Göttingen erdacht und eignet sich mit einigen von mir angegebenen Modificationen am besten, um eines- theils der Forderung gerecht zu werden, eine Verunreinigung der Probe mit absoluter Sicherheit und ohne grosse Vorübung ausschliessen zu können, andererseits erleichtert die Kleinheit der Gefässe den Trans- port und lässt die nöthige Abkühlung auf 0° während desselben eher erreichen, als dies bei grösseren Gefässen möglich ist.

Fig. 117.



Aus einer leicht schmelzbaren Glasröhre von ca. 5 mm Seelendurchmesser werden, nach einem leicht zu erlernenden Verfahren, kleine, 25 mm Durchmesser besitzende Kugeln geblasen, welche an einer Seite in eine Capillarröhre verlaufen. Zuerst wird die Glasröhre über einem Gebläse in Zwischenräumen von je 30 cm, wie Fig. 117 in verkleinertem Maassstabe zeigt, ausgezogen, dann bei *a* mit der Feile durchschnitten. Nun wird die Anschwellung *b* erwärmt und wieder ausgezogen, jedoch so, dass sich hier keine längere Capillare bildet. Man erhält hierbei zwei mit Capillarrohr versehene Glasgefässe, deren dickerer Theil nunmehr zu einer möglichst gleichmässigen Kugel ausgeblasen wird, so dass dieselben schliesslich die in Fig. 118 veranschaulichte Gestalt bekommen.

Fig. 118.



Unmittelbar nachdem man die Kugel an die Capillarröhre geblasen hat, wird letztere an der Spitze zugeschmolzen und hierdurch im Innern der Gefässe eine relative Luftleere erhalten.

Diese Gefässe sind jedoch noch nicht steril, also nicht zur sofortigen Verwendung geeignet.

Um sie sicher zu sterilisiren, öffnet man die Spitze der Capillare unter Wasser und lässt hiervon so viel in die fast luftleere Kugel eintreten, dass sie etwa $\frac{2}{3}$ mit Wasser angefüllt ist. Hierauf fasst man die so gefüllte Kugel mittelst einer Tiegelszange nahe an der Kugel etwa bei *a* (Fig. 118), nachdem man vorher um diese Stelle eine Lage Fliesspapier gelegt hat. Es geschieht dies einmal, um die Kugel besser halten zu können, ohne sie zu zerdrücken, dann aber wird sie durch das Fliesspapier bei dem nun folgenden Auskochen des Apparates vor dem aussen zurückfliessenden Wasser geschützt, und so das sonst fast unvermeidliche Springen der heissen Kugel umgangen.

Das Wasser in der Kugel wird zum Kochen erhitzt, so dass der

Wasserdampf in starkem Strahl und unter zischendem Geräusch entweicht, auf diese Weise bis auf einen möglichst kleinen Rest ausgetrieben und dann sofort die Spitze der Capillare zugeschmolzen.

Das in der Kugel zurückbleibende Wasser darf höchstens 1 bis 2 Tropfen betragen, da durch einen grösseren Wasserrückstand das zur Untersuchung eingefüllte Wasser eine das Resultat der Untersuchung beeinflussende Verdünnung erfahren dürfte.

Die so behandelten Glaskugeln sind thatsächlich steril und zur Aufnahme von Wasserproben fertig.

Bei der Entnahme bringt man die Capillarröhre in den kräftigen Strahl einer Pumpe, der Wasserleitung, oder unter die Oberfläche eines Wasserlaufs, öffnet daselbst die Spitze der Capillare und lässt womöglich so viel Wasser eintreten, dass die Kugel vollständig gefüllt ist, worauf die Capillarröhre mittelst eines Löthrohrs sofort zugeschmolzen wird.

Flügge gab ursprünglich an, bei der Probenahme so zu verfahren, dass man etwas unterhalb der Spitze der Capillarröhre einen seichten Feilenstrich anbringt, damit dort die Röhre besser durchzubrechen sei, dann mittelst der vorher mit Sublimat desinficirten Finger in dem betreffenden Wasser die Röhre öffnet. Bei unvorsichtigem Verfahren gehört es jedoch nicht zu den absoluten Unmöglichkeiten, dass zugleich mit dem Wasser etwas Sublimat eindringt und die Probe verdirbt, ausserdem erfordert es eine gewisse Uebung, während des Durchbrechens der Capillare nicht aus dem Wasserstrahl mit der Spitze herauszufahren und statt Wasser, Luft zu aspiriren.

Ich nehme desshalb statt der Finger eine ausgeglühte Scheere, womit ich mit Leichtigkeit die Capillarröhre durchschneide bei dem nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass ich die Stelle der Capillare, wo ich dieselbe öffnen will, frei vor Augen und nicht zwischen den Fingern verborgen habe und so ein Herausfahren aus dem oft dünnen Wasserstrahl, oder seichten Wasserlauf mit Sicherheit vermeide.

Bei der Verarbeitung der Probe wird die Spitze der Capillarröhre selbst im Bunsenbrenner abgeflammt, dann wieder mit einer ausgeglühten Scheere geöffnet und durch Erwärmen in der Hohlhand das Wasser tropfenweise ausgetrieben.

Der Vorwurf, welcher dieser Methode gemacht wurde, sie leide an dem fundamentalen Fehler, dass es nicht möglich sei, mehr als einige wenige Tropfen, manchmal sogar nur einen durch Erwärmen mit der Hand aus dem Kölbchen herauszubringen, ist total hinfällig. Es bedarf auch meistens nicht der umständlichen Methode, nach welcher der ganze Hals des Kölbchens abgebrochen wird, um dann das Wasser mittelst Pipette der Kugel entnehmen zu können. Ist das Kölbchen so mit Wasser angefüllt, dass die in demselben enthaltene geringe Menge Luft nicht aus-

reicht, um beim Erwärmen in der Hand eine genügende Menge Wasser auszutreiben, so kann man sich einfach dadurch helfen, dass man einen Theil des Wassers herausschleudert, so dass eine grössere Luftblase in der Kugel entsteht, worauf man durch Erwärmen in der Hand dann sicher eine genügende Menge Wasser entleeren kann, oder man treibt dasselbe durch vorsichtiges Erwärmen der Kugel über einer schwachen Flamme aus.

Meiner Erfahrung nach genügt eben in den meisten Fällen von Wasseruntersuchungen, wie sie in der Praxis vorkommen, eine weit geringere Menge als ein Cubikcentimeter (s. Anmerk. 6, S. 1137), meistens, ja man kann sagen immer, schon ein Tropfen, da es sich grade in der Praxis des Chemikers gewöhnlich um stark verunreinigte Wässer handelt, welche man erst, um mit einem Cubikcentimeter brauchbare Platten zu erhalten, entsprechend verdünnen muss. Es scheint mir daher einfacher und in keiner Weise das Untersuchungsergebnis beeinträchtigend zu sein, gleich von vornherein kleinere Quantitäten d. h. 1, höchstens 2 Tropfen zu verarbeiten.

Nebenbei bemerkt, fallen die Tropfen bei den Capillarröhrchen recht gleichmässig aus, so dass gegen diese Methode und die spätere Berechnung auf 1 ccm begründete Bedenken nicht erhoben werden können.

Wie schon bemerkt, besteht ein fernerer Vorzug dieser Methode vor der Entnahme in grösseren sterilisirten Gefässen darin, dass sich die sterilen Kölbchen leicht verschicken lassen und, was die Hauptsache ist, von Jedermann ohne Verunreinigung mit der Probe beschickt werden können, da hierzu keinerlei bacteriologische Vorbildung gehört, was man von den anderen Entnahmemethoden füglich nicht behaupten kann. Da ich aber mindestens zwei, meistens aber vier Kölbchen mit demselben Wasser fülle oder füllen lasse, von denen jedes getrennt zur Untersuchung kommt, so erhalte ich zweifellos auf diese Weise ein weit richtigeres Durchschnittsergebnis, als wenn ich aus einem grösseren Gefässe mehrere Proben herausnehme.

Die Gründe hierfür dürften auf der Hand liegen, da ich bei der Zusendung der sterilen Kölbchen darauf aufmerksam mache, dass zwischen der Füllung der einzelnen Kölbchen, z. B. bei Untersuchung eines Pumpbrunnens, das Pumpen nicht unterbrochen werde, damit möglichst verschiedene Wasserschichten zur Untersuchung kommen.

Was nun den zweiten Punkt, die Versendung eines Wassers betrifft, so habe ich eben darauf hingewiesen, dass dasselbe vom Moment der Entnahme an auf 0° abgekühlt und bis zur Bearbeitung auf dieser Temperatur gehalten werden muss, wenn nicht eine Vermehrung der Keime eintreten soll, welche das Untersuchungsergebnis völlig werthlos machen würde.

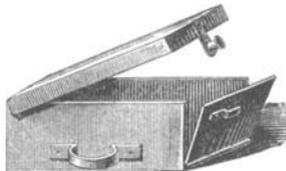
Als praktisch erprobte Verpackung empfehle ich folgende: Ein Blechgefäss mit genau schliessendem Deckel von etwa 30 cm Höhe und 20 cm Durchmesser hat im Innern auf seinem Boden 4 aufgelöthete Blechringe von 5—6 cm Höhe, in welche je eine genau wasserdicht schliessende Blechbüchse zur Aufnahme der Wasserkölbchen eingepasst ist.

In diese Blechbüchsen kommen die gefüllten Kölbchen in Watte verpackt, worauf erstere in die Blechringe am Boden des Gefässes eingesteckt und mit Eis umgeben werden. Das Eis wird möglichst fein zerschlagen und damit das ganze Gefäss fest vollgepackt.

Dieses Blechgefäss wird, mit Stroh umgeben, in ein zweites Gefäss eingepackt und sofort abgeschickt. Es empfiehlt sich, die Probenahme thunlichst kurz vor Abgang der Sendung vorzunehmen, im Sommer die Nachtposten zu benutzen und per Eilboten bestellen zu lassen.

Bei dieser Art der Verpackung ist nach 24 Stunden noch nicht alles Eis geschmolzen, demnach noch eine Temperatur von 0° vorhanden. Diese

Fig. 119.



Zeit wird aber bei unseren guten Posteinrichtungen zur Uebermittlung der Probe selbst an weit entfernte Orte genügen (s. Anmerk. 7, S. 1137).

Mit einem nach dieser Vorschrift entnommenen Wasser verfahren wir nun weiter so, dass wir uns zuerst auf das mittelst der Libelle eingestellte, mit einer genügend grossen Glasplatte versehene Nivellirdreieck eine der bei 150° C. sterilisirten Glasplatten auflegen und sofort mit einer Glasglocke bedecken. Wir haben die Glasplatte nur vorsichtig an den Rändern mit den Fingern berührt, um alle Verunreinigung der Mitte der Glasplatte zu vermeiden. Zum Aufbewahren der sterilen Glasplatten dient recht zweckmässig eine Cassette von Eisenblech, Fig. 119, in welcher man die Glasplatten dem Sterilisationsofen übergeben hat, so dass dieselbe ebenfalls im Innern steril ist. Bei der nöthigen Vorsicht beim Oeffnen der Blehcassette kann man sich immer einen kleinen Vorrath sterilisirter Platten halten.

Wir glühen uns alsdann einen Glasstab sorgfältig in seiner vorderen Hälfte aus, oder nehmen einen bei 150° C. sterilisirten und legen denselben so, dass das Ende, mit welchem wir später die Nährgelatine auf der Glasplatte ausbreiten, mit Nichts mehr in Berührung kommt, am besten

also ebenfalls unter die Glasglocke über der sterilen Platte, dann verflüssigen wir im Wasserbade bei höchstens 35° C. die in einem Proberöhrchen enthaltene Nährgelatine, öffnen mit der ausgeglühten, noch heissen Scheere das Wasserkölbchen, indem wir die Capillare nahe der Spitze, wo wir dieselbe zudem vorher noch einige Male durch die Flamme des Bunsenbrenners gezogen haben, durchschneiden. Dann treiben wir, wie oben beschrieben, zuerst einige Tropfen des Wassers aus und lassen etwa den 4. oder 5. in das Proberöhrchen mit der flüssigen Nährgelatine einfallen, worauf wir dasselbe sofort wieder schliessen. Auch das Glaskölbchen schmelzen wir sofort wieder zu, da uns möglicherweise noch ein Unglück, bei dem Ausgiessen der Gelatine z. B., begegnen kann und wir zur Anfertigung einer neuen Platte schreiten müssen, wesshalb wir das Untersuchungsmaterial noch vor Verunreinigung zu schützen haben.

Das Oeffnen des Röhrchens mit der Nährgelatine erfordert einige Vorsicht, namentlich bezüglich der Haltung des Wattepfropfes, welchen man in diesem Falle am besten an dem aus dem Röhrchen hervorragenden Theil mit dem kleinen Finger der rechten Hand umgreift, so dass dieser in dessen Krümmung und die Hohlhand zu liegen kommt. Dieser Griff hat entschiedene Vorzüge vor dem Fassen des Pfropfs mit Daumen und Zeigefinger und zwar weil hierbei eine Verunreinigung des sterilen Theils desselben durch Berühren nicht steriler Gegenstände erfahrungsgemäss seltner vorkommt, und weil bei dem Griff mit dem kleinen Finger mir die übrigen frei zur Verfügung bleiben, was seine entschiedenen Vorzüge hat.

Die Vermischung des Wassertropfens, mit welchem wir die Nährgelatine „geimpft“ haben, geschieht auf die Weise, dass das Röhrchen zwischen Daumen und Zeigefinger beider Hände gefasst und durch rotierende Bewegung um seine Längsaxe, sowie durch Heben und Senken seiner Pole der Inhalt desselben hin und her bewegt wird, wodurch nach etwa 1—2 Minuten eine vollkommene Vertheilung des Wassers in der Gelatine stattgefunden hat, und zwar unter Vermeidung von Luftbläschen, die später in der Platte störend wirken.

Sollte es bei dem Mischen der Gelatine mit dem Wasser sich ereignet haben, dass dieselbe mit dem Baumwollpfropf in Berührung kam, so hat dies zwar bezüglich einer eventuellen Verunreinigung Nichts zu sagen, da dieser Theil des Pfropfs steril ist, im Allgemeinen aber hat man, im Interesse reinlicher Arbeit, diese Durchfeuchtung des Pfropfs zu verhüten, zumal hieraus eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle resultirt, da der Pfropf eine beträchtliche Menge Nährgelatine und mit ihr einen Theil des Untersuchungsmaterials aufsaugt. Hat man genügend gemischt, so entfernt man den Wattepfropf, den man jetzt bei Seite legt, und gießt auf die horizontale Glasplatte Anfangs nur einen Theil der flüssigen Nährgelatine

aus, welche mit dem sterilen Ende des Glasstabes so ausgebreitet wird, dass zuerst die Grenzen der Ausbreitung, welche man der Gelatine geben will, vorgezeichnet werden, in welchen Rahmen, der übrigens an den beiden Schmalseiten der Platte mindestens $1\frac{1}{2}$ cm vom Rande entfernt bleiben muss, alsdann der Rest der Nährgelatine, ohne dass dieselbe über diese Grenzen hinaustritt, eingegossen wird. Nachdem mit Hülfe des Glasstabes die ganze Menge der Gelatine gleichmässig vertheilt ist, stürzt man sofort die Glasglocke über die Platte und wartet das Erstarren der Nährgelatine ab, was man im Sommer durch untergesetztes Eis oder mittelst eines Aethersprays beschleunigen kann (s. Anmerk. 8, S 1137).

Ist die Platte fest, wovon man sich durch vorsichtiges Neigen derselben überzeugt, so kommt sie auf 2 Glasbänkchen in eine Glasglocke mit Deckel (feuchte Kammer) Fig. 120, deren Boden mit Fliesspapier ausgekleidet ist, welches mit Sublimatlösung 1:1000 feucht gehalten wird. Es ist zweckmässig, auch den oberen Theil der feuchten Kammer mit Fliesspapier zu bekleben (mittelst dickflüssigen Canadabalsams), da

Fig. 120.



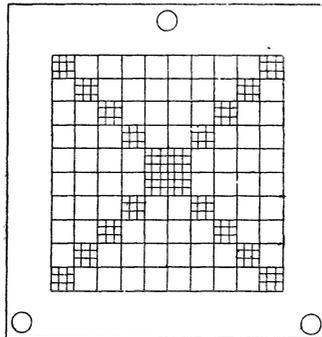
sonst durch abtropfendes Condensationswasser die Platte leicht verdorben wird. Man kann in eine solche Glocke mehrere Platten unterbringen, indem man auf die von Gelatine frei gebliebenen Schmalseiten der Platte entsprechend hohe und breite Glasbänkchen auflegt, auf welchen die folgende Platte ruht. In der Glocke entwickeln sich, geschützt vor Verunreinigung und Austrocknen, bei einer Temperatur von 20° — 22° C. die in dem Wasser enthaltenen Pilzkeime gewöhnlich schon vom 2. Tage an. Wir beobachten die Entwicklung, womöglich ohne die feuchte Kammer zu öffnen, und nehmen die Platte erst heraus, wenn wir mit unbewaffnetem Auge eine deutliche Entwicklung der einzelnen Pilzcolonien constatiren können. Wir ermitteln alsdann durch Zählung der Colonien und Berechnung die Anzahl der in einem Cubikcentimeter des fraglichen Wassers enthaltenen entwicklungsfähigen Pilzkeime. Es ist selbstverständlich, dass man bei gleichzeitiger Bearbeitung verschiedener Wasserproben durch Aufkleben kleiner bezeichneter Etiquetten direct auf die freie Schmalseite der Platte einer Verwechslung vorbeugt.

Hier und da wird es möglich sein, die spärlich entwickelten Colonien eines reinen Wassers ohne weiteres zu zählen, meistens aber bedürfen wir

hierzu eines kleinen Apparats, um eine annähernde Zahlenbestimmung ausführen zu können. Denselben veranschaulicht Fig. 121 in etwas verkleinertem Maassstabe.

In der Mitte einer Glasplatte befindet sich ein eingezätztes Liniensystem, dessen Maschen je einen Quadratcentimeter gross sind. Einzelne dieser Maschen sind in einer bestimmten Anordnung noch weiter in 9 gleiche Theile getheilt. Man befestigt mit Leim oder Canadabalsam 1 cm hohe Korkfüsse an den in der beigegebenen Fig. 121 durch kleine Kreise bezeichneten Stellen. Die mit den Pilzcolonien besäte Platte wird auf einer mattschwarzen Unterlage unter das Netz der Glasplatte geschoben und darauf, unter Umständen mit einer Lupe, in 3 verschiedenen Quadraten

Fig. 121.



die Zahl der Pilzcolonien festgestellt, die Durchschnittszahl ermittelt, diese mit der Gesamtoberfläche der Nährgelatine auf der Platte multiplicirt und schliesslich die Zahl der Colonien auf dem Cubikcentimeter Wasser berechnet. Beispiel: Die Zählung ergab

im ersten	qcm	12	Colonien
- zweiten	-	8	-
- dritten	-	10	-
		Summa	30 Colonien
	Durchschnitt	10	-
Grösse der Gelatineschicht in	qcm	54	-
Gesamtzahl der demnach in der			
Platte vorhandenen Colonien			540.

Bei einer stärker mit Colonien besäten Platte, in welcher man den Inhalt eines Quadratcentimeters nicht mehr sicher zählen kann, benutzt man die $\frac{1}{9}$ Centimeterquadrate in derselben Weise, wie oben für die ganzen

Quadrate angegeben wurde. Beispiel: Die Summe der an 3 verschiedenen Stellen der Platte ermittelten Colonienzahl in $3 \frac{1}{9}$ qcm soll 150 Colonien betragen. Der Durchschnitt für $\frac{1}{9}$ qcm stellt sich demnach auf 50 Colonien. Hiernach enthält der qcm 450 Colonien und die ganze Platte $450 \times 54 = 24\,300$ Colonien.

Gewöhnlich wird das gefundene Resultat noch auf 1 ccm des Wassers berechnet, indem man die Gesamtzahl der in einem Tropfen enthaltenen Pilzcolonien mit 20 multiplicirt, was also für das letzte Beispiel die Summe von 486 000 Pilzcolonien ergeben würde (s. Anmerk. 9, S. 1137).

Man ist übereingekommen, ein Wasser, welches mehr als 25 Colonien im Tropfen oder 500 Colonien im ccm enthält, „als zum menschlichen Genuss und Gebrauch untauglich zu beanstanden“.

Diese Begutachtung wird bis jetzt ohne Rücksicht auf die Art der gefundenen Pilzkeime lediglich nach ihrer Zahl abgegeben und man muss bis auf weiteres sich hiermit begnügen. Manche legen ein grösseres Gewicht auf diejenigen die Nährgelatine rasch verflüssigende Arten, während Schimmel- oder Hefepilze kaum beachtet werden, und so sind von vielen Seiten Einwände gegen diese Art der Begutachtung eines Wassers über seine Brauchbarkeit erhoben worden, welche vor allen Dingen geltend machten, dass man durch das Plattenverfahren absolut nicht ermitteln könne, ob man es mit gesundheitsschädlichen oder ganz harmlosen Keimen zu thun habe, zumal einige der gefährlichsten Krankheitserreger überhaupt nicht mittelst des Gelatineplattenverfahrens aufzufinden seien. Diesen Einwänden ist ja einerseits eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen, andererseits liegt aber auch absolut kein Grund vor Angesichts der Möglichkeit, ein oder das andere Mal einen pathogenen Spaltpilz zu übersehen, alle übrigen in einem Wasser befindlichen Pilzkeime, über deren Unschuld wir eben keinerlei Zeugnisse besitzen, einfach zu vernachlässigen. Wir bestimmen zweifellos mit der bacteriologischen Untersuchung eines Wassers dessen Reinheit, und darum allein schon hat dieselbe ihre Berechtigung. Wenn der Mensch von jeher lieber an dem frischsprudelnden Waldquell seinen Durst löscht als aus einem stehenden Tümpel, so leiten ihn allerdings hierbei auch keine bacteriologischen Untersuchungen, sondern er folgt seinem Instinct, indem er ein appetitliches Getränk dem unreinen vorzieht. Aber nicht immer geht er sicher, da ein unreines Wasser nicht gerade schlecht zu schmecken oder schlecht auszusehen braucht; heute aber sind wir im Stande, durch verhältnissmässig einfache Untersuchungen die Beschaffenheit eines zu ständigem Genuss und Gebrauch ausersehenen Wassers nach bacteriologischer und chemischer Seite hin zu prüfen, und es wäre doch als unverzeihliche Indolenz zu betrachten, ja wir würden uns mit dem Thiere, welches seinen Trinkwasserbedarf aus

jeder Pfütze entnimmt, auf eine Stufe stellen, wollten wir auf diesen Vortheil verzichten. Schon das Bewusstsein, mit Hülfe unserer Untersuchungsmethoden sich von der Reinheit eines Wassers überzeugen zu können, ist von hoher hygienischer Bedeutung. Also lassen wir uns nicht irre machen, zumal unsere Kenntnisse der Wirkungsweise auch anscheinend harmloser Bacterien auf unseren Organismus noch nicht so weit her sind, als dass wir mit souveräner Verachtung auf Untersuchungen herabzusehen berechtigt wären, deren Nutzen zwar momentan noch nicht greifbar auf der Hand liegt, die aber keineswegs abgeschlossen sind und aus deren consequenter Verfolgung zweifellos werthvolle Thatsachen für unsere Gesundheitspflege hervorgehen werden.

Neben der bacteriologischen Untersuchung des Wassers bleibt selbstverständlich die chemische Analyse vollkommen zu Recht bestehen, zumal wir unter Umständen mit der gleichzeitigen Anwendung beider Untersuchungsmethoden eine gewisse Controle über das Resultat jeder einzelnen auszuüben im Stande sind.

Anmerkungen.

1. Wie überall, so kann auch hier erst recht die beste Anleitung den demonstrativen Unterricht nicht vollkommen ersetzen; wem es daher seine Verhältnisse erlauben, der mache einen 14 tägigen praktischen Cursus der bacteriologischen Wasseruntersuchung durch, er wird sich hierdurch manchen Zeitverlust ersparen, da es gerade im bacteriologischen Arbeiten auf „Kniffe“ ankommt, die man nicht beschreiben, sondern nur zeigen kann.

2. Die Methode der sogenannten maximalen Verdünnung bestand darin, dass man unter Controle des Mikroskops eine bacterienhaltige Mischung so lange verdünnte, bis in einem Tropfen derselben nur noch ein Pilzkeim vorhanden war, worauf man einen solchen Tropfen in ein mit Nährlösung beschicktes Culturgefäss impfte. Man erzielte auf diese Weise allerdings Reinculturen, es war aber natürlich nur unter Ueberwindung der grössten Schwierigkeiten möglich, einen bestimmten Keim, den, auf welchen es bei der Untersuchung ankam, zu isoliren.

3. Alle Zeitangaben verstehen sich für den Apparat für strömenden Dampf von dem Momente an, wo der Wasserdampf in einer geschlossenen Säule der Tube des Deckels (bei abgenommenem Thermometer) zu entströmen beginnt, für den Apparat für trockene Hitze von da an, wo das eingesteckte Thermometer thatsächlich 150° C. zeigt.

4. Es kommt hier und da vor, dass man trotz der genauesten Befolgung aller Vorschriften eine Gelatinelösung erhält, welche absolut nicht klar durchläuft. Hier kann man sich so helfen, wenn man die ganze Masse bis unter 60° abkühlt, wobei sie noch flüssig bleibt, und ihr das mit Wasser etwas zerschlagene Weisse

eines Eies zusetzt, gut vermischt und wiederum im Dampfapparat 20 Minuten lang erhitzt. Mittelst dieser Schönungsmethode wird man dann immer ein glanzhelles Filtrat erzielen.

5. Man verwendet zur Entnahme an Ort und Stelle auch kleine, mit Watterpfropf verschlossene und bei 150° C. sterilisirte Erlenmeier'sche Kölbchen. Diese sind natürlich zum Versand unbrauchbar; man hat für diese Fälle mit Glasstopfen verschlossene, selbstverständlich ebenfalls sterilisirte Glasflaschen in Gebrauch gezogen. Besondere Vortheile bieten diese Entnahmemethoden nicht, erhöhen dagegen die Schwierigkeit des Versands. Aus solchen Gefässen entnimmt man das Wasser mittelst steriler Pipetten.

6. In einigen Laboratorien geht man bei den Wasseruntersuchungen gleich von einem Cubikcentimeter aus, den man mit einer sterilisirten Pipette abmisst und in die flüssige Nährgelatine bringt. Häufig begegnet es aber hierbei, dass man wegen der unendlichen Zahl von Pilzkeimen völlig unbrauchbare Platten erhält. Man schlug deshalb vor, zuerst unter dem Mikroskop den Gehalt eines Tropfens des Wassers an Keimen zu ermitteln und bei reichlichen Befunden solchen einen Cubikcentimeter ursprünglicher Probe um das 10—1000 fache mit sterilem Wasser zu verdünnen und erst von dieser Verdünnung 1 ccm zur Platte zu verarbeiten. Abgesehen davon, dass die Keime, die man unter dem Mikroskop sieht, nicht alle entwicklungsfähig zu sein brauchen, man sich demnach leicht in der Beurtheilung des Bacteriengehalts täuschen kann und unter Umständen die Verdünnung ganz unnöthigerweise vornimmt, bietet dieses Untersuchungsverfahren in der Praxis keinen Vorzug vor der Verarbeitung einer geringeren Menge der Probe (1—2 Tropfen) und Berechnung des Resultats auf 1 ccm, da diese im Gegentheil den Vorzug der grösseren Einfachheit besitzt, ohne an Genauigkeit des Resultats zurückzustehen.

7. In der Praxis laufen leider noch immer auswärtige Proben ein, welche den Postulaten der Entnahme und Verpackung geradezu Hohn sprechen. Weinflaschen, natürlich nicht sterilisirt, dienen am häufigsten zum Versand. Die Korkstopfen, die zu ihrem Verschluss verwendet sind, beherbergten schon vorher Millionen von Keimen. Will oder kann man eine solche Probe nicht einfach als zur bacteriologischen Untersuchung untauglich zurückweisen, so bemerke man immer im Gutachten, dass an eine Beurtheilung des unter den und den Umständen eingelieferten Wassers nicht zu denken sei und beschränke sich auf die Mittheilung der gefundenen Colonienzahl. Aus solchen Flaschen entnimmt man das Wasser, nachdem sie gehörig umgeschüttelt sind, da die Pilzkeime bei langem Stehen zu Boden sinken, mittelst einer sterilen Pipette.

8. Neuerdings benutze ich zum Abkühlen der Gelatineplatten einen kleinen von mir angegebenen Plattenkühlapparat, welcher viele Vorzüge besitzt. Derselbe kann von Dr. Rohrbeck, Berlin W., Karlstr. 24 bezogen werden.

9. Esmarch hat in der Zeitschrift für Hygiene Bd. I eine neue Methode angegeben, wie man unter Umständen, die eine sofortige Bearbeitung einer Wasserprobe mittelst des Plattenverfahrens unmöglich machen (Reise, Feldzug), eine Wasseruntersuchung vornehmen könne. Wenn auch dieser neuen Methode keine grosse praktische Bedeutung beigelegt werden kann, so sei sie doch der Vollständigkeit halber hier erwähnt. Nachdem die Wasserprobe mit der flüssigen

Nährgelatine vermischt ist, wird ein Kautschukkäppchen über den Wattepfropf gezogen, das ganze Röhrchen horizontal in kaltes Wasser eingesenkt und durch drehende Bewegung die nach und nach erstarrende Gelatine in gleichmässiger Schicht an der inneren Wand des Röhrchens ausgebreitet, was bei einiger Uebung leicht gelingt. In dieser Gelatineschicht entwickeln sich die Keime ganz ebenso wie in der Platte und wird ihre Zahl später mit einem eigenen Apparat bestimmt. Es scheint bei dieser Methode der Fehlerquelle zu wenig Rechnung getragen zu sein, welche darin besteht, dass eine nicht unbeträchtliche Menge der Nährgelatine und mit ihr der entsprechende Theil der Probe in den Wattepfropf einkriecht und sich demnach der Beurtheilung entzieht.

10. Vergleiche hierzu eine Angabe von Petri und Maassen über die Bereitung der Nährbouillon für bacteriologische Zwecke. Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheits-Amt, Bd. VIII Heft 2.

Einige Worte zur technischen Prüfung des Speisewassers und der Abwässer.

Von

Dr. Böckmann.

Es soll hier auch nicht im Entferntesten daran gedacht werden, das so umfangreiche Capitel der industriellen Abwässer irgendwie eingehender zu behandeln. Theils haben wir für derartige Untersuchungen die drei bekannten Bücher von Fischer, König und Jurisch (von dem Fischer'schen Werk soll demnächst der zweite analytische Theil erscheinen), theils sind die für die Abwässer der chemischen Gross- und Kleinindustrie in Betracht kommenden analytischen Prüfungen auch so ausserordentlich mannigfaltig, dass sie eine kurz gedrängte Darstellung kaum vertragen. Zudem verbietet die selbstverständliche Reserve, welche sich der Herausgeber mit Hinblick auf seine technische Stellung aufzuerlegen hat, demselben jedes nähere Eingehen auf derartige Themata.

Ein ausserordentlich wichtiges und doch noch lange nicht hinreichend gewürdigtes Moment ist die Entnahme richtiger Durchschnittsproben. Es sollte sich wirklich kein „technischer Chemiker“, kein „chemischer Sachverständiger“ oder „Aufsichtsbeamter“ so nennen dürfen, wenn er nicht vollkommen genau über die Erfordernisse zum Sammeln einer wirklich zuverlässigen Durchschnittsprobe unterrichtet ist. Trotzdem aber kommt es häufig vor, dass Analysen von Wasser und Abwasser, höchst genau ausgeführt und auf viele Decimalstellen ausgerechnet, sich auf eine einmalige, zudem noch ganz willkürliche Probenahme des betreffenden Wassers stützen. Es kann der Industrie nicht verdacht werden — Verf. spricht hier nicht aus eigener Praxis, hat aber ihm bekannte andere Fälle im Auge — wenn sie verlangt, gerecht, d. h. auf Grund wirklich zuverlässiger Durchschnittsproben oder doch öfters wiederholter Einzelproben beurtheilt zu werden. Eine einmalige Probenahme, womöglich noch in einem kleinen, in der Rocktasche unterzubringenden Fläschchen hat wenig Werth. Es ist nicht nur eine Sache der Gerechtigkeit, sondern auch eine Sache der Klugheit, wenn die Industrie die Forderung wirklich zuverlässiger Probenahme an die Aufsichtsbehörden stellt.

Welche Anforderungen sind nun an eine wirkliche Durchschnittsprobe zu stellen? Zunächst muss die Probe aus einer grösseren Zahl (mindestens 50) kleinerer Einzelproben bestehen, die etwa alle 5 Minuten und jedes Mal in genau derselben Menge (z. B. je 50 ccm) genommen werden. Man hätte in diesem Fall also mindestens $50 \times 50 = 2500$ ccm Probe innerhalb $50 \times 5 = 250$ Minuten, d. h. reichlich vier Stunden zu sammeln. Handelt es sich darum, den Einfluss, welchen ein Abwasser einer Fabrik auf die chemische Beschaffenheit eines Wasserlaufes ausübt, festzustellen, so hat man mindestens 4 solcher Durchschnittsproben gleichzeitig mindestens 4, besser 12 Stunden zu sammeln, und zwar die eine Probe an dem Abwasser canal (Abwasserprobe), die zweite Probe genügend weit (also etwa $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Stunde) oberhalb des Einflusses des Abwassers in den Wasserlauf, eine dritte Probe nach dem Einflusse des Abwassers in den Fluss oder Bach, doch ziemlich nahe dem Einflusse, so dass die Probe den ungetrübten Einfluss der Wirkung des Abwassers auf die chemische Beschaffenheit erkennen lässt, und endlich eine vierte Probe viel weiter unterhalb der Einflusstelle des Abwassers, um zu constatiren, bis wie weit die Wirkung des letzteren sich bemerkbar macht. Es wird selbstverständlich im Interesse der Fabrik liegen, durch Versuche nachzuweisen, dass sich diese chemisch nachweisbare Wirkung nicht sehr weit wasserabwärts noch geltend macht. Ist die Fabrik in der Nähe einer an demselben Wasserlaufe liegenden Stadt, so versäume der Fabrikschemiker ja nicht, den Einfluss dieser Stadt auf die chemische Beschaffenheit des Wassers zahlenmässig durch sorgfältige geeignete Durchschnittswasserproben aus dem Wasserlaufe oberhalb und unterhalb der Stadt und durch Analysen derselben zahlenmässig festzustellen. Die hierbei erhaltenen Zahlen sprechen häufig genug entschieden zu Gunsten der verleumdeten Fabrik und zu Ungunsten der Stadt, die „kein Wässerchen trüben will“. Es ist in der Fachlitteratur wiederholt darauf hingewiesen, dass die Wirkung der Abfallstoffe der Städte und Dörfer viel zu sehr unter-, der schädliche Einfluss der industriellen Abwässer oft bedeutend überschätzt wird. Wir reden hier nicht pro domo, sondern lediglich für die Sache der Gerechtigkeit und sind die Letzten, welche Zustände, wie sie beispielsweise in englischen Flussläufen Dank unerhörter industrieller Verunreinigung vorkommen, begehrenswerth finden.

Analysen von Abwässern, Speisewässern, Kesselsteinen finden sich in reichlicher Auswahl im 3. Bd. dieses Werkes mitgetheilt. Hier möge noch der Hinweis auf die in fast jeder grösseren chemischen Fabrik bestehende Wasserreinigung nach einem der bekannteren Verfahren (von de Haën, Dehne, Dervaux etc.) mit der damit Hand in Hand gehenden, übrigens sehr einfachen analytischen Controle gemacht sein. Letztere besteht im Princip — ganz abgesehen von dem zur Anwendung gelangenden Reini-

gungssystem — darin, dass man auf Grund einer summarischen technischen Wasseranalyse, die hauptsächlich Bestandtheile, wie Calciumsulfat im Auge haben muss, die zu machenden Zusätze des oder der Reinigungsmittel (Soda, Kalk, Chlorbarium etc.) pro Cubikmeter, resp. pro Reinigungsreservoir von bekanntem Fassungsraum berechnet, und dass man sich (namentlich durch fortlaufende qualitative oder summarische quantitative Prüfungen) von der genügenden und doch nicht zu reichlichen Anwendung der Fällungsmittel aus der Beschaffenheit der abgeklärten gereinigten Wasser überzeugt.

Will die Technik ehrlich sein, so muss sie gestehen, dass kein ideales Reinigungsverfahren des Speisewassers bis jetzt existirt und dass der praktische Erfolg derselben oft merklich hinter den Erwartungen zurückbleibt. Es ist deshalb nicht zu verwundern, dass namentlich die chemische Kleinindustrie immer noch es vorzieht, ihr Speisewasser entweder gar nicht oder im Kessel selbst durch geeignete chemische Zusätze mehr oder weniger gut zu reinigen¹⁾.

Jede chemische Fabrik, in welcher die analytische Controle nicht nur auf dem Papiere steht, übt selbstverständlich eine fortlaufende chemische Prüfung ihrer ungereinigten und gereinigten Speisewässer²⁾, des in den Kesseln sich absetzenden Kesselschlammes oder Kesselsteines und ihrer Abwässer, sowie des Einflusses derselben auf die chemische Zusammensetzung der Wasserläufe aus.

¹⁾ Im Gegensatze zu so manchen zweifelhaften Kesselstein-Mitteln scheint sich der von van Look in Köln fabricirte, von Prof. Freitag in Bonn günstig begutachtete und in der chemischen Grossindustrie (z. B. auf den Anglo-Continentalen Guano-Werken in Emmerich) vielfach verwendete Antilebetolith gut zu bewähren.

²⁾ Durch gehörige Reinigung des Speisewassers kann sich eine Fabrik oft weit mehr als 10 Proc. des gesammten Brennmaterialverbrauches ersparen.

Nachtrag zu Lunge's Nitrometer (S. 68) und Gasvolumeter (S. 92).

Neuerdings zieht Lunge¹⁾ es vor, die nitrometrische Operation in einem besonderen Apparate (Fig. 122) vorzunehmen, und dann das Gas nur zur Messung in das Gasvolumeter überzuführen.

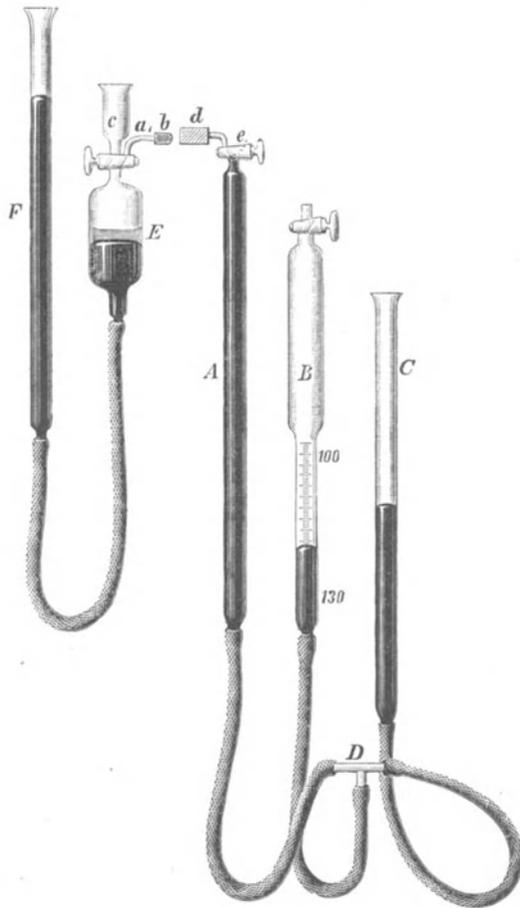
Man kann für ersteres natürlich jedes Nitrometer verwenden; da man aber dazu kein graduirtes Rohr braucht, und ein schon vorhandenes Nitrometer günstiger als Gasmessrohr im Gasvolumeter selbst verwerthen kann, so verwendet man nach Lunge besser ein besonderes, ungetheiltes, weiteres Gefäß, in welchem das Schütteln besser von Statten geht, als mit einem langen, engen Rohre. Fig. 122 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 34 S. 92. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrocellulose u. s. w. etwa 200 ccm fassende Reactionsgefäß, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäß ruht am besten in einem Ringe; *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempel'sche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, dass das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt und verschliesst dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaction durch Schütteln und lässt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur zeigt; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, dass es bis zum Ende des Ansatzröhrchens *d* gekommen ist. Ueber dieses stülpt man ein Stückchen dicken, weichen Kautschukschlauch und führt, nach Abnahme des Käppchens *b*, das Röhrchen *a* soweit ein, dass es mit *d* zusammenstösst. Nun hebt man *F* und senkt man *C* (wie in der Figur), und öffnet

¹⁾ Z. angew. Ch. 1890, 142; 1892, 261. Auf S. 68 dieses Bandes der „Untersuchungs-Methoden“ wurde irrtümlich auf S. 251, statt auf den Nachtrag betreffs dieses besonderen nitrometrischen Reactionsgefäßes verwiesen.

erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus *E* nach *A* über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen *e* erfüllt hat, schliesst man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus

Fig 122.



in *A* und *B* gleich hoch und *B* zugleich auf den Theilstrich 100. Dieses Verfahren gewährt nicht nur den Vortheil, dass man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reactionsgefäss *E*, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, dass die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig

verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luftbläschen zurückbleiben, die übrigens kaum je merkliche Fehler verursachen werden. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche mit Anhängefläschchen, oder als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr¹⁾ enthalten u. s. w., je nach dem speciellen Gebrauche des Apparates.

Man ist also der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Compensation für Säureschicht u. dgl. bei der Anwendung solchen besonderen Reactionsgefässes überhoben, das Gasmessrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reactionsgefässe“ besitzt, deren Inhalt nach dem Schütteln dem Erkalten zur späteren Messung im Gasvolumeter überlassen wird, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reactionsgefässe vornimmt. Lunge empfiehlt besonders auch der Aufmerksamkeit der Sprengstoffchemiker diese Form des Gasvolumeters mit besonderem Reactionsgefäss, dessen Trichter für diesen Zweck natürlich mit dem von Lunge²⁾ beschriebenen Schwefelsäureabschluss (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen wird.

Schliesslich sei noch auf das dem Lunge'schen Gasvolumeter neuerdings beigegebene Einstellungslineal³⁾ hingewiesen.

¹⁾ Auf S. 68 haben wir in Fig. 19 ein solches Universal-Nitrometer mit Kugel abgebildet und beschrieben. Neuerdings theilt Lunge (Z. angew. Ch. **1892**, 262) den oberhalb der Kugel befindlichen Theil des Nitrometers statt von 0—50 von 0—30 ccm und diese wieder in $\frac{1}{10}$ und den unteren Theil (wie bisher) von 100—130 in $\frac{1}{10}$ ccm.

²⁾ Chem. Ind. **1886**, 273.

³⁾ Z. angew. Ch. **1892**, 89.

Die Destillation des Steinkohlentheers.

Von

Dr. Böckmann.

Der Steinkohlentheer ist ein schwarzes bis schwarzbraunes, schmieriges, mehr oder weniger zähflüssiges, eigenthümlich riechendes Product der trockenen Destillation der Steinkohlen. Sein specifisches Gewicht schwankt nach Lunge¹⁾ zwischen 1,1 und 1,2; gewöhnlich nur zwischen 1,12 bis 1,15. Er ist stets schwerer als Wasser; gegentheilige Angaben rühren von einer Verwechslung mit Braunkohlentheer u. dgl. her. Theere mit geringem Gehalte an freiem Kohlenstoff pflegen reicher an Benzol und leichten Oelen zu sein und kann desshalb, da das specifische Gewicht des Theeres nach Köhler²⁾ in erster Linie von der Menge des in ihm vorhandenen freien Kohlenstoffes abhängt und mit demselben nahezu proportional wächst, der Theer im Allgemeinen um so werthvoller gelten, je specifisch leichter er ist. Nach Lunge (l. c.) ist dies aber nur dann der Fall, wenn derselbe von reinen Steinkohlen stammt. Da aber gerade die aus Cannelkohlen, bituminösen Schiefen u. s. w. erzeugten, mehr toluol- und paraffinhaltigen Theere erheblich leichter als die reinen Steinkohlentheere sind, so kann man sich auf jenes Kriterion nicht immer verlassen.

Der Steinkohlentheer besteht zum Unterschied von Holztheer in der Hauptsache aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, letzterer aus Phenolen und Derivaten derselben, während der Theer aus Torf, Braunkohlen, bituminösen Schiefen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe enthält. Zahlreiche Körper sind im Steinkohlentheer gefunden worden und dennoch wissen wir über die nähere Zusammensetzung mancher seiner Hauptbestandtheile (z. B. des Peches, des Rohanthracens und der zwischen Carbonsäure und Naphtalin destillirenden Kohlenwasserstoffe) noch äusserst wenig. Dem Steinkohlentheer sind gewisse Mengen Ammoniakwasser mechanisch beigemischt. Ausserdem enthält er Gas (wie Methan, Aethan, Propan,

¹⁾ Steinkohlentheer-Destillation 1882, 21.

²⁾ J. Gasbel. 1888, 1111.

Aethylen, Propylen, Butylen, Acetylen) in physikalischer Absorption, ferner Paraffine, Benzol, Thiophen, Toluol, Xylole, Pseudocumol, Mesitylen, Diphenyl, Fluoren, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Cumaron, Benzotrinitril, Bitumen, Wasser, Essigsäure, Carbonsäure, Kresole, Anilin, Pyridin, Pyrrol, Carbazol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, endlich die bekannten Bestandtheile des Gaswassers (Ammoniak, kohlen saure Ammoniumverbindungen, Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium, schwefelsaures Ammoniak, Chlorammonium, unterschwefligsaures Ammoniak, Ferrocyanammonium).

Als solcher findet der Theer u. a. Verwendung zu conservirenden Anstrichen von Mauer- und Holzwerk, zur Fabrikation von Dachpappe, zur Heizung der Retortenöfen in Gasfabriken etc.

Destillirt man den Steinkohlentheer bei niedrigerer Temperatur, so erhält man weniger Gas und mehr methylyrte Derivate (Toluol, Xylol etc.) und höhere Phenole. Bei höherer Temperatur erhält man mehr Gase und mehr Benzol, Naphtalin, Anthracen und weit mehr freien Kohlenstoff. Nach Hayes¹⁾ ist die Form der Gasretorten und Ableitungsröhren auf die Qualität des Theeres von grossem Einfluss. Wenn man die Form der Retorten so abändert, dass die flüchtigen Producte aus ihrer heissesten Stelle durch ein enges Rohr abgehen müssen, so bekomme man nur wenig Schweröl und viel mehr Leichtöl. Der Koke werde viel compacter und härter. Schon geringe Modificationen in der Weite der Röhre haben Einfluss auf die Natur der Producte. Wenn der Gaskohle mehr als 5 Proc. Bogheadschiefer beigemischt ist, ist der resultirende Theer für die Destillation ungeeignet, weil dann dem Benzol und Toluol die ligroinartigen Körper, dem Anthracen die Paraffine beigemischt sind. Bogheadtheer giebt wenig Benzol und Anthracen und neben Paraffinen hauptsächlich Naphtalin und methylyrte Kohlenwasserstoffe (Toluol).

Von den deutschen Kohlenarten liefern die oberschlesischen den besten, die westfälischen den schlechtesten Theer. Im Durchschnitte geben 100 kg Kohlen 5 kg Theer. Der werthvollste Bestandtheil des Theers ist das Anthracen, dann folgt das Benzol, überhaupt die Leichtöle. Hauptbestandtheile sind ferner das Naphtalin und die Carbonsäure. Guter Theer soll viel Benzol und Anthracen und nicht zu viel Carbonsäure enthalten. Manche Theere enthalten fast gar kein Leichtbenzol, die Destillation fängt dann erst über 200° an und liefert Naphtalin, etwas Carbonsäure und Pech. Der dünne Oelgasstheer liefert ebenfalls sehr wenig Leichtbenzol, nur Spuren von Anthracen, viel Carbonsäure (35—40 Proc.) und Pech (25—30 Proc.).

Nach der „Chem. Ind.“ (1879, S. 282) liefern 100 kg Theer der Berliner Gasanstalten durchschnittlich:

¹⁾ Sillimann's Amer. Journ., March. 1859; Lunge l. c. S. 10.

Benzol und Toluol	0,80 kg	
Andere wasserhelle Oele . .	0,60 -	
Krystallisirte Carbolöle . . .	0,20 -	
Kresol etc. zur Desinfection .	0,30 -	
Naphtalin	3,70 -	5,60 kg
Schweröle zur Holzimprägnirung . . .		24,00 -
Anthracen (rein)		0,20 -
Pech		55,00 -
Wasser und Verlust		15,20 -
		<u>100,00 kg.</u>

Nach Häussermann¹⁾ erhält man aus 100 Th. Theer von deutschen Kohlen:

5—8 Proc. Leichtöl
25—30 - Schweröl
8—10 - Anthracenöl
50—55 - Pech

und an Endproducten:

0,6 Proc. Benzol
0,4 - Toluol
0,5 - höhere Homologe
8—12 - reines Naphtalin
5—6 - Phenol
0,25—0,3 - Anthracen.

Nach einer von Lunge²⁾ angeführten englischen Quelle erhält man aus dem Theer:

Ammoniakwasser	etwa 4,0 Gew.-Proc.
Vorlauf	1,5 - -
Leichtöl	1,5 - -
Kreosotöl	22,0 - -
Anthracenöl	4,0 - -
Pech	67,0 - -

Lunge³⁾ giebt nach einer Mittheilung von Dr. Weyl, Mannheim, die Steinkohlentheerproduction für Europa im Jahre 1880 zu 350 000 t an, wovon die grössere Hälfte auf England entfällt und wovon man nach der „Chem. Ind.“ (1880, 324) in Deutschland rund 37 500 destillirte, um daraus 175 t Anthracen, 375 t Anilinbenzol und 280 t Naphtalin zu gewinnen.

¹⁾ Industrie der Theerfarbstoffe S. 13.

²⁾ Steinkohlentheer-Destillation S. 130.

³⁾ l. c. S. 7.

In Deutschland und der Schweiz reicht die eigene Theerproduction nicht entfernt für den Bedarf an Benzol und Anthracen, und wird deshalb der Theer in grossen Mengen aus England, Frankreich und Italien importirt. Als Transportmittel dienen in der Regel kastenförmige Cisternenwagen von ca. 10000 kg oder Fässer von ca. 200 kg Inhalt. Runde Cisternenwaggonen dienen für den Oeltransport (Kreosot- und Carbolöl).

Manche Theerdestillationen destilliren auch Kokestheer.

Zum richtigen Verständniss der analytischen Controle einer Theerdestillation ist ein etwas näheres Eingehen auf letztere selbst unerlässlich. Die Art der Destillation des Steinkohlentheers kann in den verschiedenen Fabriken eine recht verschiedene sein. Es ist hier nicht der Ort, diese einzelnen Modificationen alle zu berücksichtigen. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf Lunge's mehrfach citirtes Werk und begnügen uns, eine der rationellsten Methoden zu besprechen.

Dieselbe beruht darauf, dass man zunächst so lange destillirt, als noch Wasser mitkommt (Vorlauf), dann eine weitere Fraction nimmt, bis das Oel, in kaltes Wasser gebracht, untersinkt (Leichtöl), eine dritte, bis eine in kaltes Wasser gebrachte Probe fest wird (Schweröl), worauf man die vierte Fraction (Anthracenöl) zuerst ohne Dampf, dann gleichzeitig mit Dampf, schliesslich mit Dampf allein destillirt. Der in der Blase verbleibende Rückstand ist das Pech. Hierauf werden die vier Hauptfractionen wieder in weiter unten zu besprechender Weise für sich fractionirt.

Die nähere Ausführung ist folgende: In schmiedeeiserne (nicht gusseiserne) Blasen von ca. 600 Ctr. Capacität¹⁾ füllt man ca. 450 Ctr. Theer und ca. 50 Ctr. Grünöl. Der Zusatz des letzteren, dessen Gewinnung bei der Darstellung des Rohanthracens besprochen werden wird, macht die Destillation zu einer leichteren. Theer ohne diesen Zusatz, namentlich wenn er vorher nicht entwässert (vom Ammoniakwasser befreit) wurde²⁾, destillirt unter Umständen sehr unruhig. Man feuert bis zum Beginn der Destillation (2—3 Stunden) ziemlich stark. Letzteren erkennt man daran, dass die Abführrohre sich heiss anfühlt. Man vermindert alsdann Feuer und Zug, um der Gefahr des Uebersteigens zu begegnen, und lässt das Wasser durch das Kühlschiff, in welchem sich die eiserne Kühlschlange befindet, laufen.

¹⁾ Die zur Theerdestillation verwendeten Blasen wechseln zwischen einem Inhalt von 6 und 50 t, die englischen Werke haben Blasen von 10—20 t, die deutschen solche von 20, 25—50 t.

²⁾ Falls der Theer nicht besonders dickflüssig ist, sammelt sich das Ammoniakwasser in den Theereservoirs bei vollkommener Ruhe leicht auf der Oberfläche an und kann durch Oeffnen eines Hahnes entfernt werden. Die Prüfung des Ammoniakwassers siehe bei „Steinkohlengas“ im ersten Bande.

Die Abführrohre der einzelnen Blasen münden in eine gemeinsame, mit Hähnen versehene, horizontale Röhre, von welcher aus wieder verticale Röhren zu den einzelnen (aus alten Dampfkesseln und ähnlichem Material bestehenden) Vorlagekesseln führen. Durch einfaches Oeffnen des betreffenden Hahnes unter gleichzeitigem Schlusse sämmtlicher anderer kann man die Blase mit jeder beliebigen Vorlage verbinden.

Man lässt nun das übergehende Destillat so lange in den Vorlagekessel für „Vorlauf“ fließen, bis das Oel wasserfrei ist. Der Vorlauf hat unter diesen Verhältnissen etwa 0,89 spec. Gewicht, entsprechend 27° B. Alsdann stellt man in den Vorlagekessel für „Leichtöl“ um, wobei man, falls das Oel kalt übergeht, die Wasserkühlung abstellt. Zeitweise werden Proben gemacht, ob das in in einem Becherglase befindliches kaltes Wasser gebrachte Oel darin untersinkt. Ein gutes Kriterion ist übrigens bei Theeren bekannter Herkunft und bei gleichbleibenden Blasenfüllungen die Zeitdauer der Destillation. Man wird in unserem Falle etwa 4—5 Stunden zu destilliren haben. Alsdann stellt man in den dritten Vorlagekessel für Schweröl um und hängt zur Erzielung einer leichteren Destillation die Saugmaschine an. Man macht öfters Proben, ob das Oel in kaltem Wasser vollkommen fest wird (Anthracen), was nach 7—8 stündiger Destillation dieser Fraction der Fall sein wird. Das Schweröl hat ca. 0,99 spec. Gewicht, entsprechend ca. 11° B. Nun wird in den vierten Vorlagekessel für Anthracenöl umgestellt und das Feuer sehr verstärkt. Alle 10—15 Minuten wird eine Probe des destillirenden Oeles in kaltem Wasser (in einem Probirglas) geprüft. Nach 2—3 stündiger Destillation, wenn die Proben in kaltem Wasser ganz hart werden, lässt man durch ein am Boden der Blase befindliches Schlangenkreuz Dampf eintreten. Die Proben bleiben nun etwa 3—4 Stunden fest, dann werden sie weicher und schmierig. Man nimmt nun das Feuer heraus, schliesst Zugschieber, Feuer- und Aschenthür und destillirt nur mit Dampf und zwar so lange, bis die Proben ganz weich und schmierig werden und sich zu langen Fasern ziehen lassen. Alsdann stellt man den Dampf ab, öffnet Zugschieber, Feuer- und Aschenthür und lässt event. das Pech nach ca. 12 Stunden in eine Grube ab.

Die weitere Behandlung dieser einzelnen Fractionen ist nun folgende:

I. Vorlauf. Eine Blase von ca. 200 Ctr. Capacität (also etwa drittel so gross, wie die zur eigentlichen Theerdestillation verwendete) wird mit 150 Ctr. Vorlauf gefüllt. Man feuert zuerst stark, bei beginnender Destillation langsamer und lässt in den ersten Vorlagekessel das Leichtbenzol destilliren, bis das Baumé'sche Aräometer 20° anzeigt. Alsdann lässt man das Schwerbenzol in eine andere Vorlage übergehen, bis 13° B. erreicht sind. Hierauf nimmt man das Feuer heraus und lässt den Blasen-

inhalt zum Kreosotöl (III c im weiter unten folgenden Destillationsschema) laufen. Das Fractioniren des Vorlaufes in den hier angenommenen Verhältnissen wird ca. 15 Stunden dauern.

II. Leichtöl. Man verwendet eine Blase von gleicher Capacität und gleicher Füllung, wie sub I beschrieben, und feuert stark bis zu dem (nach 3 Stunden erfolgenden) Anlauf der Destillation, dann langsamer und lässt das Kühlwasser laufen. In den ersten Vorlagekessel kommt das Leichtbenzol (bis 20° B.), in den zweiten das Schwerbenzol (bis 13° B.), also gerade wie in I. Alsdann wird Zugschieber und Aschenthür geöffnet, ein starkes Feuer unterhalten und die schon früher angeführte Probe wiederholt, ob das destillirende Oel schwerer wird als Wasser. Ist dies der Fall, so lässt man noch $\frac{3}{4}$ Stunden in denselben dritten Vorlagekessel (Leichtöl) laufen und stellt alsdann in Carbonsäure um.

III. Schweröl. Weil dasselbe einen sehr beträchtlichen Theil des Theeres ausmacht, so nimmt man zu seiner Destillation ähnlich grosse Blasen, wie zur ursprünglichen Theerdestillation. Man feuert stark bis zum nach 4—5 Stunden erfolgenden Anlauf und lässt in den Vorlagekessel für Leichtöl laufen. Wird das Oel schwerer als Wasser, so destillirt man noch weiter $\frac{3}{4}$ Stunden (im Ganzen etwa 7 Stunden von Anfang der Destillation) und stellt dann in Carbonsäure um. Man feuert nun langsamer und lässt etwa 5—6 Stunden in den Carbonsäurekessel laufen. Hierauf destillirt man so lange in den dritten Vorlagekessel (für Kreosotöl), bis das Destillat bei der Prüfung im Reagensglas mit kaltem Wasser fest wird (Anthracen).

IV. Anthracenöl. Dasselbe wird bei der ersten Destillation des Theers in grosse Reservoirs gedrückt, wo es etwa 2 Tage stehen bleibt. Hierauf kommt es auf Vacuumfilter, welche unter den Reservoirs über einer Grube angebracht sind. Das durchfiltrirende Oel heisst Grünöl. Das zurückgebliebene Rohanthracen kann auf sehr verschiedene Weise gereinigt werden. Bewährt ist die folgende. Man centrifugirt zunächst und schmilzt dann das Anthracen im Reinigungslocal mit Solventnaphta mittelst Dampf zusammen; nach 48 Stunden lässt man die mit den Verunreinigungen beladene Naphta in ein Bodenreservoir ab, bringt das Anthracen zuerst auf Filter, dann im Presslocal unter die hydraulische Presse, worauf es als 45—48 proc. verkaufsfertiges Anthracen in Fässer verpackt wird.

Das vom Rohanthracen abfiltrirte Grünöl wird in einer Blase, wie sub I und II angewendet, destillirt. Man feuert stark bis zu dem in 4 bis 5 Stunden beginnenden Anlauf. In den ersten Vorlagekessel (Leichtöl) lässt man (bei Anwendung von 150 Ctr. Grünöl) 6—7 Stunden destilliren, d. h. bis eine Probe des Oeles schwerer wird als Wasser. Der zweite Kessel nimmt das Kreosotöl auf. Man macht öfters die Probe, ob das

Oel in kaltem Wasser fest wird. Dies wird in 6—7 Stunden der Fall sein, worauf man die Destillation unterbricht, sämmtliches Feuer herausnimmt, Feuer- und Aschentür aufmacht und den Rückstand nach etwa 8—10 Stunden in die Theergrube ablässt.

V. Pech. Da dasselbe eine Hauptverwendung zu der (namentlich in Belgien betriebenen) Briquettesfabrikation findet und hierfür das „weiche“ Pech dem „harten“ entschieden vorgezogen wird, so sind die deutschen Theerdestillationen meist in der Lage, letzteres in ersteres überführen zu müssen. Zu diesem Zwecke lässt man das bei der ersten Destillation des Theers in der Blase verbleibende harte Pech darin ca. $\frac{1}{2}$ Tag stehen, hängt die Saugmaschine an, setzt zu dem Pech 30—40 Ctr. Kreosotöl, lässt den Dampf durch das Schlangenkrenz am Boden ein, damit sich Oel und Pech gut mischen, stellt nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Saugmaschine und Dampf ab und macht nun eine Probe, ob das Pech weich genug ist, indem man es zwischen den Zähnen knetet. Geht dies nicht leicht, sondern zerfällt das Pech hierbei zu knirschendem Pulver, so muss die ganze Operation des Weichmachens im Kessel wiederholt werden.

Lunge (l. c. S. 138) giebt folgende Unterscheidung von hartem, mittelhartem und weichem Pech:

Hartes Pech erweicht bei 100° und schmilzt bei 150 — 200° . Sein spec. Gewicht ist etwa 1,3.

Mittelhartes Pech erweicht bei 60° und schmilzt bei 100° .

Weiches Pech erweicht bei 40° und schmilzt bei 60° .

Das weichere Pech ist glänzender und schwärzer als das ganz harte, welches schon mehr in's Graue spielt und matter ist. Hartes Pech zertheilt sich leicht in Schollen, welche selbst in der Sonnenhitze nicht erweichen und stets lose verladen werden können, sowohl in Eisenbahnwagen, als in Schiffen. Mittelweiches Pech kann man noch in Eisenbahnwagen lose verladen, aber nicht in Schiffen, wo es zu einer Masse zusammenbacken würde; daher können die englischen Fabriken nur hartes Pech verschicken, und auch die französischen machen dies im Sommer vorzugsweise. Weiches Pech kann man überhaupt nur in Fässer verladen und lässt es gewöhnlich aus der Theerblase in diese laufen.

Es erübrigt nun noch, einen Blick auf die Gewinnung reiner Carbonsäure und reinen Naphtalins zu werfen.

Rohcarbonsäure ist in der vierten Fraction des Leichtöles und der zweiten des Schweröles enthalten. Man gewinnt hieraus die Carbonsäure durch Behandlung mit Natronlauge und Ausscheiden aus dieser Lösung mit Salzsäure. Die so gewonnene Carbonsäure wird destillirt, wobei zuerst Wasser mit Oel, dann krystallisirbare Oele (Carbonsäure etc.) und schliesslich nicht krystallisirende Oele (kresol- und naphtalinhaltig) übergehen. Die zweite Fraction wird mit 2 bis (bei schlechtem Oele) 4 Gewichts-

procent stärkster Schwefelsäure vermischt und die dunkler roth und merklich warm gewordene Flüssigkeit ohne Aufenthalt destillirt. Die im erkalteten Destillate ausgeschiedenen und durch Abtropfen gereinigten Krystalle werden bei mässiger Wärme geschmolzen und destillirt, wobei das erste, wasserhaltige Product verworfen wird; der Rest wird in Flaschen oder anderen Gefässen aufgefangen und erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse („reiner käuflichen Carbolsäure“). Ein reineres Product wird erhalten, indem man die Flaschen mit den Hälsen nach unten aufstellt, abtropfen lässt, die zurückbleibenden Krystalle im Wasserbade schmilzt und in neue, ganz reine und trockene Gefässe giesst, wo die Flüssigkeit zu einer compacten, ganz weissen Masse (raffinirter käuflicher Carbolsäure) erstarrt. Die reinste Säure, raffinirte medicinische Carbolsäure, wird aus den oben erwähnten, durch Abtropfen gereinigten Krystallen bereitet, indem man letztere in einer Glasretorte schmilzt, ein wenig eines gepulverten und gut gemengten Gemisches von gleichen Theilen doppeltkohlensauren Natrons und reiner Bleiglätte oder Mennige zusetzt, damit etwas stehen lässt und destillirt. Das erste wasserhaltige Destillat wird abgesondert, das Uebrige in einem reinen trockenen Gefässe aufgefangen. Die gebildeten Krystalle schmilzt man im Wasserbade und giesst in reine, trockene Flaschen, wo ganz reine, weisse Carbolsäure auskrystallisirt (Lunge, l. c. S. 214). Dies ist eine der vielen Methoden zur Darstellung reiner und reinsten Carbolsäure.

Die synthetisch dargestellte Carbolsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen¹⁾ ist chemisch rein (vollständig wasserfrei), schmilzt bei 41—42°, während unter den allerbesten Marken des Handels keine über 39,5° schmolz. Der Siedepunkt liegt bei 178° (resp. 181°, wenn sich das Thermometer ganz im Dampf befindet). Die synthetische Carbolsäure hat nur einen schwachen reinen Geruch, nicht im Geringsten an Theer erinnernd, theilt dagegen mit der gewöhnlichen den Uebelstand des Rothwerdens²⁾, was nach Krämer³⁾ aldehydartige Derivate der Carbolsäure, nach Bidet⁴⁾ Abkömmlinge des Thiophens, nach Schneider⁵⁾ Aufnahme geringer Mengen Kupfer aus den Destillirapparaten, nach Fabiani⁶⁾ Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf metallhaltige (noch 1:180,000 Cu oder Fe!) Carbolsäure in Gegenwart von Spuren Ammoniak (Bildung von Phenerythen) verursachen.

1) Original-Bericht genannter Firma an die Chem. Z. 1890.

2) Köhler, Carbolsäure u. Carbolsäure-Präparate. Berlin. Springer 1891, S. 14.

3) Gasbel. 1887, 849.

4) Monit. scient. 1889, 487.

5) Pharm. Centr. 1890, 68.

6) Pharm. Post 1891, 2, 25, 41, 105.

Das Rohnaphtalin kann nach dem Ausziehen der Carbonsäure mittelst Natronlauge in dem restirenden Oele durch Fractioniren und Krystallisiren der geeigneten Fractionen gewonnen werden. Das reine Naphtalin wird aus dem rohen durch chemische und physikalische Reinigungsprocesse (Behandeln mit Natronlauge, Schwefelsäure etc.) dargestellt, welche zum Theil Geheimniss verschiedener Theerdestillationen sind.

Lunge¹⁾ setzt dem zu reinigenden Naphtalin bei der Behandlung mit (60 oder 66 grädiger) Schwefelsäure einige Procent regenerirten Braunstein (Weldonschlamm) zu, um das lästige nachträgliche Röthen des Naphtalins (restirende Spuren von Phenol!) zu verhüten.

Wir erhalten nun folgendes

Schema einer Theerdestillation.

- I. *Vorlauf.* Man destillirt, bis das Oel wasserfrei ist.
Weiteres Fractioniren des Vorlaufes:
 - a) Leichtbenzol (bis 20° B.).
 - b) Schwerbenzol (bis 13° B.).
 - c) Rückstand geht zum Kreosotöl (III c).
- II. *Leichtöl.* Man destillirt, bis das Destillat in kaltem Wasser untersinkt.
Weiteres Fractioniren des Leichtöles:
 - a) Leichtbenzol (bis 20° B.).
 - b) Schwerbenzol (bis 13° B.).
 - c) Leichtöl.
 - d) Carbonsäure.
- III. *Schweröl.* Man destillirt, bis eine Probe in kaltem Wasser fest wird.
Weiteres Fractioniren des Schweröles:
 - a) Leichtöl.
 - b) Carbonsäure.
 - c) Kreosotöl.
- V. *Anthracenöl.* Rohanthracen von Grünöl getrennt.
Fractioniren des Grünöles:
 - a) Leichtöl (bis Probe schwerer als Wasser).
 - b) Kreosotöl (bis Probe fest wird in Wasser).
 - c) Rückstand in die Theergruben.

Um nun die Ausbeute eines Theeres an seinen verschiedenen werthvollen Bestandtheilen zu erfahren, giebt allerdings eine mit einigen Dutzend (50—100) Kilo unternommene Probedestillation ein zuverlässigeres Bild als ein Versuch ganz en miniature. Indessen kosten derartige grössere Probeversuche viel zu viel Zeit, um für eine regelmässige analytische Controle verwerthet werden zu können und muss man sich deshalb mit ganz kleinen,

¹⁾ Steinkohlentheer-Destillation 1882, S. 221.

aber rasch ausführbaren und dabei dennoch genügend Aufklärung gebenden Probedestillationen begnügen¹⁾.

Man wendet zweckmässig 1 kg Theer an, bringt denselben sammt $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes Grünöl zur Erzielung einer ruhigeren Destillation (vgl. S. 4) in einen 10—15 kg schweren und ca. 4 l fassenden gusseisernen Kessel, welcher mit einem ca. 1 m langen Kühlrohr und einem in den Theer tauchenden Thermometer versehen ist. Man beginnt langsam und vorsichtig zu feuern. Die erste, aus Oel und Wasser bestehende Fraction wird bis zu 250° in einem Kolben aufgefangen. Die zweite Fraction (Carbolsäure und Naphtalin) geht von 250—300° über und wird in einer Casserole aufgefangen. Bei 300° (wenn das übergehende Oel in kaltem Wasser fest wird) zieht man das Thermometer heraus, bringt rasch einen Kork an seine Stelle und destillirt in eine vorher tarirte Casserole das Anthracenöl, bis das Destillat ganz schmierig wird. Hierauf lässt man den Kessel erkalten, macht ihn auf, wägt ihn mit dem Pech, entfernt letzteres mittelst Meissel und wägt den leeren Kessel zurück.

Es folgt nun das weitere Behandeln resp. Fractioniren der drei Hauptfractionen.

I. Fraction bis 250°. Dieselbe wird in einen Stöpselcylinder gebracht und über Nacht stehen gelassen, worauf man das Volumen von Oel und Wasser abliest.

Z. B. es wurden erhalten:

Oel + Wasser	150 ccm ²⁾
Wasser	30 -
Oel	120 ccm.

Diese Flüssigkeit bringt man in einen grossen Scheidetrichter, lässt das Wasser abfliessen und giebt zum zurückbleibenden Oel die Hälfte des Oelvolumens (also hier 60 ccm) Natronlauge von 33° B., schüttelt tüchtig durch, lässt ca. eine halbe Stunde stehen und liest dann die Zunahme der Lauge ab. Dieselbe sei beispielsweise 20 ccm (= Carbolsäure). Die Flüssigkeit füllt man wiederum in einen grossen Scheidetrichter, zieht die die Carbolsäure enthaltende Lauge ab, wäscht das zurückgebliebene Oel zweimal mit etwa seinem gleichen Volumen kalten Wassers, bringt es in einen Fractionirkolben und destillirt es bis auf 200° in einen Messcylinder von 100 ccm, welcher eine von 2 zu 2 ccm laufende Theilung hat. Man fängt, ohne zu wechseln, das ganze bis 200° gehende Destillat in dem-

¹⁾ Nach Köhler (J. Gasbel. 1888, 1116) geben Probedestillationen mit einem oder mehreren Kilogramm Theer namentlich in Bezug auf die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe unzuverlässige Resultate.

²⁾ Bei Destillation von 1 kg Theer wird das erhaltene Volumen des Vorlaufes im Maximum etwa 300—350, im Minimum 25—30 ccm (Oel + Wasser) betragen, während obige Zahl mehr dem Mittel entspricht.

selben Messcylinder auf und notirt hierbei die Volumina der einzelnen Fractionen in folgender Weise:

	Gesamt-Volumen.	Volumen der einzelnen Fraction.
Es gingen über bis 100°	5 ccm	5 ccm
- - - - 110°	15 -	10 -
- - - - 120°	35 -	20 -
- - - - 130°	40 -	5 -
- - - - 140°	42 -	2 -
- - - - 160°	50 -	8 -
- - - - 180°	55 -	5 -
- - - - 200°	70 -	15 -

Diese 70 ccm „Benzol“ werden nochmals auf 180° abdestillirt. Es seien hierbei übergegangen 60 ccm Benzol. Dieselben werden mit 10 Proc. (also 6 ccm) engl. Schwefelsäure eine Viertelstunde im Scheidetrichter geschüttelt, worauf man nach weiterem viertelstündigen ruhigen Stehen die Säure abzieht. Das zurückgebliebene Benzol wäscht man zweimal mit lauwarmem Wasser aus, bringt es in den 100 ccm-Messcylinder zurück und liest sein Volumen ab. Hierauf wird es nochmals fractionirt und bis 140° die erste, von 140—180° die zweite Fraction gemacht.

Z. B. es gingen über

$$\begin{array}{r} \text{bis } 140^{\circ} \text{ } 40 \text{ ccm} = 35 \text{ g} \\ \text{von } 140\text{--}180^{\circ} \text{ } 15 \text{ -} = 13,5 \text{ -} \\ \hline \text{Zusammen } 55 \text{ ccm} = 48,5 \text{ g.} \end{array}$$

Die bis 140° übergegangene erste Fraction wird nochmals bis 125° abdestillirt und die erhaltene Fraction als „Leichtbenzol“ bezeichnet. Der im Fractionirkolben verbliebene Rest bildet mit der zweiten Fraction von 140—180° das „Schwerbenzol“.

Z. B. es gingen über bis

$$125^{\circ} \text{ } 35 \text{ ccm} \text{ oder } 29,5 \text{ g „Leichtbenzol“.}$$

Folglich sind vorhanden

$$5 + 15 = 20 \text{ - - } 18,3 \text{ - „Schwerbenzol“}$$

von 1 Kilo Theer.

Es sei hier nun gleich die Nitrirung des Leichtbenzols besprochen. Man verwendet eine Mischung von 125 g rauchender Salpetersäure und 220 g 66 grädiger Schwefelsäure, wobei man auf je 100 g Leichtbenzol diese 345 g Nitrirungsmischung gebraucht. Die bestimmte Menge der letzteren wird in einen Halbliterkolben mit aufsteigendem Glaskühlrohr von 1 m Länge (mit Korkstopfen!) gebracht und das gesammte erhaltene Leichtbenzol langsam in die Mischung einfließen gelassen, derart, dass das Einfließen etwa in 3—4 Stunden erst beendet ist. Man lässt alsdann noch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, zieht in einem Scheidetrichter die Nitrirungssäure

ab, wäscht das Nitrobenzol mit kaltem Wasser, zieht es alsdann ab, destillirt im Fractionirkölbchen von etwa 50 ccm Inhalt bis auf 180° in einen 50 ccm-Messcylinder und misst das hierbei erhaltene nicht nitrirte Oel.

Z. B. es wurden erhalten

8 ccm = 9,2 g „Nitrobenzol“

und bis 180° 6 - = 5,3 - nicht nitrirtes Oel.

In der Regel wird allerdings bei guter Nitrirung bei dem Fractioniren bis 180° fast garnichts, oder 1, 2, höchstens 3 ccm übergehen. In etwa 10 Proc. aller Fälle wird man indessen eine unvollständige Nitrirung (wie oben) annehmen können und werden dann 6, 7—10 ccm bis 180° übergehen.

II. Fraction von 250—300° (Carbolsäure und Naphtalin). Angenommen, es seien bei dieser Fraction übergegangen 200 ccm Oel.

a) Bestimmung der Carbolsäure. 60 ccm des Oeles werden in einem Stöpselcylinder mit (mindestens!) 60 ccm Natronlauge von 33° B. tüchtig durchgeschüttelt und die Mischung $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde in einen Eimer voll warmen Wassers gestellt, damit das im Oel enthaltene Naphtalin nicht krystallisirt. Alsdann nimmt man den Stöpselcylinder heraus und liest die Zunahme der Lauge ab. Sie betrage 20 ccm, also für das ganze

Destillat $\frac{20 \times 200}{60} = 66,6$ ccm.

Durchschnittlich wird man für 60 ccm Oel ca. 20 ccm, im Maximum etwa 40, im Minimum ca. 10 ccm Laugenzunahme haben.

b) Bestimmung des Naphtalins. Man nimmt die übrige Flüssigkeit von der zweiten Fraction (hier also 140 ccm), stellt dieselben 24 Stunden an einen kalten Ort und trennt das auskrystallisirte Naphtalin von dem anhaftenden Oel, indem man ersteres so lange auf immer neue Lagen Filtrirpapier bringt, als dasselbe an das Papier noch Oel abgiebt. Dann wird noch 2—3 mal gepresst und das Roh-Naphtalin gewogen. Hierauf wird letzteres in einer Retorte unter Zusatz von 3—4 Proc. Schwefelsäure von 66° B. destillirt, wobei die bei 187—192° aufgefangene Fraction gereinigtes Naphtalin ist (vor 187° geht schwefelsaures Naphtalin etc. über). Alsdann wird unter Zusatz von 1—2 Proc. caustischer Soda nochmals destillirt und das Destillat auf seine Reinheit geprüft. Reines Naphtalin darf beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure im Reagensglas nicht trüb werden.

III. Fraction über 300° (Anthracenöl). Die tarirte Casserole wird nach einigen Stunden gewogen. In der Regel wird man (bei Destillation von 1 kg Theer) 150—200 g Anthracenöl (im Maximum etwa 300 g, im Minimum etwa 40—50 g) erhalten; in seltenen Fällen erhält man aus dem Theer kein Anthracen und fast kein Benzol, dagegen ziemlich viel Carbolsäure und sehr viel Pech. Die Farbe des Anthracenöles ist meist grün-

lich, zuweilen auch (wenn man bei der Theerdestillation kein Grünöl zusetzte) etwas gelblich.

Man stellt nun 40—45 g Anthracenöl ca. 6 Stunden an einen kühlen Ort (Keller u. dgl.) und presst das inzwischen ausgeschiedene Roh-Anthracen etwa dreimal, in Filtrirpapier eingeschlagen, vorsichtig und nicht zu stark in der Presse. Alsdann wird das Roh-Anthracen mit einem Stahlspatel vom Filtrirpapier entfernt und gewogen. Man wird etwa 5 g erhalten. Hiervon wird 1 g nach der im folgenden Abschnitte „Theerfarben“ unter „Anthracen“ beschriebenen Weise in Anthrachinon übergeführt (Anthrachinonprobe). Man trocknet letzteres in einem tarirten Porzellanschälchen zuerst auf dem Wasserbade, dann noch 1 Stunde im Trockenschrank bei 100°. Man wird etwa 0,40—0,45 g Anthrachinon bei dieser Probe erhalten.

Letzteres wird nun in die Sulfosäure übergeführt. Man behandelt den getrockneten und gewogenen Niederschlag etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit dem zehnfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure, vertheilt alsdann die Masse in zwei Porzellanschälchen und stellt dieselben 12 Stunden in den Trockenschrank, welcher zugleich noch ein Schälchen mit Wasser erhält (damit der Inhalt der Schalen noch ein bischen feucht und leicht herausnehmbar bleibt). Die dunkelgrüne Masse der beiden Schalen wird nun in ein Becherglas gespült, mit 250 ccm Wasser verdünnt, nach 3 stündigem Stehen (unter Anwendung eines Vorfilters wegen der Schwefelsäure!) filtrirt, mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction, sodann mit $\frac{1}{2}$ proc. Natronlauge und schliesslich mit warmem Wasser gewaschen, in einem Platinschälchen getrocknet und gewogen. Von der gefundenen Anthrachinonsulfosäure muss die (0,01—0,02 g betragende) Asche, welche sich durch Erhitzen des Platinschälchens ergibt, abgezogen werden.

Köhler¹⁾ zieht es vor, statt Vornahme der Probedestillation en miniature den sogen. freien Kohlenstoff und das Pechrendement neben dem specifischen Gewichte des Theeres zu bestimmen.

1. Das specifische Gewicht. Man lässt den zu prüfenden Theer längere Zeit im geschlossenen Cylinder bei 50—60° stehen, wodurch er entwässert wird. Aus der unteren Schicht wägt man alsdann 100 ccm in einem Pyknometer genau ab.

2. Der freie Kohlenstoff. Derselbe bildet sich nach Köhler wesentlich durch Zersetzung hochsiedender Kohlenwasserstoffe, der mitgerissene Flugstaub aus den Retorten ist nur ein geringer Bruchtheil davon. Gemäss seiner pyrogenen Bildung ist er bei forcirtem Betriebe der Gasfabriken (d. h. in den Wintermonaten) mehr im Theer vorhanden, als bei weniger angestregtem Betriebe (in den Sommermonaten), und aus gleichem

⁸⁾ J. Gasbel. 1888, 1111.

Grunde findet sich dieser freie Kohlenstoff in geringeren Procentsätzen im Theer von kleinen, namentlich Privatgasanstalten, weil eben hier forcirter Betrieb und hohe Temperatur (Generatorgasfeuerung) meist wegfällt.

Das specifische Gewicht des Steinkohlentheeres steht nach Köhler in einem sehr einfachen Verhältnisse zu dessen Gehalte an freiem Kohlenstoff: dem grösseren specifischen Gewichte entspricht der höhere Gehalt an Kohlenstoff, ohne dass hier eine absolute Regelmässigkeit in den Differenzen stattfände, da ja auch die anderen Bestandtheile das specifische Gewicht beeinflussen. Die frühere Annahme, dass das specifische Gewicht des Theeres einzig und allein von dem grösseren oder geringeren Gehalte an Benzol und leichten Oelen abhängt, ist demnach als entschieden unrichtig zu betrachten.

Theere mit geringem Gehalte an freiem Kohlenstoff sind reicher an Benzol und leichten Oelen, dagegen mit hohem Gehalte an Kohlenstoff reicher an Naphtalin und schweren Oelen. Theer mit etwa 24 proc. freiem Kohlenstoff ist sehr zähflüssig, solcher mit 5 proc. hat die Consistenz von dickem Oele.

Das lästige Uebersteigen mancher Theersorten beruht nach Köhler (l. c.) nicht auf dem Wassergehalte, sondern auf einem hohen Gehalte an freiem Kohlenstoff. Die beim Erhitzen sich entwickelnden Gas- und Dampfbläschen adhären an den Kohletheilchen und vergrössern hierdurch das Volumen des Theeres stark. Weil aber nun die meisten gelösten permanenten Gase gleichzeitig mit dem Wasser entweichen, so hielt man letzteres bisher für die Ursache des Uebersteigens.

Folgende von Köhler (l. c.) mitgetheilte Tabelle veranschaulicht die von ihm gefundene annähernde Proportionalität zwischen specifischem Gewichte und Gehalt an freiem Kohlenstoff.

Herkunft des Theeres	Specifisches Gewicht	Freier Kohlenstoff
Gaswerk Heidelberg	1,220	23,75
- Darmstadt	1,205	20,93
- Baden-Baden	1,195	19,92
- Bockenheim	1,190	18,24
- Frankfurt (Ost)	1,180	15,70
- Bamberg	1,175	15,75
- Neustadt a. H.	1,172	15,07
- Cannstadt	1,164	14,05
- Rottweil (Pulverfabrik)	1,161	14,00
- Karlsruhe	1,155	13,50
- Ulm	1,150	12,44
- Heilbronn (Zuckerfabrik)	1,150	12,42
- Oos (Bahnhof)	1,115	5,00
Mittel .	1,155	15,40

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffes erhitzt Köhler (l. c.) 10 g Theer mit 50 g eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und Toluol (welche Mischung sich ihm als bestes Lösungsmittel für diesen Zweck bewährte) im Kölbchen zum Sieden, giebt die heisse Flüssigkeit auf ein Filter, welches mit einem andern tarirt wurde und in letzteres geschoben auf den Trichter gebracht wurde, wäscht mit heissem Benzol nach, bis das Filtrat farblos abläuft und trocknet bei 115—120°.

3. Das Pechrendement. Gutes, mittelhartes Pech, wie es die meisten Theerdestillationen erzeugen, enthält ca. 28 Proc. freien Kohlenstoff. Nimmt man ferner (auf Grund obiger Tabelle) rund 16 Proc. als Durchschnittskohlezahl für Theer an, so hat man nach Köhler

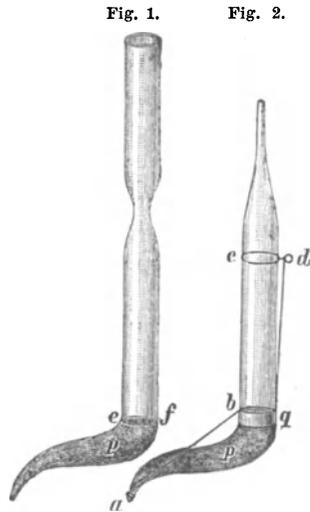
$$x = \frac{100 \times 16}{28} = 57 \text{ Proc. Pechrendement,}$$

was genau mit der im Grossen erhaltenen Zahl von 56—58 Proc. stimmt. Natürlich erzeugen nicht alle Fabriken und zu jeder Zeit ein Pech von gleicher Beschaffenheit und muss man also für jede besondere Art Pech die Kohlezahl (genau so wie bei Theer!) erst ermitteln, bevor man auf Grund beider Kohlezahlen das Pechrendement feststellt.

Das Pechrendement giebt in gewissem Sinne den Verarbeitungswerth des Theeres an: je mehr Pech, desto werthloser der Theer und umgekehrt.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und des sogen. flüssigen Zustandes des Peches giebt man nach E. Schenk zu Schweinsberg¹⁾ einer etwa 7 mm weiten und 25 cm langen Glasröhre durch Biegen und Ausziehen über einer Flamme die in Fig. 1 dargestellte Form.

Hierauf füllt man den unteren gebogenen Theil bis zu der Linie e f mit fein gestossenem Pech p; falls das Pech zu weich ist, als dass es sich stossen lässt, formt man kleine Kügelchen und füllt damit den unteren gebogenen Theil. Auf die Pechfüllung giebt man einen Tropfen Quecksilber. Sodann zieht man den engen Theil der Röhre über einer Flamme zu einer Haarröhrchenspitze, wie Fig. 2 zeigt, aus. An den Apparat befestigt man einen Platindraht a, b, c, d, wobei a eine kleine Schlinge, b, c und d Ringe von Platindraht sind, von denen d zum Aufhängen des Apparates dient, zu welchem Zwecke durch d ein kleiner Glasstab gesteckt wird.



¹⁾ Oe. Z. 1890, 463; Z. angew. Ch. 1890, 704.

Der Apparat wird hierauf in ein Glas mit Wasser neben einem Thermometer, welches eben so tief als das gebogene untere Ende eintaucht, aufgehängt und sodann mit der sehr langsamen Erwärmung des Wassers begonnen. Aufsteigende Bläschen, welche sich an dem Apparate ansetzen, entfernt man mit der Fahne einer Feder. Mit dem Steigen der Temperatur sintert das Pech zusammen, so dass die gesinterte Pechmasse ungefähr den halben Raum von dem einnimmt, den das lose, gepulverte Pech früher benöthigte.

Ist der Schmelzpunkt des Peches erreicht, so giebt sich diese Erscheinung dadurch zu erkennen, dass das Aufschwellen des Peches anfängt. Die beginnende Schmelzung ist am deutlichsten an der unteren Kniebiegung und an der untersten Spitze des Apparates wahrnehmbar. Sobald diese Erscheinung des Aufschwellens des Peches eintritt, liest man die Grade am Thermometer ab, welche nun den Schmelzpunkt des Peches angeben.

Nun setzt man die Erwärmung langsam fort, wobei das Pech in dem Röhrchen aufsteigt und der Quecksilbertropfen niedersinkt und bald von der flüssigen Pechmasse umschlossen wird. Diesen Flüssigkeitszustand des Peches, bei welchem der ganze untere gebogene Theil des Röhrchens mit geschmolzenem Pech und Quecksilber ausgefüllt ist, nennt Verf. den „flüssigen Zustand“ oder den „praktischen Schmelzpunkt“ des Peches. Der Temperaturgrad, bei dem diese Erscheinung eintritt, wird ebenfalls an dem Thermometer abgelesen.

Als weiches Pech wird solches bezeichnet, dessen Schmelzpunkt unter 60° liegt, als mittelhart bei 60 bis 99° , als hart über 100° schmelzendes.

Die Werthbestimmung des Theerpeches ist nach Muck¹⁾ heute nicht mehr so unsicher, wie dies nach einer Veröffentlichung desselben Verfassers aus dem Jahre 1883²⁾ scheinen könnte. Die betreffenden Producte werden zur Zeit gleichmässiger dargestellt als damals. Zur Beurtheilung der Klebkraft hält Verfasser die empirische Kauprobe der Praktiker für ausreichend.

Zur Bestimmung der Erweichungstemperatur werden aus den zu untersuchenden Pechen cylindrische Stückchen von 4 mm Durchmesser und 100 mm Länge geformt und diese auf 20 mm so umgebogen, dass der kürzere Theil mittelst eines Gummiringes an das Quecksilbergefäß des Thermometers befestigt werden kann. Der längere Schenkel wird mit dem Thermometerrohr parallel gestellt. Das so montirte Stück wird in ein mit einem verticalen Rührwerk versehenes, mit Wasser gefülltes Becherglas

¹⁾ Z. anal. Ch. 1890, 103, Sonderabdruck aus Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuss. Staate 1889, 37.

²⁾ Z. anal. Ch. 1884, 95.

eingetaucht und so lange vorsichtig erwärmt, bis der längere Schenkel des Pechstäbchens sich umzubiegen beginnt. Im Allgemeinen stehen die Erweichungstemperaturen mit den durch die Kauprobe ermittelten „Härtebezeichnungen“ im Einklang.

Wichtig für die Briquettesfabrikation ist, dass ihre Producte „im Feuer stehen“, das heisst beim Brennen nicht zerfallen. Muck hat nun gefunden, dass diejenigen Theerpeche, welche bei der Verkokungsprobe (siehe „Brennmaterialien“) stark geblähte Verkokungsrückstände ergaben, stets nicht gut im Feuer stehende Briquettes lieferten. Umgekehrt waren zu den im Feuer „gut stehenden“ Briquettes ausnahmslos Theerpeche verwendet, deren Verkokungsrückstand gesintert war. Hiernach sind die Ergebnisse der Verkokungsprobe bei Theerpech für die Briquettesfabrikation von besonderer Wichtigkeit.

Die Ansicht Lunge's¹⁾, dass das weichere Pech glänzender und schwarzer als das ganz harte, welches schon mehr in's Mattgraue spiele, sei, ist nach Muck (l. c.) zwar im Allgemeinen zutreffend, doch sind Ausnahmen hiervon nicht ganz ausgeschlossen. Den Erweichungspunkt bestimmt Muck (in der oben angegebenen Weise) dann, wenn zur Beurtheilung der Klebkraft die Kauprobe nicht völlig entscheidend sich erweist und die Vornahme einer Betriebsprobe nicht angängig ist.

Prüfung und Bestimmung der reinen und Rohcarbolsäure.

a) Qualitativer Nachweis. Die sicherste Reaction auf Carbolsäure ist bekanntlich Landolt's²⁾ Tribromphenolreaction. Grenzen der Empfindlichkeit: 1 : 44 000 noch sofortige, sehr deutliche Trübung; 1 : 60 000 deutliche Trübung nach 24 Stunden. (Thymol giebt bei 1 : 60 000 mit Bromwasser noch eine sofortige Trübung, ist also noch empfindlicher gegen Brom als Carbolsäure.)

Anilin und ähnliche Körper geben gleichfalls eine Fällung mit Bromwasser. Man kann dieselben indessen nach Köhler³⁾ leicht von Phenol unterscheiden, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag von Tribromphenol in einem Probirröhrchen mit Wasser übergiesst, etwas Natriumamalgam zufügt und schwach erwärmt. Giesst man dann die Flüssigkeit in ein Schälchen und säuert mit Schwefelsäure an, so tritt der charakteristische Geruch des Phenols hervor, und wenn seine Menge nicht zu klein ist, so scheidet es sich in kleinen Tröpfchen aus.

Zuverlässig ist auch die Liebermann'sche⁴⁾ Reaction. Durch eine Spur Wasser verflüssigtes Phenol, mit einer 6 Proc. Kaliumnitrit enthaltenden

1) Steinkohlentheer-Destillation 1882, S. 138.

2) Ber. 4, 770.

3) Carbolsäure und Carbolsäure-Präparate. Berlin. Springer. 1891, S. 151.

4) Ber. 7, 247.

concentrirten Schwefelsäure versetzt, färbt sich der Reihe nach braun, grün und königsblau. (Liebermann'sche Phenolfarbstoffe.)

Die schärfste Reaction mit Carbonsäure (Empfindlichkeitsgrenze 1 : 200 000) giebt Millon's Reagens (salpetrigsäurehaltiges Quecksilberoxydulnitrat), welches zu diesem Zwecke zuerst von Plugge¹⁾, dann von Almén²⁾ empfohlen wurde. Letzterer versetzt 20 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5 bis 10 Tropfen Millon's Reagens, kocht und beseitigt die gewöhnlich entstehende, gelbrothe Trübung von basischem Salz vorsichtig mit Salpetersäure. Die eintretende prächtigrothe Färbung der Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit noch intensiver. Leider giebt Salicylsäure dieselbe Reaction. Um neben letzterer Carbonsäure nachzuweisen, fügt man zur Flüssigkeit etwas Ammoniak und Natriumhypochlorit. Es gelingt so, noch $\frac{1}{50\,000}$ Phenol durch eine (in diesem letzteren Falle erst nach 24 Stunden eintretende) Blaufärbung nachzuweisen.

Empfindlich (bis 1 : 60 000) ist auch die von Crump³⁾ und Guareschi⁴⁾ gefundene, von Reimer und Tiemann⁵⁾ auf Bildung von Rosolsäure zurückgeführte und von Raupenstrauch⁶⁾ weiter ausgebildete rothe Chloroform-Reaction, welche alkalisches Phenolat beim Erwärmen mit diesem giebt. Leider geben eine ganze Reihe anderer Verbindungen ähnliche Farbenreactionen und zwar

Resorcin, kirschroth (1 : 500 000),
 Guajakol, kirschroth, in violettblau übergehend (1 : 100 000),
 o-Kresol, lilaroth (1 : 80 000),
 m-Kresol, orangeroth (1 : 80 000),
 Thymol, purpurroth (1 : 20 000),
 β -Naphtol, berlinerblau (1 : 80 000).

Nach Salkowski⁷⁾ geben 20 ccm einer Lösung von 1 Th. Phenol in 5000 Th. Wasser, gelinde erwärmt mit Ammoniak und nicht überschüssigem Eau de Javelle, eine bleibende, dunkelblaue Färbung, welche durch Säuren roth wird.

Schaer⁸⁾ empfiehlt als besonders stabil die Ammon-Chlor- oder (besser) Ammon-Brom-Reaction. Die Phenollösung, zuerst mit wenig kaustischem Ammoniak und dann mit etwas frisch gesättigtem Chlorwasser oder (besser und sicherer) mit Bromwasser versetzt, giebt eine mehr oder

1) Z. anal. Ch. 1872, 173.

2) Pharm. Journ. Trans. 7, 812.

3) Chem. News 20, 126.

4) Ber. 5, 1055.

5) Ber. 9, 826.

6) Pharm. Z. 1888, 737.

7) Z. anal. Ch. 1872, 94.

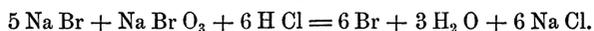
8) Arch. Pharm. April 1881; Lunge's Steinkohlentheer-Destillation 1882, 59.

weniger intensiv indigblaue Färbung (Empfindlichkeit 1 : 10 000), welche viele Tage und Wochen sich an der offenen Luft unverändert hält.

Jacquemin¹⁾ hält für die weitaus empfindlichste Reaction auf Phenol den Zusatz von einigen Tropfen Anilin und unterchlorigsauerem Natron zu der neutralen Flüssigkeit (blaue Färbung durch Bildung von Erythrophensäure).

b) Die quantitative Bestimmung der Carbolsäure. Dieselbe kann, wenn Phenol für sich allein (ohne seine Homologen) in Lösungen zu bestimmen ist, sehr exact nach Koppeschaar²⁾ oder nach Messinger und Vortmann³⁾ titrimetrisch ausgeführt werden.

1. Die Methode von Koppeschaar basirt auf der Landolt'schen Tribromphenol-Reaction und existirt in zwei Modificationen. Entweder erzeugt man diesen Niederschlag durch Bromwasser oder (was wegen Vermeidung des Bromgeruches viel angenehmer und dabei genauer ist) durch nascirendes Brom nach der Gleichung:



In beiden Fällen wird der Bromüberschuss mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit) ermittelt, während man den Gehalt des Bromwassers resp. der Lösung von $5 \text{ Na Br} + \text{Na Br O}_3$ durch Zusatz von Jodkalium (resp. im letzteren Falle von Jodkalium und Salzsäure) und Zurücktitriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Wir besprechen hier die letztgenannte Modification der Methode. Man bedarf hierzu:

- a) Eine Lösung von Natriumthiosulfat, die in Volumstärke gleich ist einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.
- b) Eine Lösung von 125 g Jodkalium im Liter.
- c) Eine Lösung von $5 \text{ Na Br} + \text{Na Br O}_3$ von solcher Stärke, dass 50 ccm, vermisch mit 10 ccm der eben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 ccm concentrirte Salzsäure, nach Verdünnung mit ungefähr 100 ccm Wasser 86 bis 95 ccm von der Natriumthiosulfatlösung gebrauchen.

Das Gemenge von Bromid und Bromat wird durch Zersetzen einer ziemlich reinen Aetznatronlauge mit überschüssigem Brom, Abdampfen zur Trockene und Zerreiben des Rückstandes erhalten. Man löst hiervon etwa 9 g in 100 ccm Wasser und verdünnt die in der Regel zu starke Lösung nach vorgenommener Gehaltsermittlung auf die richtige Stärke.

- d) Eine filtrirte Lösung von Stärkemehl.

¹⁾ Arch. Pharm. 8, 47; Z. anal. Ch. 1876, 367.

²⁾ Z. anal. Ch. 1876, 233.

³⁾ Ber. 1890, 2753.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man 4 g (bei sehr phenolarmen Proben ein Vielfaches hiervon unter Beobachtung der alsdann nöthigen Correctur des Analysenresultates) ab und löst zu 1 l, wovon man 25 ccm klare Lösung [entsprechend 0,1 g ursprüngliche Substanz¹⁾] in eine etwa 250 ccm fassende Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen bringt, lässt 100 ccm der Lösung des Gemenges von Bromid und Bromat hinzuziessen, fügt endlich 5 ccm conc. Salzsäure zu, verschliesst und schüttelt. Nach einer Viertelstunde öffnet man die Flasche, lässt schnell 10 ccm Jodkaliumlösung einfließen, verschliesst und schüttelt wieder. Hierauf bestimmt man das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung gegen das Ende der Operation mit der Natriumthiosulfatlösung.

Hat man sich hinsichtlich der Titerstellungen und Ausführung der Titrationen genau an die angegebenen Maass- und Gewichtsverhältnisse gehalten, so findet man die Procente Phenol in der untersuchten Probe durch die Formel:

$$(2a - b) \cdot 0,61753,$$

worin a die Anzahl zur Bestimmung des Bromgehaltes der Lösung des Bromat- und Bromidgemisches verbrauchter Cubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung und b die Anzahl Cubikcentimeter, welche dem Ueberschusse an Brom bei der Probe entsprechen, bezeichnet.

Es sei hier auch die von Beckurts²⁾ empfohlene Modification der eben besprochenen Koppeschaar'schen Methode unter Anwendung der von K. Seubert³⁾ vorgeschlagenen Lösungen erwähnt. Letztere sind: eine $\frac{1}{10}$ -Normalbromkaliumlösung (5,939 g im Liter), $\frac{1}{500}$ -Normalkaliumbromatlösung (1,6666 g KBr O₃ im Liter), eine Jodkaliumlösung (125 g im Liter) und schliesslich eine $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Man bringt alsdann 25—30 ccm der Phenollösung (1 : 1000), je 50 ccm der Bromid- und Bromatlösung und 5 ccm concentrirte Schwefelsäure in eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche und schüttelt kräftig. Nach einer Viertelstunde lässt man rasch 10 ccm Jodkaliumlösung zufließen, verschliesst und schüttelt abermals und titirt das Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat (1 ccm = 0,008 g Brom, welche 0,00156 g Phenol in Tribromphenol überführen).

Es ist zu beachten, dass der in Phenollösungen durch überschüssiges Brom gebildete Niederschlag nach Benedikt⁴⁾, Weinreb und Bondi⁵⁾

1) Auch wenn man bei phenolarmen Proben ein Vielfaches von 4 Gramm abwägt, darf in 25 ccm schliesslich zum Filtriren verwendeter Flüssigkeit nicht mehr als 0,1 g reines Phenol vorhanden sein.

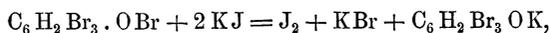
2) Arch. Pharm. **24**, 561.

3) Arch. Pharm. **18**, 321.

4) Ann. **199**, 127.

5) Monatsh. Ch. **1885**, 506.

und Beckurts¹⁾ in Wirklichkeit Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ ist, welches zum Unterschiede von Tribromphenol Jodzinkstärkepapier blau färbt. Bei der Koppeschaar'schen Methode bildet diese Bromverbindung mit Jodkalium Tribromphenolkalium,



wodurch trotz der primären Bildung von Tribromphenolbrom exacte Titrationsresultate erhalten werden.

2. Die Methode von Messinger und Vortmann²⁾. Bei der Einwirkung von Jod auf alkalische Lösung von Phenolen bilden sich jodirte Phenole, wobei speciell auf 1 Mol. Phenol (Carbolsäure) 6 Atome Jod verbraucht werden. Man hat also einfach das überschüssig zugesetzte Jod nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückzutitriren, um die vorhandene Menge Phenol ermitteln zu können.

2—3 g des Phenols werden in nitritfreiem Natron gelöst, so dass auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Natron kommen. Hierauf verdünnt man die Lösung auf 250 oder 500 ccm, erwärmt 5 oder 10 genau abgemessene ccm derselben in einem Kölbchen auf etwa 60°, lässt $\frac{1}{10}$ Jodlösung bis zur starken Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzufliessen und schüttelt, worauf ein hochroth gefärbter Niederschlag entsteht. Die erkaltete Flüssigkeit verdünnt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 250 oder 500 ccm und titirt 100 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Da auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Jod kommen, so hat man mit $\frac{93,78}{759,24}$ oder mit 0,123518 das verbrauchte Jod zu multipliciren, um die Menge reinen Phenols zu erfahren. Die Methode ist genau, aber ebenso wie diejenige von Koppeschaar nur für Lösungen von reinem Phenol, nicht für Gemenge desselben mit Homologen oder Oxyssäuren anwendbar³⁾.

c) Bestimmung der Theersäuren in Rohcarbolsäure. Die Rohcarbolsäure ist eine schwarze oder schwarzbraune Flüssigkeit, deren nähere Bestandtheile Phenole, Kresole, nicht verseifbare Oele, Naphtalin, Wasser, Schwefelammonium und organische Basen sind. Es sei hier bemerkt, dass nach Williams⁴⁾ und Delplanque⁵⁾ die im Handel zu Desinfectionszwecken käufliche Carbolsäure meistens in der Hauptsache aus

¹⁾ Arch. Pharm. **24**, 561.

²⁾ Ber. **1890**, 2753.

³⁾ Salicylsäure, Thymol und β -Naphtol können genau auf dieselbe Weise titrimetrisch bestimmt werden. Für Salicylsäure ist der Factor gleich $\frac{137,67}{759,24} = 0,181326$.

⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **1888**, 826.

⁵⁾ Arch. Pharm. **1888**, 453.

Kresylsäure und noch höheren Homologen und nur zum geringeren Theile aus eigentlichem Phenol besteht, was keinen Schaden bedeutet, da Kresylsäure sowohl weit weniger giftig als stärker antiseptisch wirkt wie Carbol-säure.

Eine Methode, um das eigentliche Phenol neben den ihm im chemischen Verhalten so ähnlichen Homologen in der Rohcarbolsäure zu bestimmen, giebt es nicht. Man muss sich also mit einer Bestimmung der „Gesamttheersäuren“ begnügen. Hierzu aber etwa die für reines Phenol so vorzügliche Methode von Koppeschaar (s. o.) anzuwenden, hat keinen Zweck. Denn wenn man auch nach Tóth¹⁾ die Carbolsäure und ihre Homologen in Alkali löst, aus dieser Lösung durch starkes Verdünnen mit Wasser die Theeröle ausscheidet und in dem eben schwach sauren Filtrate die Phenole nach Koppeschaar bestimmt, so hat doch Beckurts²⁾ nachgewiesen, dass Brom auf die übrigen in Rohcarbolsäure vorkommenden Phenole keineswegs in ganz analoger Weise wie auf das eigentliche Phenol einwirke, wodurch man den Gehalt an Gesamtphenolen bis zu 20 Proc. zu niedrig finden kann.

Es bleibt also Nichts übrig, als die „Theersäuren“ der vorher destillirten oder nicht destillirten zu untersuchenden Probe durch wiederholtes oder auch nur einmaliges Behandeln mit Natronlauge in Lösung zu bringen und aus der erkalteten Lösung durch einmaliges oder öfters wiederholtes Versetzen mit verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure³⁾ bis zur schwach sauren Reaction die „Theersäuren“ abzuscheiden und dann zu messen oder aber letztere direct in ihrer alkalischen Lösung durch Ermittlung der Volumenzunahme der Lauge zu ermitteln, wobei man eine raschere und schärfere Trennung beider Schichten und dadurch genaueres Ablesen durch Zusatz von Benzol erreichen kann.

Keines der zahlreichen in der Literatur bekannten oder in den Laboratorien der Fabriken geübten Verfahren zur Ermittlung des Gehaltes der Rohcarbolsäure an „Theersäuren“ darf auf grosse Genauigkeit Anspruch erheben und ist es bei dieser gewissen Unsicherheit der Methoden und der Unmöglichkeit, die Resultate der verschiedenen Methoden mit einander direct zu vergleichen, sowie bei der ganzen Unbestimmtheit des Ausdruckes „Theersäuren“ um so mehr zu bedauern, dass in dieses Chaos von analytischen Methoden eine allgemeine Vereinbarung der Interessenten noch keine Ordnung gebracht hat. Die wichtigsten dieser Verfahren finden sich in Köhler's „Carbolsäure und Carbolsäurepräparate“ (Berlin, Springer 1891) beschrieben. Hier seien nur folgende genannt.

¹⁾ Z. anal. Ch. 1886, 160.

²⁾ Arch. Pharm. 24, 561.

³⁾ Dieselbe ist der Salzsäure vorzuziehen wegen des grösseren, die Trennung der beiden Schichten erleichternden specifischen Gewichtes der Glaubersalzlösung.

Die Methode von Hager¹⁾ ist in den deutschen Fabriken am meisten im Gebrauch. Man stellt sich zunächst eine concentrirte Aetzkalilauge von 1,4 spec. Gewicht her und mischt dieselbe unter tüchtigem Umschütteln mit dem gleichen Volumen 95 proc. Weingeist. Diese Mischung scheidet sich wieder in zwei Schichten, und man tröpfelt nun so lange destillirtes Wasser hinzu, bis bei sanftem Schütteln beide Schichten verschwinden. Hierzu reichen gewöhnlich $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser hin. Von dieser klaren Kalilauge bringt man in eine graduirte, unten geschlossene Röhre von 50 ccm 10 ccm und darüber eine Schicht von ebenfalls 10 ccm des zu untersuchenden Theeröles. Man schüttelt um, erwärmt zum schwachen Sieden und fügt nach dem Erkalten etwa 20 ccm Petroleumbenzin zu. Nach tüchtigem Schütteln lässt man 24 Stunden absitzen, erwärmt nochmals gelinde, um etwaige adhärende Benzintröpfchen an die Oberfläche zu treiben, und liest hierauf die Zunahme der Laugenschicht ab. Letzteres geht, namentlich von oben betrachtet, sehr gut, da der Benzinzusatz die Oelschicht dermassen verdünnt hat, dass sie sich von der Lauge scharf trennt und auch eine andere Farbe als die letztere annimmt. Die Anzahl Cubikcentimeter, um welche die Lauge zugenommen hat, mit 10 multiplicirt, ergibt den Procentgehalt an „roher Carbolsäure“ mit hinlänglicher Genauigkeit.

Das Verfahren von Abel²⁾ ist schon ziemlich complicirt, noch complicirter dasjenige von Tidy³⁾.

Casthelaz⁴⁾ empfiehlt folgende, für die gleichzeitige annähernde Ermittlung von Wasser, Naphtalin etc. dienende Prüfungen.

1. Man schüttelt 50 ccm der Flüssigkeit mit 50 ccm Wasser. Das Volumen soll hierbei fast gleich bleiben. Ist dies nicht der Fall, so enthält die Säure Alkohol, Glycerin oder carbolsaures Natron.

2. Man schüttelt 50 ccm der flüssigen Carbolsäure mit 50 ccm Schwefelsäure, aus gleichen Theilen Wasser und Säure bestehend. Eine eintretende kleine Volumverringerng der Carbolsäure entspricht ihrem Wassergehalte. Ist carbolsaures Natron zugegen, so ist die Volumverringerng bedeutender; die unlösliche obere Schicht zeigt die Menge der Kresylsäure etc. an.

3. Man mischt 100 ccm der Carbolsäure mit dem gleichen Volumen Natronlauge von 1,38 spec. Gew. und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Hierdurch werden die nicht verseifbaren Producte abgeschieden, das

¹⁾ Pharm. Centr. 1872, No. 3.

²⁾ Lunge, Industrie der Steinkohlentheer-Destillation 1882, 194; Köhler (l. c.) S. 165.

³⁾ Lunge l. c. S. 164; Köhler l. c. S. 164.

⁴⁾ Lunge l. c. 3. Aufl. S. 342; Köhler l. c. S. 167.

Naphtalin schwimmt in festem Zustande obenauf und kann gesammelt und gewogen werden¹⁾.

4. 100 ccm werden in einer tubulirten Retorte destillirt, wobei das Thermometer bis 1 cm vom Boden reicht. Man notirt a) das übergegangene Wasser, b) das ölige, zwischen 182 bis 190° destillirende, wesentlich aus Phenol bestehende Product, c) den Procentgehalt der zwischen 190—205° übergehenden Fraction (Kresole), d) das in der Retorte Zurückbleibende.

Bei allen diesen Methoden zur Bestimmung der Rohcarbolsäure hat man sich vor zu geringem Zusatze von Natronlauge ja zu hüten, wie namentlich Staveley²⁾ betont hat. Bei Anwendung von beispielsweise 10 proc. Natronlösung hat man sich zu vergegenwärtigen, dass 10 ccm dieser Lösung, enthaltend 1 g Na OH, äquivalent sind 2,35 g wasserfreiem Phenol oder 2,70 g wasserfreiem Kresol. Da die käufliche rohe Carbolsäure hauptsächlich aus Kresylsäure und ihren höheren Homologen mit 12 bis 16 Proc. Wasser besteht, so kann man annehmen, dass 1 g Na OH an nähernd 3 g „Theersäuren“ oder „roher Carbolsäure“ entspricht.

d) Schätzungen des Rendements der Rohcarbolsäure an reiner krystallisirbarer Carbolsäure seien hier folgende zwei erwähnt:

1. Eine englische Methode, mitgetheilt in der „Chemikerzeitung“³⁾. 500 ccm der Rohcarbolsäure werden aus einer Retorte destillirt, und das Destillat, nachdem alles Wasser übergegangen ist, in trockenen Fläschchen von 25 ccm Inhalt aufgefangen. Nach ihrer Füllung werden dieselben gut verkorkt und abgekühlt. Aus der Anzahl der Fläschchen, deren Inhalt hierbei krystallisirt, wird der Gehalt an reinem Phenol berechnet. Krystallisirten z. B. 10 solcher Fläschchen, so hatte die Carbolsäure 50 Proc. Dieses Verfahren mag immerhin orientirende Dienste im Fabribetriebe leisten.

2. Das von Lunge⁴⁾ mitgetheilte, ebenfalls in englischen Fabriken gebräuchliche Verfahren von Lowe. Man destillirt 200 ccm der Säure, deren spec. Gew. 1,055 bis 1,070 betragen soll, aus einer Retorte ohne besonderes Kühlrohr und fängt das Destillat in graduirten Röhren auf. Zuerst kommt Wasser, dann Oel; wenn von letzterem abzüglich des Wassers 20 ccm übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, liest das Volumen des Wassers ab und notirt sich, ob das Oel auf dem Wasser schwimmt oder umgekehrt. Im ersteren Falle ist es leichtes Theeröl, im letzteren

¹⁾ Eine ähnliche Methode zur Bestimmung des Naphtalins in roher, käuflicher Carbolsäure (Kresol) hat Muter (Chem. Z. 1890, 132) angegeben.

²⁾ Chem. Z. 1889, 1126.

³⁾ 1884, 1338.

⁴⁾ Industrie der Steinkohlentheer-Destillation, 3. Aufl. S. 340.

kann man es als eine Mischung von Wasser und Carbolsäure mit einem Gehalte von 50 Proc. an letzterer ansehen. Die nächste Fraction fängt man auf, bis ihr Volumen 125 ccm ausmacht. In der Retorte bleiben dann nur noch Kresol und höhere Homologe desselben. Diese 125 ccm, welche bis 198° übergehen sollen, enthalten krystallisirbare Carbolsäure und Kresol in verschiedenen Verhältnissen.

Um die Menge derselben annähernd festzustellen, bestimmt man den Erstarrungspunkt, welcher zwischen 15,5—24° liegen sollte und stellt nun eine Mischung von reinem Phenol und Kresol her, welche den gleichen Erstarrungspunkt zeigt. Besser ist es jedenfalls, gleich von Anfang an eine Reihe von Typen in verschiedenen Mengenverhältnissen herzustellen und mit diesen das erhaltene Product zu vergleichen. Der Erstarrungspunkt ist leichter festzustellen, wenn man ein Kryställchen krystallisirter Carbolsäure hineinwirft. Man kann auch das erhaltene Muster erstarren lassen und dann seinen Schmelzpunkt bestimmen. Sollte durch ein Uebermaass von Kresol das Erstarren des Musters ganz verhindert werden, so muss man die Fraction nochmals destilliren und darf dann nur bis 190° gehen.

Diese Methode kann nach Lunge nur ein annäherndes Resultat ergeben, da im Theerkresol alle drei Isomere in wechselnden Mengen vorkommen, aus welchem Grunde auch nicht die von ihm und Zschokke (l. c.) bestimmten Schmelzpunkte von Gemischen von reinem Phenol und Parakresol hierfür sich verwenden lassen.

e) Bestimmung des Wassergehaltes von Rohcarbolsäure sowie von verflüssigter Carbolsäure.

Eine solche approximative Bestimmung war bereits S. 23 bei Besprechung der von Casthelaz empfohlenen einfachen Prüfungen (unter No. 2) mitgetheilt worden.

Staveley¹⁾ wendet folgendes Verfahren an. 50 ccm rohe Carbolsäure werden mit 30—50 ccm Benzol versetzt und das Gemisch in einer Bürette mit 30 ccm einer 50proc. Schwefelsäure geschüttelt. Bei raffinirten oder destillirten Kresylsäuren ist der Zusatz von Benzol nicht unbedingt nothwendig, empfiehlt sich aber dennoch. Die Volumenverminderung der Rohcarbolsäure zeigt das vorhandene Wasser an.

Am zuverlässigsten wird aber stets die Bestimmung des Wassers durch fractionirte Destillation sein.

Den Wassergehalt reiner Carbolsäure bestimmt man am besten mittelst der Tribromphenolmethode nach Koppeschaar, indem man die Differenz zwischen dem gefundenen Phenolgehalt und 100 als Wasser verrechnet. Das Wasser von verflüssigter Carbolsäure bestimmt man nach Schlieckum²⁾

¹⁾ Chem. Z. **1889**, 1126.

²⁾ Pharm. Z. **1881**, 794.

oder nach Vulpius¹⁾. Schlickum schüttelt in einem sehr genau graduirten Cylinder genau 10 ccm der Carbonsäure mit genau 10 ccm Wasser bei 20° und liest nach dem Absetzen das Volumen der unteren Säureschicht ab. Die Volumenzunahme derselben wird steigen mit fallendem Wassergehalte. Eine Mischung aus:

Absol. Phenol	Wasser	ergibt eine Höhe der unteren Säureschicht von	Absol. Phenol	Wasser	ergibt eine Höhe der unteren Säureschicht von
100	5	12,60 ccm	100	17	11,10 ccm
100	6	12,45 "	100	18	11,00 "
100	7	12,30 "	100	19	10,90 "
100	8	12,10 "	100	20	10,80 "
100	9	12,00 "	100	21	10,70 "
100	10	11,85 "	100	22	10,60 "
100	11	11,70 "	100	23	10,50 "
100	11	11,60 "	100	24	10,40 "
100	13	11,50 "	100	25	10,30 "
100	14	11,40 "	100	30	9,80 "
100	15	11,30 "	100	36	9,00 "
100	16	11,20 "			

Das an und für sich genaue Verfahren hat den Uebelstand, dass ganz geringe Volumendifferenzen schon beträchtliche Unterschiede im Wassergehalte bedingen. Desshalb empfiehlt sich für die gewöhnliche, auch von Nichtchemikern leicht auszuführende Fabrikcontrolle mehr die Methode von Vulpius. Dieselbe beruht darauf, dass wasserfreies Phenol sich mit Schwefelkohlenstoff zu einer klaren Flüssigkeit mischt, während wasserhaltiges darin eine Trübung hervorruft, zu deren völligen Klärung man desto mehr Säure gebraucht, je wasserhaltiger dieselbe ist. Vulpius fügt zu 10 ccm in einem verschliessbaren Mischcylinder befindlichen Schwefelkohlenstoff so lange bei genau 20° verflüssigte Carbonsäure, bis beim Umschütteln die Trübung sich völlig aufgehellt hat. Es bedürfen hierbei 10 ccm Schwefelkohlenstoff von einer Carbonsäure aus

Th. Phenol	Th. Wasser	ccm bei 20°
100	5	1,8
100	10	7,0
100	12	10,0
100	14	15,0
100	16	22,5
100	18	37,5
100	20	53,0
100	25	90,0

Will man sich darüber vergewissern, ob die Verflüssigung der Carbonsäure durch den Gehalt an Wasser oder an Homologen des Phenols

¹⁾ Pharm. Z. 29, 797.

verursacht ist, so ermittelt man möglichst genau den Wassergehalt durch fractionirte Destillation. Beträgt derselbe etwa 33 Proc., so liegt reine, verflüssigte Carbonsäure vor; findet man weniger Wasser und nimmt die Säure bei der oben beschriebenen Prüfung nach Schlickum auch nicht mehr Wasser auf, so hat man es mit einem Gemisch von Phenol und seinen Homologen zu thun¹⁾.

¹⁾ Wilson, Chem. News **1890**, 236.

Theerfarben.

Von

Prof. Dr. R. Nietzki.

Erste Abtheilung.

Die in der Theerfarbenfabrikation zur Verwendung kommenden Rohproducte und Halbfabrikate.

A. Rohproducte aus dem Steinkohlentheer.

Einleitung. Die Grundlage für die Fabrikation der Theerfarben bildet der bei der Leuchtgasfabrikation abfallende Theer. Die Aufarbeitung dieses Productes ist niemals Gegenstand der Farbenfabriken selbst. Besondere industrielle Etablissements, die Theerdestillationen, besorgen eine vorläufige Zerlegung desselben in seine Hauptbestandtheile, welche dann zum Theil in den Farbenfabriken selbst, zum grössten Theil aber noch in zweiten Fabriken (Anilinfabriken, Anthracenreinigungen) für die Darstellung von Farbstoffen vorbereitet werden.

1. Benzol [$C_6 H_6$].

Das Benzol, welches fast als der wichtigste der in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Körper angesehen werden muss, bildet im reinen Zustande eine farblose, bei $80,5^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von 0,899 spec. Gewicht bei 0° . In der Kälte erstarrt es zu einer bei $+3^{\circ}$ schmelzenden Krystallmasse.

Obwohl gegenwärtig fast chemisch reines Benzol in der Technik zur Verwendung kommt, so werden doch häufig mit dem Namen „Benzol“ Gemenge bezeichnet, welche daneben noch die höheren Homologen desselben enthalten. Man spricht z. B. von leichtem und schwerem Benzol. Für die Handelswaare ist ausserdem eine Bezeichnung üblich, nach welcher diejenigen Mengen in Procenten ausgedrückt werden, welche unterhalb 100° überdestilliren. Gehen z. B. von einem Benzol 90% bis zu $100^{\circ}C$. über, so wird das Benzol 90procentig genannt. Ausserdem verlangt man,

dass beim Abdestilliren des Restes die Temperatur nicht über 120° steigen soll.

Die im Handel vorkommenden Rohbenzole sind vorzugsweise das 50procentige und das 90procentige. Dieselben zeigen bei der Destillation ungefähr folgendes Verhalten. Von 100 Theilen destilliren:

Volumprocente		
	50% Benz.	90% Benz.
bis 85° C.	0	20
- 90° -	5	52
- 95° -	25	12
- 100° -	20	6
- 105° -	14	5
- 115° -	17	3
- 120° -	13	0
Summa	94	98

Selbstverständlich drücken obige Zahlen keineswegs den wirklichen Gehalt an Benzol aus. Neben Benzol enthalten diese Rohbenzole Toluol, Xylol und wohl auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. In früherer Zeit wurden diese Rohbenzole direct für die Darstellung der Anilinöle benutzt. Man stellte aus 50procentigem Benzol das Rothanilin, aus 90procentigem das Blauanilin dar. Heutzutage sind die Anforderungen, welche an die Aniline gestellt werden, erheblich gestiegen, und die Benzole werden desshalb vorher einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen.

Von dem Benzol, welches zur Fabrikation von Blauöl dient, verlangt man gegenwärtig, dass es ganz constant innerhalb eines Thermometergrades überdestillirt, und beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure diese kaum merklich färbt.

Für die Darstellung von Rothanilin wird zur Zeit wohl kaum noch das rohe Gemenge von Benzol und Toluol verarbeitet, man stellt gewöhnlich aus den getrennten Producten Anilin und Toluidin dar und mischt diese in dem passenden Verhältnisse. Man begnügt sich für diesen Zweck jedoch meistens mit einer weniger sorgfältigen Reinigung der Kohlenwasserstoffe. Im rohen Benzol kommt als steter Begleiter das Thiophen und die höheren Homologen desselben vor. Diese früher übersehenen Körper werden jetzt meist durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entfernt. Ein thiophenhaltiges Benzol färbt beim Schütteln mit Schwefelsäure diese gelb und giebt auf Zusatz von Isatin eine blaue, mit Phenanthrenchinon eine grüne Färbung.

Im Benzolvorlauf (den unterhalb 80° siedenden Producten) finden sich Schwefelkohlenstoff, Cyanmethyl, Aceton sowie andere Ketone, ausserdem aber Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Die höheren Fettkohlenwasserstoffe besitzen annähernd den Siedepunkt des Benzols und seiner Homologen und können diesen zuweilen beigemengt sein. Dieselben sind am leichtesten dadurch zu erkennen, dass sie sich nicht nitriren lassen. Behandelt man solches Benzol mit Salpeterschwefelsäure, so werden alle aromatischen Kohlenwasserstoffe in höher siedende Nitroderivate verwandelt, aus denen sich die unveränderten Fettkohlenwasserstoffe leicht durch Destillation abscheiden lassen.

2. Toluol [C₇H₈].

Das reine Toluol bildet eine farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit von 0,882 spezifischem Gewicht bei 0°. Es erstarrt in der Kälte nicht (Unterschied vom Benzol). In der Farbentechnik dient es zur Darstellung des Toluidins, des Benzylchlorids, Benzalchlorids und Benzotrichlorids, somit auch indirect des Benzaldehyds, der Benzoësäure und der Zimmtsäure.

Für seine Untersuchung ist die Siedepunktsbestimmung allein maassgebend. Man findet gegenwärtig ein sehr reines Toluol im Handel.

Einige Muster destillirten innerhalb der nachstehenden Temperaturgrenzen.

Es destillirten %	1	2	3
Von 109—111°	2	1	—
—112°	85	97	95
—113°	10	1	3
Summa	97	99	98

Gegenwärtig dürften sich aber die Ansprüche erheblich gesteigert haben und obige Beispiele kaum noch mustergiltig sein.

3. Xylol [C₈H₁₀].

Es existiren drei isomere Xylole:

I. Orthoxylol. Farblose, bei 140—141° siedende Flüssigkeit, liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 102° schmelzende Orthotoluylsäure und wird durch Chromsäure vollständig verbrannt.

II. Metaxylol. Bei 137° siedende Flüssigkeit, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt.

III. Paraxylol. Farblose, bei 15° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 136—137°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Paratoluylsäure (Schmelzpunkt 178°), Chromsäure zu Terephtalsäure.

Das aus dem Steinkohlentheer durch fractionirte Destillation abgechiedene Xylol ist ein Gemenge der drei Isomeren.

Das Metaxylol ist jedoch stets in überwiegender Quantität vorhanden. Es macht von den meisten Xylole nahezu 75 Proc. aus, während von

Paraxylole einige 20, von Orthoxylole meist nur einige Procenle enthalten sind.

Das Xylole dient zur Darstellung der gegenwärtig in grossem Maassstabe angewandten Xyloline. Bei seiner Untersuchung hat man sich an die oben angegebenen Siedepunkte zu halten.

4. Naphtalin [$C_{10}H_8$].

Das Naphtalin bildet im reinen Zustande grosse farblose Krystallblätter von eigenthümlich unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei $79,2^{\circ}$ und siedet bei 218° , sublimirt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol.

Das Naphtalin dient in der Farbentechnik zur Darstellung der Naphtylamine, der Naphtole und der Phtalsäure.

Das gegenwärtig in den Handel kommende Naphtalin ist nahezu chemisch rein. Es soll völlig weiss und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und nahezu vollständig innerhalb eines Thermometergrades destilliren. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure darf es nur wenig gefärbt werden.

Das Naphtalin wird aus dem Schweröl der Theerdestillation gewonnen. Das bei längerem Stehen desselben auskrystallisirende Rohnaphtalin wird mit Petroleumäther gewaschen, dann successive mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge behandelt, und schliesslich durch fractionirte Destillation und darauf folgende Sublimation rein erhalten.

5. Anthracen. [$C_{14}H_{10}$]

Das Anthracen bildet im ganz reinen Zustande farblose Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 213° und siedet oberhalb 360° . Es ist unlöslich in Wasser, löst sich schwierig in Alkohol, Aether, Petroleumäther und kaltem Benzol, leicht dagegen in siedendem Benzol und Eisessig. Mit Pikrinsäure bildet es eine, aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Verbindung. Wird es in Benzollösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht es in das in Benzol fast unlösliche, bei 244° schmelzende, polymere Paranthracen über. Durch oxydirende Agentien wird das Anthracen in Anthrachinon übergeführt.

Das Anthracen bildet, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation des künstlichen Alizarins, eins der wichtigsten in der Theerfarbenindustrie zur Verwendung kommenden Rohmaterialien. Die Reinheit des in den Handel kommenden Productes ist ausserordentlich verschieden. Das Rohanthracen besitzt durchschnittlich einen Gehalt von 20—30 Proc. Die Anthracenreinigung liefert meistens ein Product von 50 Proc. und darüber, welches für die Darstellung von Anthrachinon zur Verwendung kommt.

Bei solchen Verschiedenheiten in dem Gehalt ist eine möglichst genaue quantitative Bestimmung des Anthracengehaltes von der grössten Wichtigkeit.

Luck'sche Anthracenbestimmung. Von allen zu diesem Zweck vorgeschlagenen analytischen Methoden hat sich nur diejenige von Luck¹⁾ praktisch bewährt. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass das Anthracen durch Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon übergeht, während die Verunreinigungen des ersteren entweder vollständig verbrannt werden, oder sich zu sauren, in Alkalilauge löslichen Verbindungen oxydiren.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: 1 g des zu untersuchenden Anthracens wird in einen etwa 100 ccm fassenden Kolben gebracht und mit 45 ccm Eisessig übergossen. Der Kolben wird durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein Tropftrichter befindet, während die andere mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht, welcher hier auch durch eine gerade lange Glasröhre ersetzt werden kann. Man bereitet vorher eine Lösung von 2 Th. Chromsäure in 1 Th. Eisessig und 1 Th. Wasser, die man durch Absitzenlassen und Decantiren von dem in der Chromsäure stets vorhandenen Bleisulfat trennt. Man bringt jetzt das Anthracen in dem Eisessig durch Kochen in Lösung und lässt unter fortwährendem Kochen die Chromsäurelösung tropfenweise durch den Trichter hinzufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich von Anfang an sehr schnell dunkelgrün. Der Process ist beendet, wenn sie durch einen Chromsäureüberschuss eine gelbgrüne Farbe annimmt, welche auch bei anhaltendem Kochen nicht verschwindet. Ein Tropfen davon erzeugt alsdann auf einer blanken Silbermünze nach einigen Minuten einen röthlichen Chromsäurefleck. Die Operation nimmt bis zur Erreichung dieses Punktes etwa 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Man verdünnt jetzt mit 150 ccm Wasser und lässt 2 bis 3 Stunden stehen. Das nach dieser Zeit auskrystallisirende Anthrachinon wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Wasser, alsdann mit heisser, sehr verdünnter Alkalilauge und schliesslich wieder mit Wasser ausgewaschen. Man trocknet bei 100° und wägt. Das Anthrachinon muss von rein gelber Farbe sein und sich ohne Rückstand verbrennen lassen. Ist letzteres nicht der Fall, so ist der Aschengehalt zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Nach Luck lösen 200 ccm verdünnter Essigsäure von der vorliegenden Stärke 0,01 g Anthrachinon auf. Diese Menge ist deshalb zu der gefundenen hinzuzuaddiren. Das Moleculargewicht des Anthrachinons ($C_{14}H_8O_2$) ist = 208, das des Anthracens ($C_{14}H_{10}$) = 178, man hat also das gefundene Anthrachinon mit $\frac{178}{208} = 0,8634$ zu multipliciren, um die gesuchte Anthracenmenge zu erfahren.

¹⁾ Ber. VI, 1357.

Von qualitativen Untersuchungen ist die Prüfung auf das für die Alizarinfabrikation sehr nachtheilige Carbazol zu erwähnen. Es verräth sich die Gegenwart dieses Körpers durch die grüne Färbung, welche das fragile Product beim Auflösen in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zeigt.

Aus dem Rohanthracen gewinnt man das reinere Product durch wiederholtes Abwaschen mit Petroleumäther und Destillation mit überhitztem Wasserdampf (vgl. auch S. 6).

6. Nitrobenzol [$C_6H_5NO_2$].

Das Nitrobenzol, wie dasselbe in der Theerfarbenindustrie Verwendung findet, ist nicht immer ein einheitliches Product. Man macht gewöhnlich den Unterschied von leichtem und schwerem Nitrobenzol¹⁾ und bezeichnet mit ersterem Namen ein wirklich nahezu reines Nitrobenzol, mit letzterem ein Gemenge desselben mit Nitrotoluol und höheren Homologen. Das leichte Nitrobenzol wird aus nahezu reinem Benzol dargestellt und dient zur Fabrikation des Blauanilins, ausserdem auch noch zur Herstellung grauer Farbstoffe, der Nigrosine. Auch für die Herstellung von Azobenzol und Benzidin findet es Verwendung.

Reines Nitrobenzol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,209 bei 15° und einen Siedepunkt von 205°. In der Kälte erstarrt es zu einer bei + 3° schmelzenden Krystallmasse. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit starkem Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss mischbar. Durch die meisten reducirenden Agentien, wie Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc. wird es in Anilin, durch Alkalilauge und Zinkstaub in Azobenzol übergeführt.

Bei Untersuchung der Handelswaaren ist hauptsächlich der Siedepunkt maassgebend. Bei Destillation des Productes muss man sich vor Ueberhitzung der Kolbenwände hüten, da sonst zuweilen Explosionen erfolgen.

Einige Proben von leichtem Nitrobenzol zeigten folgende Siedepunkts- und spezifische Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. b. 15°	I. 1,209	II. 1,2084	III. 1,2076
Von 100 Th. destillirten bis 204°	2	12	—
- 206°	86,2	82	80
- 208°	6,8	3,5	15
Summa	95	97,5	95

Nitrobenzol, welches zur Fabrikation der Blauöle dient, soll jedoch fast vollständig innerhalb eines Thermometergrades überdestilliren.

¹⁾ Es bezieht sich dieser Ausdruck auf den Siedepunkt und nicht auf das spezifische Gewicht.

Das schwere Nitrobenzol enthält ausserdem die beiden isomeren Nitrotoluole Ortho und Para, öfters auch noch höhere Homologe. Ueber seine quantitative Zusammensetzung resp. Siedepunkt lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da sich diese je nach dem Zweck, zu dem es verwandt werden soll, richten. Im Allgemeinen hat es ein specifisches Gewicht von 1,18 und siedet innerhalb der Grenzen von 220 bis 240°.

7. Nitrotoluol [$C_7H_7NO_2$].

Von den drei isomeren Nitrotoluolen kommen für die Technik nur zwei in Betracht, nämlich:

I. Orthonitrotoluol. Gelbliche, bei 222 bis 225° siedende Flüssigkeit.

II. Paranitrotoluol. Farblose, bei 54° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 236°.

Beide Isomere bilden sich beim Nitriren des Toluols, und durch Einhalten gewisser Kunstgriffe gelingt es, überwiegend die eine oder andere Verbindung zu erhalten. Die Metaverbindung entsteht nur in verschwindend kleiner Menge und ist für die Technik bedeutungslos. Die Trennung der Ortho- und Paraverbindung lässt sich nach einem von Witt¹⁾ entdeckten Verfahren bewerkstelligen: Man lässt zunächst einen Theil der Paraverbindung in der Kälte auskrystallisiren und unterwirft den flüssigen Antheil einer Destillation mit Wasserdampf. Das Orthonitrotoluol destillirt mit den Wasserdämpfen leichter über als die Paraverbindung, so dass sich durch abwechselndes Ausfrieren und partielles Uebertreiben eine ziemlich vollständige Trennung erreichen lässt.

Ortho- und Paranitrotoluol kommen gegenwärtig im Zustande ziemlicher Reinheit in den Handel. Für ersteres ist der Siedepunkt, für letzteres der annähernde Schmelzpunkt maassgebend.

Orthonitrotoluol dient zur Darstellung des Orthotolidins und des Tolidins. Die Paraverbindung hat zur Herstellung einiger Farbstoffe Verwendung gefunden.

8. Nitronaphtalin [$C_{10}H_7NO_2$].

Von den bekannten Nitroderivaten des Naphtalins kommt nur die α -Modification des Mononitronaphtalins zur technischen Verwendung. Das α -Nitronaphtalin dient ausschliesslich zur Darstellung des α -Naphtylamins. Es bildet im reinen Zustande gelbe, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Wasser unlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Es siedet bei 304°. Für das technische Product ist der Schmelzpunkt maassgebend.

¹⁾ Chem. Ind. 1887 No. 1.

9. Dinitrobenzol $[C_6H_4(NO_2)_2]$.

Nur die Meta-Modification des Dinitrobenzols findet technische Verwendung. Sie dient fast ausschliesslich zur Herstellung des Phenylendiamins, dem Zwischenproduct für die Darstellung des Chrysoïdins und des Phenylenbrauns.

Im reinen Zustande bildet das Metadinitrobenzol lange, fast farblose, bei 90° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Das technische Product bildet gewöhnlich mehr oder weniger reine, gelblich gefärbte Krystallkuchen. Es darf nicht stark mit Mononitrobenzol verunreinigt sein, welches sich leicht durch den Geruch und durch den niedrigeren Schmelzpunkt des Productes verräth.

Geringe Verunreinigungen mit den beiden höher schmelzenden Isomeren Ortho und Para dürfen vernachlässigt werden. Ein häufig vorkommender Gehalt von mechanisch anhaftender Salpetersäure ist zu berücksichtigen.

Das Dinitrobenzol wird durch Behandlung von Nitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure bei erhöhter Temperatur dargestellt.

10. Dinitrotoluol $[C_7H_6(NO_2)_2]$.

Das durch energische Behandlung des Toluols mit Salpeterschwefelsäure dargestellte Dinitrotoluol besteht hauptsächlich aus der unsymmetrischen Metaverbindung ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$, Schmelzpunkt $70,5^\circ$). Es findet zur Darstellung des Toluylendiamins Verwendung, welches in ähnlicher Weise wie das Phenylendiamin zur Erzeugung gelber und brauner Farbstoffe benutzt wird. Es kommt in Form von gelbgefärbten Kuchen in den Handel, welche nicht ölig und möglichst frei von dem Geruch der Mononitroderivate sein sollen.

11. Anilinöl.

Die unter der Bezeichnung „Anilinöl“ im Handel vorkommenden Producte sind sehr verschiedener Natur, je nach dem Zweck, für welchen sie dienen sollen. Ausser dem Anilin kommen die isomeren Toluidine, sowie die Xylidine in derartigen Handelsproducten vor, und es ist von grosser Wichtigkeit, die einzelnen Bestandtheile qualitativ und quantitativ zu kennen.

Bevor wir auf die Untersuchung der technischen Producte eingehen, wird hier eine nähere Beschreibung der einzelnen, als Gemengtheile vorkommenden Basen am Ort sein.

a) Anilin $[C_6H_5NH_2]$.

Das reine Anilin bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, welche sich an der Luft allmählich braun färbt. Es erstarrt in der Kälte zu einer blättrigen, bei -8° schmelzenden Krystallmasse,

besitzt ein specifisches Gewicht von 1,036 bei 0° und von 1,0267 bei 15° und siedet bei 184⁰¹⁾. Das Anilin mischt sich mit Alkohol und Aether.

Schüttelt man es mit Wasser, so löst letzteres etwas davon auf. Andererseits wird aber auch das Anilin dadurch wasserhaltig. Dieser Umstand ist namentlich von Wichtigkeit, weil das Anilin der Technik mit Wasserdämpfen destillirt und von den Destillationswässern abgeschieden wird. Die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse von Anilin und Wasser hat Alexejeff in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Temperatur	100 Theile Wasser lösen Anilin	Temperatur	100 Theile Anilin lösen Wasser
16°	3,1	8°	4,6
56°	3,5	25°	4,98
82°	5,1	39°	5,43
		68°	6,04

Die Lösung des Anilins ist ohne Wirkung auf geröthetes Lackmuspapier. Gleichwohl ist das Anilin eine gut charakterisirte Base, welche sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure zu gut krystallisirbaren Salzen verbindet. Dieselben zeigen sämmtlich saure Reaction, selbst wenn sie einen Ueberschuss der Base enthalten. Man kann desshalb in denselben den Säuregehalt alkalimetrisch titiren, grade als ob die Säure frei wäre.

Zur Erkennung von freiem Anilin bei Gegenwart eines Anilinsalzes kann das Verhalten des ersteren zu Kupfersulfat dienen. Eine völlig säurefreie Kupfersulfatlösung wird durch freies Anilin grünlich-braun gefärbt, während Anilinsalze diese Reaction nicht zeigen. Es bietet diese Reaction, welche ziemlich empfindlich ist, ein einfaches Mittel, um Anilin genau mit einer Säure zu neutralisiren.

Das Verhalten des freien Anilins zu gewissen Azofarbstoffen, namentlich zu dem sogenannten Kongoroth (siehe unten u. Bd. I. Indicatoren) kann ebenfalls zu seiner Erkennung sowie zu seiner acidimetrischen Bestimmung dienen. Das Kongoroth wird durch Säuren blau gefärbt, freies Anilin stellt die rothe Farbe wieder her, man kann letzteres daher unter Benutzung jenes Farbstoffes als Indicator mit Normalsäure titiren. Der Titer ist am besten auf reines Anilin zu stellen. Gleichzeitig vorhandenes Ammoniak oder andere freie Alkalien können in einer besonderen Probe mittelst Lackmus titrirt und in Abrechnung gebracht werden.

Die Resultate, die nach dieser Methode erhalten werden, sind wenig genau, sicherer ist es immer, das Anilin mit Natriumnitrit zu titiren (siehe unten bei Natriumnitrit).

¹⁾ Dieser Siedepunkt bezieht sich auf den mittleren Barometerstand von 760 mm und ein ganz im Dampf befindliches Thermometer. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Siedepunktsbestimmung wird man, je nach dem Barometerstand, 181—183° beobachten.

Von den Salzen des Anilins zeichnet sich das Sulfat durch Schwerlöslichkeit aus, während das Chlorhydrat in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Anilin zeigt folgende Reactionen:

Eine wässrige (nicht saure) Anilinlösung wird durch unterchlorigsaure Salze violett gefärbt. (Runge's Reaction.)

Eine Lösung von Anilin in concentrirter Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst eine rothe, dann eine blaue Färbung an. (Beissenhirz'sche Reaction.)

Kaliumbichromat erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Reagens violettschwarz wird (Anilinschwarz). Beim Erhitzen destillirt bei 127° schmelzendes Chinon über.

Mit Eisessig erhitzt wird das Anilin in bei 112° schmelzendes Acetanilid übergeführt.

Der Werth aller dieser Reactionen ist übrigens zweifelhaft, wenn es gilt, das Anilin in einem Gemisch von verschiedenen Basen nachzuweisen.

b) Toluidin [C₇H₇NH₂].

I. Orthotoluidin. Farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von 1,000 spec. Gew. bei 16° und einem Siedepunkt von 198°.

Die Wasserlöslichkeit ist einigermaassen dem Anilin analog. Ebenfalls gut charakterisirte Base, mit krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche im Allgemeinen das Verhalten der Anilinsalze zeigen.

Das Chlorhydrat ist leichter löslich, als das des Anilins, dagegen zeichnen sich das Nitrat und das Pikrat wieder von den entsprechenden Anilinverbindungen durch Schwerlöslichkeit aus. Das Oxalat löst sich in 250 Theilen Aether. (Unterschied vom Paratoluidin und vom Anilin.) Beim Kochen mit Eisessig liefert es ein bei 107° schmelzendes Acetylderivat.

Das Orthotoluidin verhält sich in saurer schwefelsaurer Lösung gegen Chromsäure dem Anilin ähnlich, indem es eine dem Anilinschwarz analoge Substanz bildet. Beim Kochen entweicht bei 67° schmelzendes Toluchinon. (Nietzki.)

Wird eine Lösung von Orthotoluidin mit Aether geschüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt, wieder geschüttelt, schliesslich der Aether abgehoben und mit schwachsaurem Wasser zusammengebracht, so nimmt dieses eine purpurrothe Färbung an. (Rosenstiehl.)

Bringt man eine schwachsaure Orthotoluidinlösung mit reinem Paratoluyldiamin zusammen und fügt Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Färbung. (Nietzki.)

II. Metatoluidin. Kommt im Anilinöl nur spurenweise vor, und seine Gegenwart kann meist völlig vernachlässigt werden. Es ist dem Vorigen sehr ähnlich, siedet bei 197° und hat ein specifisches Gewicht von 0,998 bei 25°.

Wesentlich unterscheidet es sich durch den niedrigeren Schmelzpunkt seines Acetylderivates (65,5°). Die sonstigen Reactionen desselben sind noch wenig studirt. Bei der Oxydation liefert es, gleich dem Orthotoluidin, Toluchinon.

III. Paratoluidin. Farblose, bei 45° schmelzende Blättchen. Siedepunkt 198°. Spec. Gew. 1,046. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Seine Reaction ist neutral, die der Salze sauer. Von letzterern ist das Chlorhydrat etwas schwerer löslich als beim Orthotoluidin und Anilin. Pikrat und Nitrat sind leichter löslich. Dagegen zeichnet sich das Oxalat durch schwierigere Löslichkeit in Wasser und fast gänzliche Unlöslichkeit in Aether aus. Beim Kochen mit Eisessig giebt es ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat.

Wird eine nicht zu saure Paratoluidinlösung vorsichtig mit Kaliumbichromat versetzt, so scheidet sich ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich mit schmutzig violetter Farbe in Alkohol löst. In verdünnten Lösungen entsteht eine röthlich violette Färbung. Beim Kochen mit einem Kaliumbichromatüberschuss findet keine Chinonbildung statt.

Ortho-, Meta- und Paratoluidin entstehen neben einander, wenn man Toluol nitriert und das Gemisch mit Essigsäure und Eisen reducirt. Ein solches Gemenge enthält gewöhnlich Orthotoluidin in überwiegender Menge, daneben ziemlich viel Paratoluidin und nur geringe Mengen von Metatoluidin. Setzt man ein solches Gemenge der Winterkälte aus, so krystallisirt ein grosser Theil des Paratoluidins heraus.

Ist eine vollständige Trennung erwünscht, namentlich wo es sich um Darstellung von möglichst reinem Orthotoluidin handelt, so ist die von Rosenstiehl vorgeschlagene Trennungsmethode durch partielle Sättigung die technisch am leichtesten ausführbare. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Paratoluidin stärkere basische Eigenschaften besitzt, als das Orthotoluidin. Fügt man zu einem Gemenge beider Basen soviel Schwefelsäure, dass nur ein Theil derselben dadurch gesättigt ist, so wird sich die Säure vorzugsweise auf das Paratoluidin werfen, und man erhält durch Uebertreiben des Restes mit Wasserdampf ein an Orthotoluidin reicheres Product. Durch öfteres Wiederholen gelingt es, ein nahezu chemisch reines Orthotoluidin zu erzielen, während aus dem an Paratoluidin reicheren Rückstand das letztere durch Krystallisation abgeschieden werden kann. Völlig rein erhält man das Orthotoluidin nur durch Krystallisation seines Nitrats. (Schad, Berichte VI, 1361.)

c) Xylidin [$C_8H_9NH_2$].

Die Theorie lässt die Existenz von 6 Isomeren Xylidin zu, welche sämmtlich bekannt sind. In dem rohen Xylidin, welches durch Nitriren des rohen Xylols und Reduction des Nitroxylols dargestellt wird, kommen

vier dieser Xylidine vor. Von diesen bilden jedoch zwei die Hauptmenge, während die beiden andern zu vernachlässigen sind.

I. Metaxyloidin. ($\text{NH}_2 : \text{CH}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4.$) Bildet etwa 70 Proc. des käuflichen Xylidins. Siedepunkt 212° . Spec. Gew. 0,9184 bei 25° . Bildet ein ziemlich schwerlösliches, gut krystallisirendes Chlorhydrat.

II. Paraxyloidin. ($\text{NH}_2 : \text{CH}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 5.$) Siedepunkt 215° (bei 739 mm B.). Spec. Gew. 0,980 bei 15° . Es bildet etwa 20 Proc. des käuflichen Xylidins. Führt man ein Gemisch beider Basen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Sulfosäuren über, so krystallisirt beim Vermischen mit Wasser nur die Sulfosäure des Metaxyloidins heraus. Aus dieser kann die Base durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wieder hergestellt werden. Paraxyloidin bildet eine leicht lösliche Sulfosäure, deren Natronsalz schön krystallisirt. Letzteres liefert bei trockener Destillation Paraxyloidin. (Nölting, Witt u. Forel, Berichte XVIII, 2664.)

Technische Anilinöle.

Die technischen Anilinöle werden selten in den Farbenfabriken selbst dargestellt, sie sind meistens das Product besonderer Fabriken, der Anilin-fabriken.

Obwohl es ausserordentlich wichtig ist, die Zusammensetzung eines Anilinöls quantitativ und qualitativ genau zu kennen, so fehlt es in der Praxis bis jetzt fast gänzlich an zuverlässigen analytischen Methoden, welche die Bestimmung aller einzelnen Bestandtheile ermöglichen.

In den meisten Fällen begnügt man sich mit der specifischen Gewichts- und Siedepunktsbestimmung, und sucht im Uebrigen empirisch festzustellen, ob das fragliche Oel zu dem bestimmten Zweck tauglich ist oder nicht.

Da die Siedepunktsbestimmung wohl das wichtigste Mittel ist, um beispielsweise in einem Gemisch von Anilin und Toluidin die beiden Componenten annähernd zu bestimmen, so wollen wir die Art und Weise ihrer Ausführung etwas näher besprechen. Es genügt hier durchaus nicht, die Temperaturgrenzen festzustellen, innerhalb welcher das fragliche Product überdestillirt, es müssen vielmehr die Quantitäten ermittelt werden, die bei einer gewissen Temperatur übergehen.

Am zweckmässigsten bedient man sich der bekannten Fractionirkolben, welche mit einem passenden Kühler versehen auf ein Sandbad gesetzt werden. Als Vorlage dienen graduirte Cylinder, welche in Cubikcentimeter getheilt sind. In den Hals taucht ein Thermometer derart, dass die Kugel sich etwa ein Centimeter unterhalb des seitlich angesetzten Ausflussrohrs befindet. Man wendet 100–200 ccm des Oels an und fängt bei langsamer Destillation die von Grad zu Grad übergehende Menge in einem besonderen Cylinder auf. Die zuerst übergehenden Tropfen werden dabei unberücksichtigt gelassen, da das Thermometer nicht sogleich die Tempe-

ratur des Dampfes annimmt. Dabei ist gleichzeitig auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, welcher mit den ersten Partien überdestillirt. Es existiren gegenwärtig besondere Anilinthermometer im Handel, deren Scala erst bei 150° anfängt und in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ Grade getheilt ist.

Man würde einen grossen Fehler begehen, wenn man aus den übergehenden Mengen einer Fraction direct auf den Procentgehalt an einer bei derselben Temperatur siedenden Substanz schliessen wollte. Die ganze Bestimmung hat vielmehr nur einen relativen Werth. Will man z. B. den Gehalt eines Gemisches von Anilin und Tolidin annähernd bestimmen, so würde man zweckmässig folgendermaassen verfahren müssen. Man bereitet sich verschiedene Gemische beider Basen von bekanntem Gehalt, destillirt diese für sich und beobachtet, welches derselben der zu untersuchenden Substanz in der Quantität der einzelnen Fractionen am nächsten kommt. Dabei ist möglichst in demselben Gefäss, mit demselben Thermometer und unter demselben Barometerstand zu arbeiten. Auch ist es nöthig, stets möglichst dieselbe Geschwindigkeit im Destilliren einzuhalten. (Man destillirt meist 100 ccm in einer halben Stunde über.) Bei einiger Uebung wird man bald dasjenige Basengemisch herausfinden, dessen Zusammensetzung mit der des zu untersuchenden Oels annähernd übereinstimmt. Bei gewissen, stets wiederkehrenden Untersuchungen wählt man ein Anilinöl, welches den gestellten Anforderungen entspricht, als Typ, und betrachtet diejenigen Producte als brauchbar, welche unter naheliegenden Verhältnissen destilliren.

Ausser den Siedepunktsbestimmungen sind noch die Bestimmungen des specifischen Gewichtes üblich, doch ist der Werth derselben noch mehr relativ als der der ersteren. Im Allgemeinen steht das specifische Gewicht im umgekehrten Verhältniss zum Siedepunkt.

Eine Verunreinigung von Anilinölen mit Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen, welche zuweilen vorkommt, lässt sich am leichtesten an der unvollkommenen Löslichkeit derselben in verdünnter Salzsäure erkennen, mit noch grösserer Schärfe, wenn man die saure Lösung mit Aether ausschüttelt und diesen verdunstet.

Blauanilin.

Für die Umwandlung des Rosanilins in Anilinblau (Triphenylrosanilin) wird ein möglichst reines Anilin angewandt, da die höheren Homologen desselben meist trübe, röthliche Töne erzeugen. Die Fabrikation dieses Productes ist gegenwärtig denn auch derart vervollkommenet, dass das zur Zeit in den Handel kommende Blauanilin als fast chemisch reines Anilin zu betrachten ist.

Das spec. Gewicht des Blauöls schwankt zwischen 1,0265 und 1,0267 bei 15° C. Es sollen von einem guten Blauöl 97—98 Proc. innerhalb

1—1½ Thermometergraden übergehen. Die Siedetemperatur richtet sich nach dem Barometerstand und liegt zwischen 181—183° C. 10 ccm des Oels sollen mit 50 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure eine völlig klare Lösung geben. Einige geringwerthigere Blauölmuster zeigten folgende Siedepunkte und specifische Gewichtsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	1. 1,0260	2. 1,0252	3. 1,0256	4. 1,0260	5. 1,0260
Es gingen über					
Volumprocente bis 180°	1	2	2	3	1
- 181°	2	4	4	4	4
- 182°	93	83	89	88	92
- 183°	2	7	2	2	2
- 184°	—	2	—	—	—
Summa	98	98	97	97	99

Mit Arsensäure oder Quecksilberchlorid erhitzt, dürfen aus dem Blauanilin neben schwarzvioletten, in Wasser unlöslichen Farbstoffen nur ganz geringe Spuren von Rosanilin entstehen.

Das Blauanilin wird durch Reduction von möglichst reinem Nitrobenzol dargestellt. Die Hauptschwierigkeit bei seiner Fabrikation besteht in der Herstellung eines sehr reinen Benzols.

Rothanilin.

Die Fabrikation des Rosanilins (Fuchsin) beruht bekanntlich auf der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin mit Arsensäure oder Nitrobenzol. Das unter dem Namen „Anilin für Roth“ in den Handel kommende Anilinöl enthält nahezu auf 1 Theil Anilin 2 Theile Toluidin, und zwar meistens gleichviel von den beiden Isomeren Ortho und Para.

Ueber die vortheilhafteste Zusammensetzung eines Rothöls sind die Meinungen noch getheilt, doch haben die Untersuchungen von Fischer dargegan, dass ein Gemenge von Anilin und Orthotoluidin kein Rosanilin erzeugt, wohl aber ein Gemenge von Paratoluidin mit Anilin, und dass schliesslich das Orthotoluidin an der Reaction nur Theil nimmt, wenn gleichzeitig Paratoluidin zugegen ist. Demnach würde ein Gemenge von gleichen Molekülen Orthotoluidin, Paratoluidin und Anilin das günstigste Verhältniss sein. Wirklich kommt die Zusammensetzung der meisten Rothöle diesem Verhältniss sehr nahe.

Das zur Verwendung kommende Rothöl soll ein spec. Gew. von 1,006—1,009 bei 15° besitzen. Man verlangt ferner, dass es zwischen 182° und 198° ziemlich vollständig überdestillirt, also frei von Xylidin und höher siedenden Basen sei. Es soll sich ferner in verdünnter Salzsäure fast klar lösen.

Einige den Anforderungen für den Arsensäureprocess entsprechenden Rothöle zeigten folgende Destillations- und Dichtigkeitsverhältnisse.

Spec. Gew. bei 15°	I. 1,009	II. 1,008
Es destillirten Volumprocente		
bis 189°	27	19
- 191°	39	38
- 193°	17	22
- 195°	7	6
- 197°	5	6
- 199°	2	3
Summa	97	97

Durch Bestimmung der Siedetemperatur lässt sich zwar das Verhältniss von Anilin und Toluidin im Rothöl annähernd bestimmen, nicht aber das Verhältniss der beiden isomeren Toluidine zu einander. Für die Bestimmung der letzteren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, doch haben dieselben stets nur einen relativen Werth.

Das Paratoluidin kann man nach dem von Merz und Weith angegebenen Verfahren in Form seiner schwerlöslichen Acetylverbindung abscheiden und wägen. Man kocht zu diesem Zweck etwa 10 bis 15 g des Oels mit der vierfachen Menge Eisessig 12 Stunden lang im Rückflusskühler und giesst dann die Masse in die achtzigfache Wassermenge des angewandten Oeles ein. Dabei scheidet sich das Acetylderivat des Paratoluidins aus und kann nach längerem Stehen abfiltrirt, getrocknet und gewogen werden.

Diese Methode ist keineswegs genau und nur dann verwendbar, wenn man vergleichende Versuche mit bekannten Gemischen anstellt. Eine wirklich brauchbare Methode zur Bestimmung von Anilin, Ortho- und Paratoluidin neben einander fehlt bis jetzt noch vollständig, und alle in dieser Richtung gemachten Vorschläge haben sich als praktisch unausführbar erwiesen.

Fuchsinechappés.

Die von der Fuchsinschmelze abdestillirenden Anilinöle bestehen meist aus Anilin und Orthotoluidin, während das Paratoluidin fast vollständig für den Fuchsinbildungsprocess verbraucht wird. Dieselben dienen hauptsächlich zur Darstellung des Safranins.

Die meisten Fuchsinechappés verhalten sich wie ein Gemisch von 40 Proc. Anilin und 60 Proc. Orthotoluidin. Es enthält stets eine erhebliche Menge nicht basischer Producte und giebt dann mit verdünnter Salzsäure eine starke Trübung.

Technische Toluidine.

Das in den Handel kommende Paratoluidin kann leicht nach dem äusseren Ansehen, sowie nach dem Schmelzpunkt beurtheilt werden. Da

dasselbe ein Hydrat bildet und die Fabrikanten mit Vorliebe das darin enthaltene Wasser mitverkaufen, so ist auf diesen Umstand besonders Rücksicht zu nehmen.

Das Orthotoluidin kommt jetzt ebenfalls in grosser Reinheit in den Handel. Da Ortho- und Paratoluidin sich nicht im Siedepunkt, wohl aber im specifischen Gewicht bedeutend von einander unterscheiden, so ist auf letzteres besonders Rücksicht zu nehmen.

Die nachstehende, von Lunge ausgearbeitete Tabelle giebt das specifische Gewicht von Gemengen beider Basen an und genügt zur quantitativen Untersuchung derselben, vorausgesetzt, dass sie völlig frei von Anilin und Xylidin sind. Ein solches Toluidingemisch muss völlig zwischen 195 und 198° überdestilliren und die Hauptmenge innerhalb zweier Grade übergehen.

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem spec. Gewichte nach Lunge¹⁾.

a) bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spec. Gew.	Ortho- toluidin Proc.	Spec. Gew.	Ortho- toluidin Proc.	Spec. Gew.	Ortho- toluidin. Proc.
1,0037	100	1,0016	82 ¹ / ₂	0,9995	65 ¹ / ₂
1,0036	99	1,0015	82	0,9994	65
1,0035	98	1,0014	81	0,9993	64
1,0034	97	1,0013	80	0,9992	63
1,0033	96	1,0012	79 ¹ / ₂	0,9991	62
1,0032	95	1,0011	78 ¹ / ₂	0,9990	61 ¹ / ₂
1,0031	94	1,0010	77 ¹ / ₂	0,9989	61
1,0030	93 ¹ / ₂	1,0009	77	0,9988	60
1,0029	92 ¹ / ₂	1,0008	76	0,9987	59
1,0028	91 ¹ / ₂	1,0007	75	0,9986	58 ¹ / ₂
1,0027	91	1,0006	74	0,9985	58
1,0026	90	1,0005	73	0,9984	57 ¹ / ₂
1,0025	89 ¹ / ₂	1,0004	72 ¹ / ₂	0,9983	56 ¹ / ₂
1,0024	88 ¹ / ₂	1,0003	72	0,9982	56
1,0023	88	1,0002	71	0,9981	55
1,0022	87	1,0001	70	0,9980	54 ¹ / ₂
1,0021	86 ¹ / ₂	1,0000	69	0,9979	54
1,0020	86	0,9999	68 ¹ / ₂	0,9978	53
1,0019	85	0,9998	68	0,9977	52 ¹ / ₂
1,0018	84 ¹ / ₂	0,9997	67	0,9976	51 ¹ / ₂
1,0017	83 ¹ / ₂	0,9996	66 ¹ / ₂	0,9975	51
				0,9974	50

b) bei 20° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

0,9939	50	0,9934	46 ¹ / ₂	0,9929	43
0,9938	49 ¹ / ₂	0,9933	46	0,9928	42
0,9937	48 ¹ / ₂	0,9932	45	0,9927	41
0,9936	48	0,9931	44 ¹ / ₂	0,9926	40
0,9935	47 ¹ / ₂	0,9930	44		

¹⁾ Chem. Ind. 1885, 8, 74.

Versetzt man eine Lösung von Orthotoluidin in verdünnter Salzsäure mit Kaliumbichromat und bringt einen Tropfen des Gemisches auf Filtrirpapier, so verräth sich ein Gehalt von Paratoluidin durch einen den Fleck umgebenden rothvioletten Rand.

Rosenstiehl hat zur Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate in Aether beruht. Man stellt sich zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode zuerst völlig alkoholfreien Aether dar, indem man denselben wiederholt mit Wasser wäscht, darauf über Chlorcalcium trocknet und schliesslich über Natrium destillirt. Man löst im Liter Aether etwa 3 g krystallisirte Oxalsäure. Alsdann wägt man 0,2—0,4 g reines Paratoluidin genau ab, löst es in einem Kolben in 80—100 ccm des Aethers und lässt jetzt von der ätherischen Oxalsäurelösung aus einer Bürette so lange hinzufliessen, als dadurch noch ein Niederschlag bewirkt wird. Das richtige Treffen dieses Punktes erfordert einige Uebung, namentlich da der Niederschlag zuletzt erst nach einigem Stehen und Schütteln erscheint, und sich dann fest an die Wände des Gefässes setzt. Man muss zuletzt eine kleine Probe in ein Reagensglas abfiltriren und versuchen, ob ein Tropfen Oxalsäurelösung nach einigem Schütteln und Reiben an den Wänden noch eine Trübung bewirkt. Hat man diesen Punkt gefunden, so lässt sich daraus leicht der Titer für die Oxalsäurelösung berechnen. Man verfährt alsdann mit der zu untersuchenden Substanz genau wie vorhin mit dem Paratoluidin, und berechnet aus der verbrauchten Menge der Oxalsäurelösung den Gehalt an dieser Base.

Lorenz modificirt das Verfahren derart, dass er die mit einem geringen Oxalsäureüberschuss gefällte Lösung abfiltrirt, mit Aether auswäscht, den Niederschlag in $\frac{1}{10}$ Natronlauge löst und mit $\frac{1}{10}$ Normal-säure zurücktitrirt. Da die an Toluidin gebundene Oxalsäure auf Lackmus wie freie wirkt, so lässt sich der Gehalt des Niederschlages an derselben mit genügender Schärfe bestimmen. Aus der Formel des Toluidinoxalats: $(C_7H_9N)_2C_2H_2O_4$ lässt sich alsdann leicht der Gehalt an Paratoluidin berechnen.

Die Rosenstiehl'sche Methode liefert leidlich gute Resultate, vorausgesetzt, dass absolut alkoholfreier Aether angewandt wird, wie man ihn nur durch wochenlanges Stehen über Natrium erhält. Enthält der Aether Spuren von Alkohol, so erzeugt die Oxalsäurelösung in einem Gemisch, welches weniger als 5 Proc. Paratoluidin enthält, gar keinen Niederschlag.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Paratoluidin im Orthotoluidin schlägt Häussermann die folgende Methode vor (Chem. Industrie 1887, 10, 55):

Zu einer in einer Porzellanschale auf 70—75° erhitzten Lösung von 88 g krystallisirter Oxalsäure in 750 ccm Wasser und 43 ccm Salzsäure

(22° Bé.) giebt man 10 g des Toluidins, erwärmt unter Umrühren, bis etwa ausgeschiedenes Oxalat völlig gelöst ist und lässt dann unter zeitweiligem Bewegen der Flüssigkeit langsam abkühlen, bis eine eben sichtbare Ausscheidung von Oxalat an der Oberfläche bemerkbar wird, was bei 30—35° eintritt. Sobald eine geringe Menge auskrystallisirt ist und eine Pause in der Krystallisation eintritt (z. B. nach Abscheidung von 0,5 g), wird rasch durch leicht durchlässiges Leinengewebe filtrirt, mit einigen Tropfen Wasser nachgewaschen und schwach abgepresst. Hat diese erste Krystallisation ein weisses, mattes und glanzloses Ansehen, so filtrirt man nach kurzem Stehenlassen abermals, um eine der ersten annähernd gleiche Menge des jetzt Ausgeschiedenen zu erhalten. Das Sammeln der einzelnen Ausscheidungen wird fortgesetzt, bis keine Schuppen, sondern nur durchaus krystallinische Salzmassen mit stark glänzenden Flächen erhalten werden, die aus reinem o-Oxalat bestehen und sehr scharf von den ersten parahaltigen Krystallisationen unterschieden werden können. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Flüssigkeit völlig parafrei.

Die einzelnen Krystallfractionen werden der Reihe nach mit einer Lösung von Natriumcarbonat destillirt und die mit den Wasserdämpfen übergehende Base zunächst qualitativ geprüft, indem man sie mittelst Eis abkühlt. Wird die Probe beim blossen Umrühren fest, so sammelt man die Masse auf einem tarirten Filter, presst leicht ab, trocknet über Natronhydrat und wägt als Paratoluidin. Wird die Masse erst durch Berührung mit einem reinen Paratoluidinkrystall fest, so wird nur die Hälfte des Gewichtes derselben als Paratoluidin in Anrechnung gebracht. Bleibt bereits die erste Krystallfraction unter diesen Bedingungen flüssig, so kann man das untersuchte Toluidin für technische Zwecke als parafrei ansehen. Bei guter Handelswaare braucht man in der Regel nur 2 Fractionen zu 0,3—0,5 g zu sammeln und zu destilliren, wobei die zweite schon ein flüssig bleibendes Oel liefert.

Die angegebenen Zahlenverhältnisse eignen sich nur für Producte, welche nicht über 8—10 Proc. der Paraverbindung enthalten. Sollen, was weniger zu empfehlen ist, höherprocentige so untersucht werden, so ist vorher mit reinem o-Toluidin zu verdünnen, während man umgekehrt bei Untersuchung eines nur Spuren des Parakörpers enthaltenden Productes zunächst aus einer grösseren Quantität die Hauptmenge des o-Toluidins als in Alkohol schwer lösliches Pikrat ausscheidet, um dann den in Alkohol in der Kälte löslichen Theil, nach Wiederabscheidung des Basengemenges, nach obigem Verfahren zu behandeln.

12. Xylidin.

Das Xylidin findet gegenwärtig zur Darstellung von Azofarbstoffen eine grossartige Verwendung. Wie schon oben bemerkt, ist das Handels-

product ein Gemenge, welches vorwiegend unsymmetrisches Metaxyloidin neben kleineren Mengen Paraxyloidin enthält. Da sich erstere Base hauptsächlich zur Darstellung der Azofarbstoffe eignet, wird häufig eine Abscheidung derselben in Form des schwerlöslichen Chlorhydrats bewirkt, doch ist auf diesem Wege eine völlige Trennung von der Parabase nicht möglich.

Das Xylidin des Handels siedet meistens zwischen 210 und 220° und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,9815 und 0,9840. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure soll möglichst klar sein. In den meisten Fällen muss die Beschaffenheit der erhaltenen Azofarbstoffe über seine Brauchbarkeit entscheiden.

13. Pseudocumidin.

Dieses unsymmetrische Amidotrimethylbenzol findet gegenwärtig zur Darstellung rother Azofarbstoffe Verwendung, und wird durch Erhitzen des unsymmetrischen Metaxyloidins mit Methylalkohol und Salzsäure auf höhere Temperatur (280—290°) dargestellt. Die krystallinische Base zeigt im reinen Zustande einen Schmelzpunkt von 63° und einen Siedepunkt von 235—236°. Das Nitrat ist schwerlöslich.

14. Methylanilin.

Die Methylierungsproducte des Anilins werden in grossem Maassstabe zur Darstellung violetter und grüner Farbstoffe angewendet. Vor Allem ist es das Dimethylanilin, dessen Darstellung und Untersuchung von der grössten Wichtigkeit für die Farbenindustrie ist, während dem Monomethylanilin eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

a) Monomethylanilin [$C_6H_5NH.CH_3$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige Flüssigkeit von 0,976 specifischem Gewicht bei 15° und einem Siedepunkt von 190—191°. Es ist eine schwache Base und bildet mit Säuren leichtlösliche, schwierig krystallisirbare Salze. Mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, erhitzt es sich stark und bildet ein bei 100° schmelzendes Acetylderivat. Eine Lösung von Monomethylanilin in einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumnitrit das Methylphenylnitrosamin in Form eines grüngelben, in Säuren unlöslichen Oels ab, aus dem sich durch Reductionsmittel wieder Methylanilin regeneriren lässt.

Das Monomethylanilin wird nur selten zur Darstellung violetter Farbstoffe verwandt, sein Nachweis ist jedoch von grosser Bedeutung, weil es häufig als unliebsame Verunreinigung im technischen Dimethylanilin vorkommt. Es wird im Grossen durch Erhitzen gleicher Moleküle von salzsaurem Anilin und Methylalkohol auf 200° dargestellt. Das so erhaltene Rohproduct enthält meistens Anilin und Dimethylanilin, von denen sich

das erstere durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure als Anilinsulfat abscheiden lässt, während das zweite meist vernachlässigt wird.

b) Dimethylanilin [$C_6H_5N(CH_3)_2$]. Bildet im reinen Zustande eine ölige, bei 192° siedende Flüssigkeit von charakteristischem unangenehmen Geruch und einem specifischen Gewicht von 0,9553 bei 15° . In der Kälte erstarrt es zu einer bei $+0,5^\circ$ schmelzenden Krystallmasse. Es ist eine schwache Base, deren Salze schwierig krystallisiren. Essigsäureanhydrid mischt sich damit ohne Temperaturerhöhung und Einwirkung.

Das Dimethylanilin dient gegenwärtig zur Darstellung des Methylvioletts, sowie des Bittermandelolgrüns und gehört desshalb zu den wichtigsten in der Farbenindustrie zur Verwendung kommenden Materialien.

Kupfersalze und chlorsaures Kali erzeugen in der schwach-sauren Lösung desselben einen violetten Farbstoff (Methylviolett). Natriumnitrit färbt die salzsaure Lösung gelb, ohne sie zu trüben, bei genügender Concentration scheiden sich gelbgrüne Krystalle von salzsaurem Nitrosodimethylanilin ab. Wird letzterer Körper unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff reducirt und bei Gegenwart eines Ueberschusses des letzteren Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht ein schön blauer Farbstoff (Methylenblau).

Für die Untersuchung des Dimethylanilins ist die Siedepunktsbestimmung allein nicht ausreichend, da dasselbe vom Monomethylanilin in dieser Hinsicht wenig verschieden ist, doch ist diese immerhin mitzubeachten.

Verschiedene technische Dimethylaniline zeigten folgendes Verhalten in Siedetemperatur und specifischem Gewicht:

Spec. Gew. bei 15°	1	2
	0,9690	0,9618
Es gingen über Volumprocente bei $190-191^\circ$	10	13
— 192°	78	76
— 193°	6	5
— 194°	1	1
— 195°	1	—
Summa	96	95

Als Verunreinigungen des Dimethylanilins sind besonders zu beachten: Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin (letzteres durch moleculare Umlagerung bei zu hoher Temperatur entstanden), ferner höhere Condensationsproducte, welche von Verunreinigungen des angewandten Holzgeistes herrühren. Letztere sind durch ein Steigen der Siedetemperatur wahrzunehmen.

Anilin lässt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als krystallinisches Sulfat abscheiden.

Monomethylanilin ist wohl eine stete Verunreinigung des Productes, deren Menge von $\frac{1}{2}$ bis zu 5 Proc. und darüber schwankt.

Für die quantitative Bestimmung dieser Base, welche von grosser Wichtigkeit ist, haben Boasson und Nölting eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf dem schon oben erwähnten verschiedenen Verhalten der secundären und tertiären Basen gegen salpetrige Säure. Während die ersteren in Aether lösliche nichtbaisische Nitrosamine bilden, tritt bei den letzteren die Nitrosogruppe in den Benzolkern ein. Die entstandenen Nitrosokörper besitzen Basencharakter und bilden in Aether unlösliche Salze, lassen sich daher leicht von den entstandenen Nitrosaminen trennen.

Man kann dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung beider Basen neben einander benutzen, gegenwärtig ist jedoch zu diesem Zweck in der Praxis ein Verfahren üblich, welches weit einfacher und schneller zum Ziele führt. Es beruht auf der Thatsache, dass Monomethylanilin und Essigsäureanhydrid auf einander unter Wärmeentwicklung reagiren und dass die entstehende Temperaturerhöhung ein annäherndes Maass für vorhandene Quantität dieser Base liefert.

Man mischt zu diesem Zweck je 5 ccm des zu untersuchenden Dimethylanilins und Essigsäureanhydrids, nachdem dieselben zuvor auf die Lufttemperatur gebracht wurden. Für jeden Grad der entstehenden Temperaturerhöhung kann etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Monomethylanilin gerechnet werden. Bemerkenswerth ist, dass völlig reines Dimethylanilin beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eine Temperaturniedrigung von ca. $\frac{1}{2}^{\circ}$ zeigt, welche bei obiger Rechnung zu berücksichtigen ist.

Reverdin und de la Harpe empfehlen zur quantitativen Untersuchung eines Gemisches von Anilin mit Mono- und Dimethylanilin die folgende Methode (Chemikerzeitung 1889 No. 26):

Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von Salz R, welche davon in 1 l eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotirung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reactionsproduct in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

Bestimmung des Monomethylanilins. Man wiegt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, 1—2 g des zu analysirenden Gemisches und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa dem doppelten Gewichte des Gemisches entsprechende Menge Essigsäureanhydrid hinzu (zur grösseren Leichtigkeit hat man das Essigsäureanhydrid in einem Tropffläschchen, das man vor und nach dem Hinzugeben des Anhydrids wiegt, so dass man genau das angewandte Gewicht kennt). Man verbindet das Kölbche mit dem Kühler und überlässt das Gemisch der Einwirkung während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze. Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titirt die darin enthaltene Essigsäure mit einer titirten Natronlösung. Es wurde Phenolphthaleïn als Indicator angewandt. Durch Rechnung findet man dann die Menge Monomethylanilin, welche der verbrauchten Menge Essigsäureanhydrid entspricht, nachdem man natürlich die von dem in dem Gemische enthaltenen Anilin zur Acetylierung verbrauchte Menge abgezogen hat.

Die Methode ist im Princip richtig, und die von den Autoren angeführten Beleganalysen sind gutstimmend. Bei der Reinheit, welche gegenwärtig von dem käuflichen Dimethylanilin beansprucht wird, dürfte man aber selten in die Lage kommen, eine genaue quantitative Analyse zu machen, da die oben mitgetheilte thermochemische Methode genügend darüber Auskunft giebt, ob ein Dimethylanilin brauchbar ist oder verworfen werden muss.

15. Aethylanilin.

Wird salzsaures Anilin mit Aethylalkohol erhitzt, so entsteht der Hauptmenge nach Monoäthylanilin. Erst durch nochmalige Behandlung dieser Base mit Chlor- oder Bromäthyl wird Diäthylanilin erhalten.

a) Monoäthylanilin $C_6H_5NH C_2H_5$ bildet eine farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit von 0,954 spec. Gew. bei 18° . Durch salpetrige Säure wird es in ein ölartiges Nitrosamin, durch Essigsäureanhydrid in ein Acetyl-derivat übergeführt.

b) Diäthylanilin $C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Farblose, bei $213,5^\circ$ siedende Flüssigkeit von 0,939 spec. Gew. bei 18° .

Für seine Untersuchung sind einerseits Siedepunkt und spec. Gew., andererseits das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid massgebend. Auch hier lässt sich ein Gehalt an Monoäthylanilin durch die beim Mischen mit Essigsäureanhydrid eintretende Temperaturerhöhung nachweisen. Das Diäthylanilin dient zur Darstellung des unter dem Namen „Brillantgrün“ bekannten Farbstoffes.

16. Diphenylamin $[(C_6 H_5)_2 NH]$.

Das Diphenylamin bildet in reinem Zustande farblose, blumenartig riechende Blätter vom Schmelzpunkt 54° und Siedepunkt 310° . Es ist eine sehr schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, giebt es ein bei 103° schmelzendes Acetyl-derivat. Salpetrige Säure führt es in ein Nitrosamin über. Rauchende Salpetersäure bewirkt unter heftiger Einwirkung die Bildung von Hexanitrodiphenylamin. Mit Oxalsäure oder Chlorkohlenstoff erhitzt, bildet es einen prachtvoll blauen Farbstoff (Diphenylaminblau). Salpetersäurehaltige Schwefelsäure färbt es ebenfalls prachtvoll blau.

In der Technik dient es einerseits zur Darstellung des Diphenylaminblaus, andererseits von orangegelben Azofarben, sowie des Hexanitrodiphenylamins.

Das Diphenylamin des Handels soll ziemlich farblos sein, keinen unangenehmen Geruch besitzen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich an der Luft nicht schnell bräunen. Es wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin auf 230° unter Druck dargestellt.

17. Methyl-diphenylamin $[(C_6 H_5)_2 N \cdot CH_3]$.

Bei 282° siedende dickliche Flüssigkeit von schwachem Basencharakter. Seine Salze werden sehr leicht durch Wasser zerlegt. Durch Salpeterschwefelsäure wird es violett gefärbt. Oxalsäure und Chlorkohlenstoff führen es ebenso wie das Diphenylamin in blaue Farbstoffe über. Das Methyl-diphenylamin wird durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol in geschlossenen Gefäßen auf 250 — 300° dargestellt.

18. Naphtylamin $[C_{10} H_7 \cdot NH_2]$.

Von den beiden isomeren Naphtylaminen fand bis vor kurzer Zeit nur die α -Modification technische Verwendung, während die β -Modification ihrer schwierigen Darstellung wegen noch als chemische Rarität betrachtet wurde. Nunmehr ist es gelungen, auch das β -Naphtylamin technisch herzustellen und in die Farbenindustrie einzuführen.

I. α -Naphtylamin. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 50° schmelzende Blättchen von sehr unangenehmem Geruch. Es sublimirt leicht und siedet bei 300° . In Wasser ist es schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslich. An der Luft bräunt es sich, jedoch im reinen Zustande weniger als im unreinen. Als ziemlich starke Base verbindet es sich mit Säuren zu gut krystallisirbaren Salzen. Letztere sind weit schwieriger löslich als die den Basen der Benzolreihe zugehörigen. Mit Eisessig behandelt, giebt es ein bei 159° schmelzendes Acetyl-derivat.

Betreffs der Reinheit des technischen Naphtylamins sind in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht worden. Dasselbe bildet fast farblose, höchstens an der Oberfläche bräunlich gefärbte Kuchen.

Es soll annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in warmer, verdünnter Salzsäure ohne Hinterlassung öligter Schmierer ziemlich klar lösen.

Eine Lösung von salzsaurem α -Naphtylamin giebt mit Eisenchlorid und andern Oxydationsmitteln einen violetten Niederschlag.

Salpetrige Säure und deren Salze bewirken in nicht zu saurer Lösung einen braunrothen Niederschlag von Amidoazonaphtalin. Ist die Lösung sehr sauer, so bildet sich nur farbloses Diazonaphtalin.

Das α -Naphtylamin wird aus dem Naphtalin in analoger Weise gewonnen, wie das Anilin aus dem Benzol.

Durch Behandlung des Naphtalins mit Salpeterschwefelsäure entsteht α -Nitronaphtalin, welches durch Reduction mit Eisen und Salzsäure in Naphtylamin übergeführt wird.

II. β -Naphtylamin unterscheidet sich von dem Vorherigen durch den weit höheren Schmelzpunkt sowie durch das Fehlen des unangenehmen Geruches. Es bildet im reinen Zustande bei 112° schmelzende, farb- und geruchlose Blättchen, welche leicht sublimiren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bräunt sich an der Luft nicht. Mit Essigsäure giebt es ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat. Seine Salze sind gut krystallisirbar, ebenfalls schwer löslich. In ihrer Lösung erzeugen Oxydationsmittel keine charakteristische Farbenreaction. Salpetrige Säure giebt darin einen ziegelrothen Niederschlag von β -Amidoazonaphtalin, in sehr sauren Lösungen entsteht gleichfalls nur die Diazoverbindung.

Das technisch dargestellte Product bildet gewöhnlich harte, zusammengesmolzene Massen. Es soll nicht nach α -Naphtylamin riechen, annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich möglichst vollständig in verdünnter Salzsäure lösen. Als Verunreinigungen kommen Naphtol und Dinaphtylamin vor, welche sich beide durch die Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure verrathen. Das β -Naphtylamin wird hie und da zur Darstellung rother Azofarbstoffe angewendet.

Das β -Naphtylamin, welches früher nur auf grossen Umwegen aus dem Bromnitro-acetnaphtalid zu erhalten war, wird jetzt technisch durch Erhitzen von β -Naphtol mit Ammoniak, oder von Naphtolnatrium mit Salmiak auf über 200° dargestellt.

19. Naphtylphenylamin [C₁₀ H₇ NH C₆ H₅].

Die α -Verbindung, welche durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit α -Naphtylamin entsteht, finden gegenwärtig zur Darstellung des Victoria-blau Verwendung.

Die reine Verbindung schmilzt bei 62° und siedet bei 335° unter einem Druck von 226 mm. Sie ist eine sehr schwache Base.

Das Handelsproduct bildet meist schwach bräunlich gefärbte Kuchen. Ueber seine Brauchbarkeit entscheidet der Schmelzpunkt und das äussere Ansehen.

20. Phenylendiamin $[C_6H_4(NH_2)_2]$.

I. Metaphenylendiamin.

Diese Base schmilzt bei 63° , siedet bei 287° und ist in Wasser leicht löslich. Das m-Phenylendiamin wird durch Reduction des Dinitrobenzols dargestellt, kommt aber meistens direct in Lösung zur Verwendung. Hie und da kommt das zweisäurige Chlorhydrat in den Handel, lässt aber meistens mit Bezug auf Reinheit viel zu wünschen übrig. Dasselbe soll nicht zu dunkel gefärbt und seine wässrige Lösung möglichst klar sein. Metaphenylendiamin findet zur Darstellung des „Bismarkbraun“ und des „Chrysoïdin“ Verwendung.

Das zu demselben Zweck benutzte m-Toluyldiamin (aus Binitro-toluol dargestellt) wird ebenfalls meistens als wässrige Lösung direct weiter verarbeitet.

II. Paraphenylendiamin.

Schmelzpunkt 147° , Siedepunkt 267° , wird durch Reduction des Paratranilins, sowie des Amidoazobenzols dargestellt. Das Paraphenylendiamin findet gegenwärtig zur Darstellung wasserlöslicher Induline Verwendung und kommt als freie Base in den Handel. Es bildet meistens dunkelbraune bis schwarze Krystallkuchen. Wenn das Product auch oberflächlich stets gefärbt ist, so kann man doch verlangen, dass die Stücke auf frischem Bruch eine möglichst helle Färbung zeigen, sich vollständig in heisser verdünnter Salzsäure lösen und der Körper annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeige.

21. Benzidin $[C_{12}H_8(NH_2)_2]$ und o-Tolidin $[C_{14}H_{12}(NH_2)_2]$.

Diese Paradiamidoderivate des Diphenyls und o-Ditolyls finden gegenwärtig zur Darstellung baumwollfärbender Azofarbstoffe eine ausgedehnte Verwendung.

Das Benzidin bildet im freien Zustande farblose, bei 122° schmelzende Blättchen, das Tolidin schmilzt bei 128° .

Beide bilden schwer lösliche schwefelsaure Salze, welche meistens in Form einer Paste das Handelsproduct darstellen. Für die quantitative Bestimmung des Reingehalts dieser Producte ist die Titration mit Natriumnitritlösung maassgebend (siehe den Artikel: Natriumnitrit).

Die Titration muss in ziemlich stark saurer Lösung vorgenommen, und nach dem Zusatz von Nitritlösung darf die Tüpfelprobe nicht zu

schnell vorgenommen werden, da die Umwandlung der festen Sulfate in den Diazokörper nicht besonders rasch vor sich geht. Ausserdem ist das Aussehen der Sulfate und der daraus abgeschiedenen Basen zu berücksichtigen.

Für die Beurtheilung der ebenfalls in den Handel kommenden Basen ist das Aussehen, der Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, sowie ein etwaiger Aschengehalt zu berücksichtigen.

Benzidin und Tolidin werden durch Reduction von Nitrobenzol beziehungsweise Orthonitrotoluol mit Zinkstaub und Alkalilauge, Lösen der entstandenen Hydrazoverbindung in Salzsäure und Fällen der Sulfate mit Schwefelsäure dargestellt.

22. Nitranilin ($C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$).

Die Meta- und die Paraverbindung kommen gegenwärtig in den Handel und finden zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung.

I. m-Nitranilin entsteht durch partielle Reduction des Binitrobenzols. Gelbe, flache, bei 114° schmelzende Nadeln, siedet bei 285° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

II. p-Nitranilin. Gelbe Prismen mit violettem Flächenschimmer. Schmelzpunkt 147° . Das p-Nitranilin entsteht durch Nitriren des Acetanilids und Abspaltung der Acetylgruppe durch Säuren oder Alkalien.

Beim Eintragen von Anilinnitrat in kalte concentrirte Schwefelsäure entstehen ungefähr gleiche Mengen der Meta- und Paraverbindung.

Beide Nitraniline lösen sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwierig in kaltem. In Säuren sind sie leicht löslich.

Der Reingehalt der Handelsproducte lässt sich leicht mittelst der Nitrittitrimethode (siehe: Natriumnitrit) bestimmen, doch sind hierbei für jedes Molekül der Base mindestens 4 Aequivalente Salzsäure oder Schwefelsäure zuzusetzen.

23. Phenol (Carbolsäure) [$C_6H_5 \cdot HO$].

Ganz reines Phenol bildet eine farblose, bei 42° schmelzende Krystallmasse. Ganz geringe Verunreinigungen, z. B. eine Spur Wasser, drücken den Schmelzpunkt des Körpers bedeutend herunter. Das Phenol hat einen eigenthümlich scharfen Geruch, siedet bei $181,5^\circ$, hat ein spezifisches Gewicht von 1,066 und löst sich in etwa 15 Theilen Wasser. Phenol vermag ebenfalls Wasser aufzunehmen und verliert dadurch schliesslich die Eigenschaft zu krystallisiren. Wässrige Phenollösungen färben sich mit Eisenchlorid violett und geben mit Bromwasser einen gelblich-weissen Niederschlag von Tribromphenol. Durch Salpetersäure wird das Phenol je nach dem Grade der Concentration in Mono-, Di- oder Trinitrophenol übergeführt.

Mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, bildet es einen rothen Farbstoff (Rosolsäure).

Das Phenol dient in der Farbentechnik zur Herstellung der Pikrinsäure, der Rosolsäure, der Anisol- und einiger anderen Azofarbstoffe.

In der Technik kommt gewöhnlich die sogenannte „weisse krystallisirte Carbolsäure“ zur Verwendung. Dieselbe schmilzt etwa gegen 30° und siedet zwischen 183 und 186° . (Siehe auch S. 8.)

24. Kressol (Kressylalkohol) $[C_7 H_7 . HO]$.

Es existiren drei isomere Kressole:

I. Orthokressol. Farblose, bei $31-31,5^{\circ}$ schmelzende Krystallmasse. Siedepunkt 185° . Bildet bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure.

II. Metakressol. Farblose, bei 201° siedende Flüssigkeit. Geht in der Kalischmelze in Metaoxybenzoësäure über.

III. Parakressol. Farblose Prismen vom Schmelzpunkt 36° ; Siedepunkt 199° . In Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Schmelzendes Kali verwandelt es in Paraoxybenzoësäure.

Das aus dem Steinkohlentheer gewonnene Kressol ist hauptsächlich ein Gemenge von Ortho- und Parakressol und enthält meistens noch höhere Homologen. Es findet in der Farbentechnik nur wenig Verwendung, da das früher daraus dargestellte Binitrokressol kaum noch in den Handel kommt.

Das Kressol ist ein wenig verwerthbares Nebenproduct bei der Darstellung des Phenols aus der rohen Carbolsäure und wird von diesem durch fractionirte Destillation getrennt.

25. Naphtol $[C_{10} H_7 . HO]$.

Die bekannten Modificationen des Naphtols α und β finden beide eine ausgedehnte technische Verwendung. Namentlich ist das β -Naphtol durch die Entdeckung der Azofarbstoffe zu einem ausserordentlich wichtigen Material für die Farbenindustrie geworden.

I. α -Naphtol. Bildet farblose, bei 94° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas leichter, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Sein Verhalten gegen Alkalien ist das eines Phenols. Kaustische Alkalien lösen es leicht und bilden damit krystallinische Phenolate, aus denen das Naphtol jedoch schon durch Kohlensäure oder Salmiak gefällt wird.

Das α -Naphtol lässt sich bei $278-280^{\circ}$ unter geringer Zersetzung destilliren. Das technische Product stellt geschmolzene krystallinische Massen dar. Sein Schmelzpunkt ist gewöhnlich etwas niedriger als oben angegeben.

Für seine Untersuchung gilt im Allgemeinen das unten beim β -Naphtol Gesagte, doch steht das gegenwärtig in den Handel kommende Product

dem letzteren an Reinheit gewöhnlich etwas nach. Namentlich ist dasselbe niemals frei von β -Naphtol.

Es dient augenblicklich nur noch selten zur Darstellung von Azofarbstoffen und findet hauptsächlich für die Herstellung des Binitronaphtols und dessen Sulfosäuren Verwendung.

II. β -Naphtol. Bildet im reinen Zustande farblose, bei 128° schmelzende Blättchen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 285 — 290° und sublimirt schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Aether. Gegen Alkalien verhält es sich dem α -Naphtol analog.

Das β -Naphtol ist gegenwärtig in grosser Reinheit im Handel. Das technische Product bildet meistens fast farblose, geschmolzene Massen von blättrig-krystallinischer Textur.

Vor Allem ist bei seiner Untersuchung auf den Schmelzpunkt, sowie auf das äussere Ansehen Rücksicht zu nehmen. Es soll möglichst farblos sein und sich an der Luft nicht bräunen. Ausserdem soll es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in verdünnter Alkalilauge zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen.

Auch ist auf einen Wassergehalt Rücksicht zu nehmen, der sich am leichtesten durch beginnende Destillation einer grösseren Menge quantitativ feststellen lässt. Das β -Naphtol wird jetzt in grossartigem Maassstabe für die Herstellung rother und orangegelber Azofarbstoffe verwandt.

Beide Naphtole werden durch Schmelzen ihrer correspondirenden Naphtalinsulfosäuren mit Natronhydrat dargestellt. Letztere Sulfosäuren entstehen durch Behandlung des Naphtalins mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar entsteht je nach der eingehaltenen Temperatur die eine oder andere derselben. So entsteht bei einer Temperatur von wenig über 100° fast nur die dem α -Naphtol entsprechende Säure. Diese geht bei einer Temperatur von 160 bis 200° ziemlich vollständig in die dem β -Naphtol entsprechende Monosulfosäure über.

Die beiden Naphtole bilden eine Reihe von Sulfosäuren, von denen einige zum Zwecke der Farbstofffabrikation dargestellt werden, aber wohl niemals in den Handel kommen.

Das α -Naphtol bildet hauptsächlich zwei Monosulfosäuren, welche bei seiner Behandlung mit Schwefelsäure neben einander entstehen. Die eine von Schäffer dargestellte ist für die Erzeugung von Azofarbstoffen wenig geeignet, weil die Nüance der letzteren meist bräunlich ist. Die zweite von Witt dargestellte geht bei der Behandlung mit Schwefelsäure leicht in die vorige über. Man erhält sie am leichtesten durch Kochen der α -Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser. Sie erzeugt mit Diazokörpern schön rothe Farbstoffe. Die α -Naphtoldisulfosäure ist wenig bekannt und combinirt sich nur schwierig mit Diazoverbindungen.

Das β -Naphthol bildet bei der Behandlung mit Schwefelsäure zwei isomere Monosulfosäuren, von denen sich die eine (α -Säure oder Croceinsäure) ebenfalls leicht in die andere (Schäffer'sche oder β -Säure) umlagert. Erstere erzeugt viel schöner und lebhafter gefärbte, dabei leichter lösliche Azofarbstoffe als die zweite.

Bei energischerer Behandlung des β -Naphthols entstehen zwei Disulfosäuren, von denen die eine, welche gelblichere Farbstoffe erzeugt, als G-Säure, die zweite, deren Farbstoffe röther sind, als R-Säure bezeichnet wird. Ausserdem ist eine Trisulfosäure des β -Naphthols dargestellt worden.

Diese Sulfosäuren sind als chemische Individuen bis jetzt noch wenig bekannt, und ihre Hauptkennungsmerkmale sind die Nüancen und die Reactionen ihrer Azofarbstoffe. Ein zu ihrer Trennung vielfach benutztes Mittel ist die verschiedene Löslichkeit ihrer Natronsalze in Weingeist, und es lassen sich in dieser Hinsicht zwei Gruppen aufstellen.

I.	II.
Na-Salz in Weingeist löslich.	Na-Salz in Weingeist unlöslich.
1. Witt's α -Naphtholmonosulfosäure.	1. Schäffer's α -Naphtholmonosulfosäure.
2. β -Naphthol- β -Sulfosäure (Croceinsäure).	2. - β -
3. β -Naphthol-G-Disulfosäure.	3. β -Naphthol-R-Disulfosäure.

26. Resorcin [$C_6H_4(OH)_2$].

Das reine Resorcin bildet farblose durchsichtige rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 110° . Es destillirt unter partieller Zersetzung bei 271° , löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwierig in heissem Benzol. Seine wässrige Lösung besitzt einen süsslichen Geschmack und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis gegen 200° , so löst sich die Schmelze in schwacher Alkalilauge oder Ammoniak mit prachtvoll grüner Fluorescenz (Fluorescein).

Das Resorcin des Handels ist gegenwärtig ziemlich rein. Bildet dasselbe eine wenig gefärbte, trockne Krystallmasse, welche sich an der Luft nicht bräunt, so ist dieses die beste Garantie für seine Reinheit. Es soll ausserdem den richtigen Schmelzpunkt zeigen, sich in Wasser klar mit nur geringer Färbung lösen und nicht, oder doch nur schwach, nach Phenol riechen. Ein Wassergehalt ist durch Trocknen einer zerriebenen Probe über Schwefelsäure festzustellen. Es dient in der Farbentechnik hauptsächlich zur Darstellung der Eosinfarbstoffe, hin und wieder auch von Azofarbstoffen.

Das Resorcin entsteht durch Schmelzen der verschiedenen Benzoldisulfosäuren mit Natronhydrat. Es wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt.

27. Sulfanilsäure (Amidobenzolsulfosäure) $[C_6H_7NSO_3]$.

Die Sulfanilsäure bildet das Zwischenproduct bei der Darstellung verschiedener Azofarbstoffe, so namentlich des Naphtolorange und Diphenylaminorange.

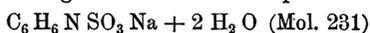
Sie bildet im reinen Zustande farblose, wasserhaltige Krystalle, welche über 100° verwittern und wasserfrei werden. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem verhältnissmässig leicht löslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Chinon.

Da die Sulfanilsäure eine ziemlich starke Säure ist, so lässt sich ihr Gehalt alkalimetrisch bestimmen. Dabei ist die häufig vorkommende Verunreinigung mit freier Schwefelsäure zu berücksichtigen. Man kann diese für die Titration dadurch unschädlich machen, dass man die abgewogene Substanz mit Chlorbariumlösung befeuchtet und auf dem Wasserbade die in Freiheit gesetzte Salzsäure verjagt. Man löst alsdann in einem gemessenen Volumen von überschüssiger Normallauge auf und titirt mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurück. 1 ccm verbrauchter Normallauge entspricht 0,173 g Sulfanilsäure.

Zuverlässiger ist es, die Sulfanilsäure durch Natriumnitrit (siehe: Natriumnitrit) zu titiren.

Dabei ist ein etwaiger Gehalt an Anilin zu berücksichtigen und vorher, nach dem Uebersättigen mit Alkali, durch Wasserdampf abzutreiben. Die Sulfanilsäure kommt gegenwärtig in Form ihres schön krystallisirbaren Natriumsalzes in den Handel.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel:



und es eignet sich dasselbe namentlich zur Stellung des Titors der für die maassanalytischen Bestimmungen benutzten Nitritlösung.

Die Sulfanilsäure wird durch Erhitzen des Anilins mit der berechneten Schwefelsäuremenge auf 180° erhalten.

Die isomere Metaamidobenzolsulfosäure wird durch Reduction der Nitrobenzolsulfosäure dargestellt und findet ebenfalls technische Verwendung. Sie unterscheidet sich von der oben beschriebenen Parasäure durch grössere Löslichkeit. Brom wandelt sie in Tribromanilinsulfosäure um.

Der Gehalt des Rohproductes wird ebenfalls am besten durch die Nitrittitration festgestellt.

28. Naphthionsäure $[HSO_3C_{10}H_6NH_2]$.

Die Sulfosäure des α -Naphtylamins findet ebenfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen starke Verwendung. Man stellt meistens das schön krystallisirte Natriumsalz dar. Da die Säure in Wasser fast unlöslich ist,

kann man durch Ausfällen mit Salzsäure und Wägen des ausgewaschenen Niederschlags den Gehalt des rohen Natriumsalzes ziemlich genau bestimmen.

Sicherer ist aber auch hier die Titration mit Natriumnitrit, welche eventuell auch mit der ausgefällten Naphthionsäure vorgenommen werden kann und der Wägung vorzuziehen ist.

Unverändertes Naphthylamin verräth sich durch die Trübung, sowie durch den Geruch der alkalischen Lösung, sicherer beim Ausschütteln des letzteren mit Aether.

Man stellt die Naphthionsäure durch Erhitzen des α -Naphthylamins mit Schwefelsäure dar.

Das Natriumsalz der Naphthionsäure enthält 4 Moleküle Krystallwasser entsprechend der Formel: $C_{10}H_8NSO_3Na + 4H_2O$.

29. Benzylchlorid [C_7H_7Cl].

Das Benzylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Da das Chloratom des Benzylchlorids sich an dem Kohlenstoff der Methylgruppe befindet, so nähert sich dieses in seinem Charakter den Alkylchlorüren der Fettreihe und vermag sein Chlor leicht gegen andere Atomgruppen auszutauschen. Auf diesem Verhalten beruht seine Anwendung für die Darstellung von Benzylderivaten, vor Allem der benzylierten Methylvioletten.

Die Beschaffenheit des technischen Benzylchlorids hat sich in den letzten Jahren erheblich gebessert. Man verlangt von demselben, dass es farblos ist, ein spezifisches Gewicht von 1,106—1,110 besitzt und zwischen 174 und 179° zu etwa 96 Proc. überdestillirt. Salzsäuredämpfe dürfen dabei nicht auftreten.

Das Benzylchlorid wird durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol dargestellt. Man leitet das gasförmige Chlor gewöhnlich so lange ein, bis das Product die durch die Theorie bedingte Gewichtszunahme erlitten hat.

30. Benzalchlorid (Benzylchlorid) [$C_7H_6Cl_2$].

Das reine Benzalchlorid bildet eine farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Technisches Benzalchlorid, welches zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure und Zimmtsäure dient, lässt bis jetzt an Reinheit sehr viel zu wünschen übrig. Man kann sich begnügen, wenn dasselbe annähernd den obigen Siedepunkt und einen seiner Formel nahe kommenden Chlorgehalt zeigt.

Es wird analog dem Benzylchlorid durch weitergehende Chlorirung des Toluols dargestellt.

31. Benzotrichlorid (Phenylchloroform) $[C_7 H_5 Cl_3]$.

Im reinen Zustande eine farblose, bei $213-214^\circ$ siedende Flüssigkeit. Das Benzotrichlorid hat vorübergehend eine Rolle in der Farbenchemie gespielt, weil es das erste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Malachitgrüns bildete. Es ist dieses Verfahren aber augenblicklich ganz durch den Bittermandelölprocess verdrängt worden, namentlich wohl, weil die Darstellung eines reinen Benzotrichlorids technisch nicht leicht ausführbar ist.

Von den technischen Producten gilt dasselbe, was vom Benzyl- und Benzalchlorid gesagt wurde. Hauptsächlich ist dasselbe nicht frei von im Benzolkern chlorirten Producten zu erhalten.

Die Darstellung des Benzotrichlorids ist der des Benzyl- und Benzalchlorids analog. Die Chlorirung wird hier noch länger fortgesetzt, als bei letzterem, und das Product schliesslich im Vacuum rectificirt.

32. Benzaldehyd (Bittermandelöl) $[C_6 H_5 COH]$.

Der Benzaldehyd bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0504 spec. Gewicht und einem Siedepunkt von 180° , welche sich nicht mit Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischt. Er zeigt den allgemeinen Charakter der Aldehyde: An der Luft oxydirt er sich ziemlich schnell zur Benzoësäure, mit saurem schwefligsauren Natron verbindet er sich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Verbindung. Durch Wasserstoff im status nascens wird er in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge liefert er Benzylalkohol und Benzoësäure.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig in grossem Maassstabe für die Herstellung von grünen Farbstoffen fabricirt und kommt in ziemlicher Reinheit in den Handel. Für seine Untersuchung bietet die Bestimmung des Siedepunktes und specifischen Gewichts einen Anhalt, dieselben sind jedoch dafür keineswegs ausreichend. Vor Allem werden diese Kriterien durch die stets sich bildende Benzoësäure beeinflusst. Um die Bildung derselben bei der Destillation zu verhindern, sollte man diese stets in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff vornehmen.

Die Anforderungen an technischen Benzaldehyd sind in letzter Zeit stark gestiegen. Derselbe soll farblos sein, ein specifisches Gewicht von 1,052—1,055 besitzen und zwischen 176 und 180° im Wasserstoffstrom vollständig überdestilliren.

Mit concentrirter Schwefelsäure muss er sich klar und ohne starke Bräunung mischen und in einer Lösung von Ammoniumbisulfid ohne Hinterlassung von Oeltröpfchen löslich sein.

Der Benzaldehyd wird gegenwärtig durch Behandlung von Benzalchlorid mit kohlen-saurem Kalk oder Natron und Wasser dargestellt.

33. Benzoësäure [C_6H_5COOH].

Die Benzoësäure bildet im reinen Zustande farblose, dünne Nadeln und Blättchen von schwachem eigenthümlichen Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250° , sublimirt jedoch schon unterhalb der Temperatur des Wasserbades. Sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer neutralen Eisenchloridlösung fallen dieselben Eisenbenzoat in Form eines röthlichen Niederschlages.

Die Benzoësäure findet in der Farbenindustrie für die Darstellung des Anilinblaus in grossem Maassstabe Verwendung. Die früher dazu ausschliesslich verwendete Harnbenzoësäure ist jetzt wohl allgemein durch die bei der Benzaldehyddarstellung in grossem Maassstabe abfallende künstliche Benzoësäure verdrängt worden.

Die Benzoësäure des Handels soll farblos und ohne Rückstand flüchtig sein, den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich klar in verdünntem Ammoniak lösen.

Ein chlorhaltiges Product ist unbedingt zu verwerfen.

Da die Benzoësäure deutlich auf Lackmus reagirt, so lässt sie sich acidimetrisch mit Normalnatronlauge titriren. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit empfiehlt es sich dabei, sie zuerst in einem Ueberschusse der Lauge zu lösen und dann mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure zurückzutitriren.

Da in der käuflichen Benzoësäure manchmal Verunreinigungen vorkommen, welche sich der analytischen Untersuchung entziehen, auf den Blaubildungsprocess aber häufig störend wirken, so ist schliesslich ein diesbezüglicher Versuch über ihre Brauchbarkeit entscheidend.

34. Salicylsäure ($C_6H_4.OH.COOH$).

Die Orthooxybenzoësäure oder Salicylsäure findet gegenwärtig ziemlich starke Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe.

Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, bei 156° schmelzende Nadeln.

Sie löst sich wenig in kaltem (etwa 1 : 500 bei 15°) Wasser, leichter in siedendem Wasser (ca. 1 : 13). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die zu medicinischen Zwecken benutzte Salicylsäure ist nahezu chemisch rein.

Für die Farbenindustrie kommt meistens eine weniger reine Säure in den Handel. Dieselbe soll möglichst weiss sein und nicht stark nach Phenol riechen.

Da die Salicylsäure sich bei der alkalimetrischen Titration wie eine einbasische Säure verhält (die zweibasischen Salze reagiren alkalisch), so

kann ihr Gehalt durch diese bestimmt werden. Auf einen Aschengehalt ist ebenfalls Rücksicht zu nehmen.

Die Salicylsäure wird nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium dargestellt.

35. Gallussäure $[C_6 H_2 (OH)_3 COOH]$.

Die Gallussäure, obwohl kein Product des Steinkohlentheers, ist als Trioxybenzoëssäure aufzufassen, kann daher am besten hier abgehandelt werden. Sie findet gegenwärtig vielfache Verwendung in der Farbenindustrie, so zur Darstellung des Gallocyanins, Galloflavins und des Anthragallols.

Sie bildet im reinen Zustande farblose Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei etwa 220°. Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Da sich ihre alkalische Lösung an der Luft schnell braun färbt, kann ihr Gehalt nicht alkalimetrisch bestimmt werden. Für ihre Beschaffenheit ist daher äusseres Ansehen, ein etwaiger Aschengehalt etc. maassgebend.

Die Gallussäure wird aus Tannin und verschiedenen andern Gerbsäuren durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch eine eigenthümliche Gährung dargestellt.

Das Tannin (Galläpfelgerbsäure), ein Anhydrid der Gallussäure, findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, namentlich als Beize für die basischen Farbstoffe. Von den vielen zu seiner Untersuchung vorgeschlagenen Methoden ist hier nur eine ausschlaggebend, nämlich Probefärben und Probedrucken mit der zu untersuchenden Waare im Vergleich mit Producten von bekannter Qualität.

Das Tannin bildet ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Es soll sich in Wasser ziemlich leicht zu einer wenig gefärbten Lösung auflösen.

36. Phtalsäure $[C_6 H_4(COHO)_2]$ und Phtalsäureanhydrid $[C_6 H_4 \cdot C_2 O_3]$.

Die Phtalsäure bildet im reinen Zustande farblose Blättchen oder dicke Prismen, welche bei 213° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen auf ca. 130° zerfällt sie allmählich in Phtalsäureanhydrid und Wasser¹⁾. Das Anhydrid bildet lange farblose Nadeln, von schwachem eigenthümlichen Geruch. Es schmilzt bei 128° und siedet bei 277°, sublimirt jedoch schon

¹⁾ In der Literatur findet sich meist die irrthümliche Angabe, dass die Anhydridbildung erst über 200° vor sich gehe. Richtige Angaben finden sich in: Kolbe, org. Chem.

unterhalb ihres Schmelzpunktes. In heissem Wasser löst es sich unter Uebergang in das Säurehydrat.

In der Technik versteht man unter „Phtalsäure“ stets das Phtalsäureanhydrid, welches im sublimierten Zustande in den Handel kommt und für die Darstellung der Phtaleine (Eosine, Galleine etc.) eine wichtige Rolle spielt. Bildet das käufliche Phtalsäureanhydrid farblose Nadeln, die den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich ohne Rückstand verflüchtigen, so kann man dasselbe als genügend rein betrachten.

Die Phtalsäure wird durch Oxydation von Chlorderivaten des Naphthalins, namentlich von Naphtalintetrachlorid mit Salpetersäure oder chromsaurem Kali, dargestellt. Aus der rohen Phtalsäure wird durch Sublimation das Phtalsäureanhydrid gewonnen.

Aus gechlorten Naphtalinchloriden werden Di- und Tetrachlorphtalsäure gewonnen, welche ebenfalls zur Darstellung von Eosinfarbstoffen dienen.

37. Anthrachinon [C₁₄ H₈ O₂].

Das reine Anthrachinon bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 273°. Es sublimiert bei wenig höherer Temperatur und siedet über 360°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol, ziemlich leicht in heissem Eisessig. Es löst sich ferner unverändert in heisser Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, sowie in conc. Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit Zinkstaub, sowie mit conc. Jodwasserstoffsäure wird es in Anthracen verwandelt. Erhitzt man Anthrachinon mit alkoholischer Alkalilauge und Zinkstaub oder Natriumamalgam, so färbt sich die Lösung rothviolett, wird jedoch an der Luft schnell wieder farblos. Wendet man völlig absoluten Alkohol an, so ist die entstehende Färbung grün, die geringste Spur Wasser ändert sie jedoch in Violett um.

Das Anthrachinon ist das erste Zwischenproduct für die Ueberführung des Anthracens in Alizarin. Es kommt fast niemals in den Handel, sondern wird in den Alizarinfabriken selbst dargestellt. Gegenwärtig verwendet man allgemein sublimirtes Anthrachinon, dessen Gehalt meistens zwischen 96 und 99 Proc. des reinen Körpers schwankt.

Zur Untersuchung des Anthrachinons auf seinen Reingehalt kann man dasselbe dem Luck'schen Verfahren der Anthracenbestimmung unterwerfen. Dabei werden die Verunreinigungen durch weitere Oxydation zerstört, respective in alkalilösliche Verbindungen übergeführt. Fernere Anhalte geben: der Schmelzpunkt, das äussere Ansehen, sowie die vollständige Flüchtigkeit.

Das Anthrachinon wird durch Behandlung des Anthracens mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Das Rohproduct wird durch Lösen in warmer Schwefelsäure, Fällern mit Wasser und schliessliche Sublimation mit Wasserdampf gereinigt.

B. Sonstige Rohproducte.

1. Methylalkohol (Holzgeist) $[\text{CH}_3 \cdot \text{HO}]$.

Der Methylalkohol bildet im reinen Zustande eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholischem Geruch und brennendem Geschmack, welche mit Wasser, Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar ist. Der Siedepunkt liegt bei 66—67°. Das specifische Gewicht ist 0,798 bei 0°. Mit Chlorcalcium, sowie mit wasserfreiem Baryt bildet er krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers zu spielen scheint.

Der Methylalkohol dient in der Farbenindustrie zur Darstellung des Dimethylanilins, sowie des zu verschiedenen Zwecken verwandten Chlor- und Jodmethyls. Da es namentlich für den ersteren Zweck auf grosse Reinheit desselben ankommt, so ist seine Untersuchung von der grössten Wichtigkeit. Für dieselbe bieten der Siedepunkt und das specifische Gewicht einigen Anhalt, doch genügen diese Kriterien durchaus nicht da, namentlich das Aceton, eine gewöhnliche Verunreinigung des rohen Holzgeistes, demselben in diesen Eigenschaften sehr nahe kommt.

Für das specifische Gewicht von Gemischen des reinen Methylalkohols mit Wasser giebt H. Deville die folgende Tabelle.

Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol- procente	Spec. Gewicht bei + 9°	Methylalkohol- procente
0,9857	5	0,9072	60
0,9751	10	0,8873	70
0,9709	20	0,8619	80
0,9576	30	0,8371	90
0,9429	40	0,8070	100
0,9232	50		

Das von Deville angegebene specifische Gewicht des reinen Methylalkohols, 0,8070 bei 9°, weicht übrigens von der sonst angegebenen Zahl 0,798 bei 0° ziemlich stark ab.

Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols hat vor einigen Jahren Krell eine sehr brauchbare Methode angegeben. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass derselbe bei Einwirkung von Phosphorbijodid quantitativ in Jodmethyl übergeführt wird, während seine Verunreinigungen nicht in dieser Hinsicht reagiren. Krell beschreibt seine Methode folgendermaassen¹⁾:

¹⁾ Ber. VI, 1310.

In ein Glaskölbchen von ca. 100 ccm Inhalt giebt man 30 g Phosphorjodid (PJ_2) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Stopfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient mit guter Kühlung als Rückflusskühler und später als Abflusskühler. Die andere Bohrung enthält ein kleines Tropfgefäss von etwa 5 ccm Inhalt. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols von der Temperatur 15° und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphorjodid fließen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang in kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Kühler einige Neigung, genügend um das Destillat ausfließen zu lassen und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden. Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Röhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 ccm und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 ccm mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohr durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise Wasser zum Ausspülen zusetzen. 5 ccm reiner Methylalkohol geben nach Krell 7,19 ccm Jodmethyl von 15° . Es lässt sich daher mit Berücksichtigung des specifischen Gewichts des Holzgeistes leicht dessen Procentgehalt aus der gefundenen Jodmethylenmenge berechnen.

Krämer und Gordsky¹⁾ haben diese Methode zu verbessern gesucht. Nach ihren Erfahrungen soll man genauere Resultate erhalten, wenn man statt 30 g Phosphorjodid nur 15 g anwendet, und nach dem Eintropfen des Holzgeistes noch 5 ccm einer Lösung von 1 Th. Jod in 1 Th. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. hinzufügt. Es wurden alsdann für 5 ccm reinen Methylalkohols 7,2 ccm Jodmethyl erhalten. Die Krell'sche Methode verlangt zur Erzielung genauer Resultate ein sehr exactes Arbeiten, es kann sonst leicht vorkommen, dass man einige Zehntelcubikcentimeter des so flüchtigen Jodmethylen verliert.

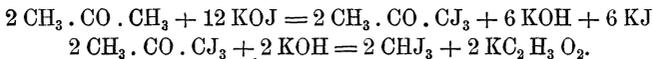
Da gegenwärtig ausserordentlich reiner und hochprocentiger Holzgeist in den Handel kommt, pflegt man mehr Werth auf die qualitative und quantitative Bestimmung der Verunreinigungen zu legen, als auf die Bestimmung des Methylalkohols selbst, welche immer Fehler von einigen Procenten zulässt. Namentlich ist die Bestimmung des Acetons, für

¹⁾ Ber. VII, 1492.

welche Krämer eine sehr gute Methode giebt, von Wichtigkeit¹⁾. Diese Methode beruht auf der Thatsache, dass das Aceton durch Jod bei Gegenwart von Alkalien glatt in Jodoform verwandelt wird, während weder der Methylalkohol noch die übrigen im Holzgeist enthaltenden Körper zur Bildung desselben Veranlassung geben.

Zur Ausführung des Verfahrens ist folgendes erforderlich: Einige graduirte Pipetten, ein Messcylinder mit Stopfen von 50 ccm Inhalt, ein tarirtes Uhrglas, Doppelnormalnatronlauge, Doppelnormaljodlösung und alkoholfreier Aether. Man bringt in den Mischcylinder 10 ccm der Natronlauge, hierzu 1 ccm des Holzgeistes und nach gutem Umschütteln 5 ccm Jodlösung. Nach einigem Stehen fügt man 10 ccm Aether hinzu und schüttelt auf's Neue. Man liest das Volumen der sich trennenden Aetherschicht ab, nimmt einen aliquoten Theil, etwa 5 ccm, mit der Pipette heraus und lässt auf dem Uhrglas verdunsten, wobei das Jodoform in schön gelben Krystallen hinterbleibt. Man stellt das Uhrglas alsdann kurze Zeit über Schwefelsäure und wägt. 1 Mol. Aceton $C_3H_6O = 58$ giebt 1 Mol. Jodoform = 394. Bei Berücksichtigung des specifischen Gewichts des fraglichen Holzgeistes lässt sich daraus der Acetongehalt durch einfache Rechnung finden.

J. Messinger schlägt für die Bestimmung des Acetons im Holzgeist ein Titrirverfahren (Ber. d. Chem. Ges. 21, 3366) vor, welches auf folgenden Umsetzungen des Acetons mit Jod in alkalischer Lösung beruht:



Das überschüssige Jod ist als unterjodigsames Kalium und Jodkalium in Lösung:



Hiernach sind 3 Mol. Jod für 1 Mol. Aceton erforderlich. Säuert man nach erfolgter Zersetzung des Acetons an, so wird das überschüssige Jod frei und kann mittelst Natriumthiosulfat titrirt werden.



Zur Ausführung der Analyse sind erforderlich: $\frac{n}{5}$ -Jodlösung, $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, Salzsäure vom spec. Gewicht 1,025, Kalilauge (56 g KOH pro 1 l Wasser). Da käufliches Aetzkali fast stets nitrihaltig ist, so werden vor Beginn der Analyse 20 ccm der Kalilauge mit 1—2 dg Jodkalium versetzt, worauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure das frei gewordene Jod mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat- und Stärkelösung titrirt wird. Die verbrauchte Menge wird von der bei der Analyse angewandten Anzahl ccm Thiosulfat in Abzug gebracht.

¹⁾ Ber. XIII, 1002.

Zur Ausführung der Analyse bringt man 20 ccm oder, bei Methylalkohol von höherem Acetongehalte, 30 ccm Kalilauge und 1—2 ccm des Methylalkohols (bei reiner Handelswaare auch 10—15 ccm) in eine 250 ccm-Flasche mit gut eingeriebenem Stöpsel und schüttelt gut. Sodann lässt man aus der Bürette 20—30 ccm Jod hinzutropfen, schüttelt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute, bis die Lösung klar erscheint, säuert mit so viel ccm Salzsäure (1,025) an, als man Kalilauge gebrauchte, giebt $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titirt mit Jodlösung zurück. Ist m die gefundene Menge Jod, y die entsprechende Menge Aceton in g, so hat man $y = m \cdot \frac{58}{762} = m \cdot 0,07612$. Wurden n ccm Methylalkohol angewandt, so enthalten 100 ccm desselben $\frac{m}{n} \cdot 7,612$ g Aceton. Da gewöhnlich $n = 1$ ist, so ist das Gewicht Aceton in 100 ccm Methylalkohol $= m \cdot 7,612$ g.

Nach den vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen liefert die Methode recht gute Resultate.

Es wird, wie schon bemerkt, gegenwärtig meist nur ganz hochgrädiger Holzgeist verwandt, bei dem die Garantie der Reinheit an und für sich grösser ist. Eine Anzahl von Holzgeistproducenten haben sich über die Prüfungsmethode des Methylalkohols geeinigt und garantiren folgende Eigenschaften ihrer Producte:

1. Volumprocente nach Tralles' Aräometer nicht unter 99° (0,7995 spec. Gew.).
2. Acetongehalt nach der Krämer'schen Methode höchstens 0,7 Proc.
3. Es sollen mindestens 95 Proc. des Methylalkohols innerhalb eines Grades des hunderttheiligen Thermometers überdestilliren.
4. Darf der Alkohol, mit der doppelten Menge 66proc. Schwefelsäure versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.
5. 5 ccm des Alkohols dürfen 1 ccm einer Lösung von 1 g übermangansaurem Kali im Liter nicht sofort entfärben.
6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturiren des Spiritus bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist¹⁾, noch gelb bleiben.
7. Der Methylalkohol muss, mit einer beliebigen Menge conc. Natronlauge versetzt, farblos bleiben.

2. Chlormethyl [$\text{CH}_3 \text{Cl}$].

Das Chlormethyl bildet unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas, welches mit grünesäumter Flamme brennt. Es condensirt sich unter gewöhn-

¹⁾ 1 Theil Brom in 80 Theilen 50procentiger Essigsäure.

lichem Druck bei -22° oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einem Druck von etwa 5 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das Chlormethyl wird wenig von Wasser, dagegen sehr leicht von Methyl- und Aethylalkohol absorbiert. Es kommt gegenwärtig im durch Druck verflüssigten Zustande in grossen kupfernen oder eisernen Cylindern in den Handel und wird sowohl zur Methylierung von Anilin, als auch zur Ueberführung des Methylvioletts in Methylgrün verwandt. Das Handelsproduct ist gewöhnlich fast vollkommen rein. Es soll sich im offenen Gefäss rasch und vollkommen ohne Zurücklassung übelriechender Producte verflüchtigen.

Das Chlormethyl wird gegenwärtig aus dem als Nebenproduct bei der Zuckerfabrikation abfallenden Betain gewonnen. Durch Destillation der betainhaltigen Melasserückstände mit Kalk erhält man zunächst Trimethylamin, welches durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Chlorammonium und Chlormethyl verwandelt wird.

3. Jodmethyl [$\text{CH}_3 \text{J}$].

Das Jodmethyl bildet eine farblose, bei 44° siedende Flüssigkeit von 2,199 spec. Gew. bei 0° , welche sich am Licht allmählich braun färbt. Es besitzt einen angenehmen ätherischen, dem Chloroform ähnlichen Geruch. Das Jodmethyl, welches früher eins der wichtigsten Producte für die Farbenindustrie war und namentlich zur Darstellung von Jodgrün und Jodviolett diente, findet jetzt nur noch sehr beschränkte Verwendung.

Bei einer Prüfung auf seine Reinheit ist namentlich auf den Siedepunkt Rücksicht zu nehmen. Ist ein Jodmethyl auffallend farblos und färbt sich auch bei längerem Stehen am Licht nicht, so ist es gewöhnlich phosphorhaltig. Noch sicherer kann man auf einen Phosphorgehalt schliessen, wenn es durch eine Spur hinzugefügten Jods nicht gelbbraun gefärbt wird. Auch finden sich öfter Spuren von Schwefelverbindungen darin, die sich durch einen unangenehm lauchartigen Geruch verrathen.

4. Bromäthyl [$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Br}$].

Bildet eine leicht bewegliche, farblose, bei $38,8^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und einem specifischen Gewicht von 1,47 $^{\circ}$. Für seine Untersuchung sind das specifische Gewicht und der Siedepunkt hauptsächlich maassgebend.

Als Verunreinigungen kommen zuweilen Bromal und Bromoform vor, welchen jedoch durch ihren höheren Siedepunkt leicht nachzuweisen sind. Schwefelverbindungen lassen sich durch den Geruch erkennen. Eine Beimengung von Aether lässt sich daraus durch Schütteln

mit conc. Schwefelsäure entfernen. Man stellt das Bromäthyl am leichtesten durch Destillation von Bromnatrium mit Alkohol und Schwefelsäure dar.

5. Jodäthyl $[C_2 H_5 J]$.

Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Siedepunkt 72° , spezifisches Gewicht 1,975 bei 0° . Das Jodäthyl wird nur noch selten angewandt, da das früher damit dargestellte Hofmann'sche Violett durch das Methylviolett verdrängt ist, und man sich zu anderen Aethylirungen vorzugsweise des billigeren Bromäthyls bedient. Für seine Untersuchung gilt das beim Jodmethyl Gesagte.

6. Essigsäure $[CH_3 \cdot CO HO]$.

Die reine Essigsäure bildet eine wasserhelle, stark saure Flüssigkeit von spezifischem Gewicht 1,0553 bei 15° . Sie siedet bei 118° . In niedriger Temperatur erstarrt sie zu bei 17° schmelzenden blättrigen Krystallen. Das spezifische Gewicht nimmt beim Verdünnen mit Wasser Anfangs zu, bis es bei 80proc. Säure mit 1,075 bei 15° sein Maximum erreicht, geht alsdann aber bei weiterem Verdünnen wieder herunter. Eine ausführlichere Tabelle für die Berechnung des Gehaltes einer wasserhaltigen Essigsäure aus dem spezifischen Gewicht gibt Roscoe. Wir geben dieselbe nachstehend in etwas gekürzter Form:

Specif. Gewicht bei 15°	Essigsäure- procente	Specif. Gewicht bei 15°	Essigsäure- procente
1,0007 . . .	1	1,0746 . . .	75
1,0067 . . .	5	1,0748 . . .	80
1,0142 . . .	10	1,0739 . . .	85
1,0214 . . .	15	1,0713 . . .	90
1,0284 . . .	20	1,0705 . . .	91
1,0350 . . .	25	1,0696 . . .	92
1,0412 . . .	30	1,0680 . . .	93
1,0470 . . .	35	1,0674 . . .	94
1,0523 . . .	40	1,0660 . . .	95
1,0571 . . .	45	1,0614 . . .	96
1,0615 . . .	50	1,0625 . . .	97
1,0653 . . .	55	1,0604 . . .	98
1,0685 . . .	60	1,0580 . . .	99
1,0712 . . .	65	1,0553 . . .	100
1,0733 . . .	70		

Da hier die spezifischen Gewichte ganz verschieden conc. Säuren, z. B. 100 und 43 Proc., 90 und 65 Proc. fast zusammenfallen und ausserdem die Differenzen sehr gering sind, so ist die Berechnung aus dem spezifischen Gewichte im Allgemeinen wenig verwendbar.

Rüdorff empfiehlt den Gehalt stärkerer Essigsäuren aus dem Erstarrungspunkte zu berechnen und giebt dafür umstehende Tabelle.

100 Theile Essigsäure sind gemischt mit	100 Theile des Ge- mischtes enthalten	Erstarrungstemperatur
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7°
0,5 -	0,497 . . . -	+ 15,65°
1,0 -	0,980 . . . -	+ 14,8°
1,5 -	1,477 . . . -	+ 14,0°
2,0 -	1,961 . . . -	+ 13,25°
3,0 -	2,912 . . . -	+ 11,95°
4,0 -	3,846 . . . -	+ 10,5°
5,0 -	4,761 . . . -	+ 9,4°
6,0 -	5,660 . . . -	+ 8,2°
7,0 -	6,542 . . . -	+ 7,1°
8,0 -	7,407 . . . -	+ 6,25°
9,0 -	8,257 . . . -	+ 5,3°
10,0 -	9,090 . . . -	+ 4,3°
11,0 -	9,910 . . . -	+ 3,6°
12,0 -	10,774 . . . -	+ 2,7°
15,0 -	13,043 . . . -	— 0,2°
18,0 -	15,324 . . . -	— 2,6°
21,0 -	17,355 . . . -	— 5,1°
24,0 -	19,354 . . . -	— 7,4°

In der Farbentechnik kommt sowohl der sogenannte Eisessig (eine Säure von 95—99 Proc.) als auch eine verdünnere Essigsäure von 35 bis 50 Proc. zur Verwendung. Für die Werthbestimmung ist das Titriren mit Normalnatronlauge stets die sicherste Methode, doch erfordert dieselbe einige Uebung, da der Uebergang der Lackmusfarbe von Roth zu Blau wenig scharf ist.

Die rohe Essigsäure enthält meist empyreumatische Bestandtheile, welche sich nach dem Verdünnen, oder noch besser nach dem Neutralisiren, durch den Geruch wahrnehmen lassen. Man pflegt an die verdünnere Säure in dieser Hinsicht keine zu hohen Anforderungen zu stellen.

Grössere Reinheit verlangt man gewöhnlich vom Eisessig. Dieser darf nach dem Neutralisiren nicht, oder doch nur wenig brenzlich riechen, und, mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat gemischt, diese nicht sofort entfärben. Schweflige Säure, welche in demselben bisweilen vorkommt, erkennt man am sichersten an der Entfärbung von Jodstärkekleister, sowie an der Schwefelausscheidung, welche die Säure beim Vermischen mit klarem Schwefelwasserstoffwasser giebt.

Der Eisessig dient in der Farbentechnik meist als Lösungsmittel. Verdünnte Essigsäure wird hauptsächlich zum schwachen Ansäuern oder Neutralisiren von Flüssigkeiten verwendet, wo der Ueberschuss einer Mineralsäure nicht zulässig ist. Die Hauptmenge der technischen Essigsäure stammt aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes entstehenden Holzessig her und wird meist durch Zersetzen des daraus gewonnenen Natriumacetats mit Schwefelsäure dargestellt.

7. Oxalsäure [CO HO . CO HO + 2 H₂ O].

Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser. Löst sich in 15 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem, ebenso in Weingeist. Wird die wasserfreie Säure vorsichtig, nicht über 150° erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt, bei raschem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser. Das Natriumsalz ist erheblich weniger löslich als das Kaliumsalz. Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Oxalsäure das saure Natriumoxalat abgeschieden.

Das Handelsproduct ist in der Regel ziemlich rein und enthält höchstens kleine Mengen der Alkali- oder Kalksalze, welche sich durch einen Aschengehalt verrathen.

Für die Untersuchung ist das Titiren mit Normalalkalilauge die bequemste und sicherste Methode. Auch durch Titration mit Chamäleon in schwefelsaurer Lösung lässt sich die Oxalsäure sehr scharf bestimmen. Die Oxalsäure wird in der Farbentechnik hauptsächlich bei der Darstellung der Rosolsäure und des Diphenylaminblaus verwandt. In der Färberei findet sie öfters zur Herstellung saurer Beizen Anwendung. Für letzteren Zweck, sowie für die Wiedergewinnung aus obigen Processen, ist die von Franz aufgestellte Tabelle von Nutzen, welche das specifische Gewicht wässriger Oxalsäurelösungen bei einer Temperatur von 15° angiebt.

Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an C ₂ H ₂ O ₄ + 2 H ₂ O	Specifisches Gew. bei 15°	Gehalt an C ₂ H ₂ O ₄ + 2 H ₂ O
1,0032	1 %	1,0226	8 %
1,0064	2 -	1,0248	9 -
1,0096	3 -	1,0271	10 -
1,0128	4 -	1,0289	11 -
1,0160	5 -	1,0309	12 -
1,0182	6 -	1,0320	12,6 -
1,0204	7 -		

8. Jod.

Das Jod kommt hauptsächlich in zwei Formen in den Handel. Das gewöhnliche rohe Jod bildet graphitartige graue Klumpen von krystallinischer Textur, das reinere resublimirte Jod graue glänzende Blättchen. Das Jod kommt in der Farbentechnik gegenwärtig nur noch ausnahmsweise zur Verwendung.

Die vollkommene Flüchtigkeit, sowie die Löslichkeit in Alkohol und Jodkaliumlösung werden häufig als Merkmale der Reinheit angesehen, bieten jedoch keine genügende Garantie, da das rohe Jod häufig Chlorjod, Jodcyan und andere flüchtige Verbindungen enthält. Bei den meisten Jodsorten wird man stets zur quantitativen Bestimmung durch

Titration mit unterschwefligsaurem Natron oder Arsenigsäurelösung schreiten müssen.

Man stellt den Titer in bekannter Weise entweder auf reines Jod oder arsenige Säure. Für die Untersuchung löst man etwa 10 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe unter Zusatz der doppelten Menge von reinem Jodkalium zum Liter auf und nimmt etwa 50 ccm für die Analyse. Man fügt unterschwefligsaures Natron oder Arsenigsäurelösung im Ueberschuss hinzu und titirt darauf unter Zusatz von Stärkekleister mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zurück.

9. Brom.

Dunkelrothbraune, bei 63° siedende und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei — 7,3° schmelzenden, metallisch glänzenden Blättchen erstarrt. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,97 bei 0°. In Wasser löst es sich schwierig, leicht in Eisessig und Aether.

Das technische Brom ist meist nahezu rein und kann ohne weitere Untersuchung angewandt werden. Es dient in der Farbentechnik zur Darstellung des Bromäthyls, sowie zur Herstellung der bromirten Fluoresceine (Eosin etc.).

Der bei weitem grösste Theil des Broms wird aus den Stassfurter Mutterlaugensalzen durch Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure abgeschieden.

10. Zinkstaub.

Der bei der hüttenmännischen Gewinnung des Zinks als Nebenproduct abfallende Zinkstaub ist ein Gemenge, welches neben metallischem Zink wechselnde Mengen von Zinkoxyd nebst kleinen Mengen von Blei, Cadmium, Arsen etc. enthält. In der Farbentechnik findet er als sehr energisches Reductionsmittel vielfache Verwendung.

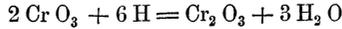
Da das metallische Zink der einzige wirksame Bestandtheil ist, so ist eine Bestimmung desselben für die Beurtheilung seines Werthes durchaus nothwendig. Für diese giebt es verschiedene Wege.

1. Methode von R. Fresenius. Derselbe schlägt vor, den Zinkgehalt aus dem Volumen des mit Säuren entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, Beilstein und Javein bildeten diese Methode weiter aus.

2. Bequemer ist entschieden das von Drewsen¹⁾ eingeschlagene Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dass das fein zertheilte metallische Zink eine Lösung von Chromsäure (Kalium-

¹⁾ Z. anal. Ch. 1880, 50.

bichromat und Schwefelsäure) ohne Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:



reducirt. Die Ausführung der Bestimmungsmethode geschieht folgendermaassen: Man löst 40 g geschmolzenes Kaliumbichromat zum Liter und stellt den Titer desselben auf eine stark angesäuerte Lösung von Eisensalz mittelst der Ferricyankaliumtupfelprobe. Den in einem Becherglase abgewogenen Zinkstaub (etwa 1 g) übergiesst man mit 100 ccm der Bichromatlösung und fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren eine Viertelstunde stehen und versetzt darauf nochmals mit der gleichen Schwefelsäuremenge. Ist Alles mit Ausnahme des stets bleibenden Rückstands gelöst, so lässt man aus einer Bürette soviel gestellte Eisenoxydulsalzlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen mit einer Ferricyankaliumlösung eine deutlich blaue Färbung giebt, und titrirt mit Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Färbung zurück. Zur Berechnung des vorhandenen metallischen Zinks zieht man die der angewandten Eisenlösung entsprechenden Cubikcentimeter von der Kaliumbichromatlösung ab und multiplicirt das in dem Rest enthaltene Kaliumbichromat mit 0,66113. Die Methode giebt sehr gut unter einander stimmende Resultate.

Zu bemerken ist, dass diese, wie alle Methoden, welche auf einer Bestimmung der Reductionsfähigkeit des Zinkstaubs basiren, durchaus nicht den Gehalt an metallischem Zink richtig angiebt.

Das vorhandene Cadmium und Eisen wirken ebenfalls reducirend auf die Chromsäure und werden hier stets mitbestimmt, da aber der Handelswerth des Zinkstaubs allein durch seine reducirende Wirkung repräsentirt wird, ist dieses ziemlich gleichgültig.

G. Klemp (Zeitschr. f. analyt. Ch. 29; 253) empfiehlt, den Zinkstaub durch Kochen mit einer gestellten alkalischen Lösung von Kaliumjodat zu ermitteln.

Durch Bestimmung des beim Ansäuern ausgeschiedenen Jods ergibt sich die Menge des reducirten Jodats und die des in Wirkung getretenen Zinks. Der Umstand, dass hier das ausgeschiedene Jod vor der Titration abdestillirt werden muss, macht die Methode wenig handlich. Der Gehalt des im Handel befindlichen Zinkstaubs an wirksamem Zink beträgt häufig 98—99 Procente.

11. Chlorzink [Zn Cl_2].

Das wasserfreie Chlorzink bildet harte zusammengeschmolzene Stücke oder trockene pulverige Massen. Es zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicklichen, sehr ätzenden Flüssigkeit. Mit Wasser übergossen, erhitzt es sich stark und löst sich schon in etwa 0,3 Theilen zu einem Syrup.

Das feste Chlorzink dient in der Farbentechnik als wasserentziehendes Mittel, z. B. bei der Darstellung des Malachit- und Bittermandelölgrüns. Häufig enthält dasselbe eine mehr oder weniger grosse Menge von Zinkoxychlorid, welches sich beim Eindampfen der Zinkchloridlösung durch partielle Zersetzung bildet. Man erkennt diesen Gehalt an der Ausscheidung von Zinkoxyd, welche das Product beim Auflösen in Wasser giebt. Da diese Verunreinigung für manche Zwecke lästig ist, so ist das Product in dieser Hinsicht zu prüfen. Man kann im Allgemeinen verlangen, dass eine Lösung von 1 Th. Chlorzink in 10 Th. Wasser noch klar bleibe.

Das Chlorzink wird ausserdem häufig in Lösung angewandt und dient in dieser Form hauptsächlich, um gewisse Farbstoffe, z. B. Methylenblau, in Form von Zinkdoppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden.

Die für diesen Zweck nöthigen Chlorzinklösungen werden gewöhnlich direct durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure dargestellt.

Da für derartige Lösungen eine rasche Ermittlung des Chlorzinkgehaltes aus dem specifischen Gewicht von Wichtigkeit ist, geben wir nachstehend die zu diesem Zweck von Krämer aufgestellte Tabelle.

Spec. Gew. bei 19,5°	Chlorzink- procente	Spec. Gew. bei 19,5°	Chlorzink- procente
1,045	5	1,352	35
1,091	10	1,420	40
1,137	15	1,488	45
1,186	20	1,566	50
1,238	25	1,650	55
1,291	30	1,740	60

12. Kupferchlorid.

Wasserfrei Cu Cl_2

Wasserhaltig $\text{Cu Cl}_2 + \text{H}_2 \text{O}$.

Das wasserhaltige Kupferchlorid, welches in der Technik allein zur Verwendung kommt, bildet blaugrüne, zerfliessliche Krystallkrusten. Von kaltem Wasser braucht es ca. $1\frac{1}{2}$ Theile, von heissem viel weniger zur Lösung. Concentrirte Lösungen sind braun, verdünntere blaugrün gefärbt.

In der Farbentechnik wird das Kupferchlorid als Oxydationsmittel, namentlich für die Darstellung des Methylvioletts angewandt. Bei seiner Untersuchung ist die Bestimmung des Kupfergehalts maassgebend. Ausserdem soll sich das Product ziemlich klar in Wasser lösen.

Der Gehalt wässriger Kupferchloridlösungen lässt sich annähernd aus dem specifischen Gewicht nach umstehender, von Franz aufgestellter Tabelle berechnen.

Spec. Gew. bei 17,5°	Cu Cl ₂ - Procente	Spec. Gew. bei 17,5°	Cu Cl ₂ - Procente
1,0182	2	1,2501	22
1,0364	4	1,2779	24
1,0548	6	1,3058	26
1,0734	8	1,3338	28
1,0920	10	1,3618	30
1,1178	12	1,3950	32
1,1436	14	1,4287	34
1,1696	16	1,4615	36
1,1954	18	1,4949	38
1,2223	20	1,5284	40

13. Eisenchlorid.

In der Technik kommt nur das wasserhaltige Eisenchlorid ($\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 6 \text{H}_2 \text{O}$) zur Verwendung. Es bildet gelbbraune Krusten, welche an feuchter Luft zerfließen und sich ziemlich klar in Wasser lösen sollen. Die Lösung ist gelbbraun gefärbt, reagirt sauer und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Verunreinigung mit Eisenchlorür verräth sich durch die blaue Färbung, welche die Lösung des Products mit Ferricyankalium giebt. Auf Salpetersäure ist darin nach den gewöhnlichen Methoden zu prüfen.

Das Eisenchlorid dient für die Farbentechnik als Oxydationsmittel, z. B. bei der Darstellung des Methylenblaus.

Da dasselbe ein billiges Product ist und man keine grossen Anforderungen an seine Reinheit stellt, begnügt man sich gewöhnlich mit der qualitativen Prüfung. Für Lösungen giebt das spezifische Gewicht genügenden Anhalt. Für diese Berechnung genügt die nachstehende Tabelle von Franz.

Spec. Gewicht bei 17,5°	Fe ₂ Cl ₆ - Procente	Spec. Gewicht bei 17,5°	Fe ₂ Cl ₆ - Procente
1,0146	2	1,2778	32
1,0292	4	1,2988	34
1,0439	6	1,3199	36
1,0587	8	1,3411	38
1,0734	10	1,3622	40
1,0894	12	1,3870	42
1,1054	14	1,4118	44
1,1215	16	1,4367	46
1,1378	18	1,4617	48
1,1542	20	1,4867	50
1,1746	22	1,5153	52
1,1950	24	1,5439	54
1,2155	26	1,5729	56
1,2365	28	1,6023	58
1,2568	30	1,6317	60

14. Zinnchlorür (Zinnsalz).

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$), welches allein in der Technik zur Verwendung kommt, bildet durchsichtige, in Wasser sehr leicht lösliche und an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle. Das Zinnchlorür oxydirt sich an der Luft ziemlich rasch, indem es sich theilweise in Chlorid, theilweise in ein Oxychlorid verwandelt. Dasselbe scheidet alsdann beim Auflösen in Wasser reichlich Zinnoxyd aus. Reines Zinnchlorür soll sich klar in luftreinem Wasser lösen, doch darf man an ein technisches Product kaum so hohe Anforderungen stellen.

Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zinnsalz ist Magnesiumsulfat, welches sich im Ansehen wenig davon unterscheidet. Es ist daher mittelst Chlorbarium auf einen stärkeren Schwefelsäuregehalt zu prüfen. Fällt man eine Probe mit Schwefelwasserstoff aus, so soll das Filtrat beim Verdampfen keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

Den wirklichen Gehalt an Zinnchlorür ermittelt man am besten durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung in weinsäurehaltiger, mit Natriumbicarbonat übersättigter Lösung.

Zur Beurtheilung seines Werthes ist eine Zinnbestimmung, mit Berücksichtigung der möglichst klaren Löslichkeit, der sicherste Weg. Will man den wirklichen Chlorürgehalt feststellen, so ist die Titration desselben mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung zu empfehlen.

Da das Zinnsalz meistens in Lösungen angewandt wird, so ist die von Gerlach aufgestellte Tabelle, welche das specifische Gewicht verschiedener starker Zinnchlorürlösungen angiebt, hier am Platz.

Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl ₂ + 2 H ₂ O %	Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl ₂ + 2 H ₂ O %
1,013	2	1,330	40
1,026	4	1,352	42
1,040	6	1,374	44
1,054	8	1,397	46
1,068	10	1,421	48
1,083	12	1,445	50
1,097	14	1,471	52
1,113	16	1,497	54
1,128	18	1,525	56
1,144	20	1,554	58
1,161	22	1,582	60
1,177	24	1,613	62
1,194	26	1,644	64
1,212	28	1,677	66
1,230	30	1,711	68
1,249	32	1,745	70
1,268	34	1,783	72
1,288	36	1,821	74
1,309	38	1,840	75

15. Zinnchlorid.

Das wasserhaltige Zinnchlorid ($\text{Sn Cl}_4 + 5 \text{ H}_2 \text{ O}$) bildet eine zerfliessliche Salzmasse und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Es wird hauptsächlich in der Färberei als ein äusserst wichtiges Beizmittel angewandt. Es soll frei von Zinnchlorid sein und darf daher eine Quecksilberchloridlösung nicht trüben.

Für eine genaue Werthbestimmung ist auch hier die Bestimmung des Zinngehalts das wichtigste Mittel. Da es jedoch meistens in Lösungen angewandt wird, so begnügt man sich gewöhnlich damit, das specifische Gewicht zu bestimmen, aus welchem man den Gehalt nach folgender, von Gerlach aufgestellter Tabelle berechnen kann.

Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl ₄ + 5 H ₂ O %	Spec. Gewicht bei 15°	Sn Cl ₄ + 5 H ₂ O %
1,012	2	1,110	18
1,024	4	1,1236	20
1,036	6	1,137	22
1,048	8	1,151	24
1,059	10	1,165	26
1,072	12	1,180	28
1,084	14	1,195	30
1,097	16		

16. Arsensäure.

Die Arsensäure, wie sie in der Farbentechnik zur Verwendung kommt, bildet eine syrupdicke, wässrige Lösung von einem specifischen Gewicht von 1,85—2,0. Ihr Gehalt an $\text{As}_2 \text{ O}_5$ schwankt zwischen 60 und 70 Proc. Am häufigsten wird eine Säure von etwa 63 Proc. Gehalt angewandt, welche ein specifisches Gewicht von gegen 1,95 besitzt.

Die Arsensäure dient fast ausschliesslich für den Fuchsinschmelzprocess. Ihre Beschaffenheit ist für diese Anwendung von grosser Wichtigkeit. Sie soll vor Allem frei von Salpetersäure sein, welche hier leicht durch die gewöhnlichen Erkennungsmethoden nachgewiesen werden kann. Ausserdem darf sie höchstens 0,5—1 Proc. arsenige Säure enthalten. Letztere lässt sich leicht in der durch Natriumbicarbonat abgestumpften Säure durch $\frac{1}{10}$ Jodlösung messen. Sie soll ferner beim Uebersättigen mit Ammoniak ziemlich klar bleiben. Ein starker Niederschlag deutet auf das Vorhandensein von Kalk, welcher sich häufig in der käuflichen Arsensäure in Form des sauren Arseniats vorfindet.

Man begnügt sich in der Regel damit, stets eine Arsensäure von demselben specifischen Gewicht anzuwenden, von deren annähernder Reinheit man sich durch qualitative Prüfung überzeugt. Eine brauchbare Tabelle für die Berechnung des Arsensäuregehalts aus dem specifischen Gewicht

war bisher noch nicht bekannt. Eine von H. Schiff zusammengestellte Tabelle umfasst nur die specifischen Gewichte von 1 bis etwa 1,7 und ist deshalb für vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

Für den speciellen Zweck dürfte die nachstehende, von R. Nietzki aufgestellte Tabelle ausreichen, obwohl dieselbe nicht in allen Stücken auf grosse Genauigkeit Anspruch macht.

Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As ₂ O ₅ %	Spec. Gewicht bei 16°	Gehalt an As ₂ O ₅ %
1,761	56,5	2,003	66,5
1,781	57,4	2,071	67,7
1,803	58,3	2,112	68,9
1,826	59,2	2,157	70,2
1,850	60,1	2,205	71,7
1,875	61,1	2,257	72,9
1,903	62,1	2,314	74,3
1,932	63,5	2,364	75,5
1,964	64,2	2,446	77,4
1,997	65,3		

Da es häufig vorgekommen ist, dass das specifische Gewicht der Arsensäure durch Zusatz von Natriumarseniat aufgebessert wurde, so ist vor Allem auf ihre fast vollkommene Flüchtigkeit Werth zu legen. Man versetzt die Säure zweckmässig mit etwas reinem Zucker und erhitzt zu starkem Glühen. Reine Arsensäure darf keinen erheblichen Rückstand hinterlassen.

17. Rauchende Schwefelsäure.

Das unter diesem Namen in den Handel kommende Gemisch von Schwefelsäurehydrat und Anhydrid oder Pyroschwefelsäure kommt in der Farbentechnik in sehr verschiedener Stärke zur Verwendung, und es ist daher die quantitative Bestimmung seiner Bestandtheile von ausserordentlicher Wichtigkeit. Während sich der Gehalt einer Schwefelsäure von weniger als 66 Proc. B. ziemlich genau aus dem specifischen Gewicht berechnen lässt, sind bei den anhydridhaltigen Säuren die Differenzen meist zu gering, um scharfe Resultate zuzulassen. Zur genauen Feststellung des Gehaltes ist daher die acidimetrische Titration das einzige sichere Mittel, und diese muss mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn die Fehler nicht sehr gross werden sollen. Die im Handel vorkommenden rauchenden Säuren werden meist nach dem Procentgehalt des neben Schwefelsäurehydrat vorhandenen Anhydrids verkauft. Man nennt z. B. eine Säure zwanzigprocentig, wenn sie neben 80 Theilen Schwefelsäurehydrat 20 Theile Schwefelsäureanhydrid enthält.

Den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bestimmt man nach dem betr. Abschnitt in Bd. I.

C. Winkler hat die nachstehende Tabelle zusammengestellt, welche für Säuren, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, einerseits das specifische Gewicht, andererseits den absoluten Anhydridgehalt, sowie den relativen Gehalt an Hydrat und Anhydrid enthält.

Spec. Gewicht bei 20°	Gesamtgehalt an SO ₃	Gesamtgehalt an H ₂ O	Ueber- schüssiges SO ₃	Gehalt an H ₂ SO ₄	Ueber- schüssiges H ₂ O
1,855	80,95	19,05	—	99,16	0,84
1,860	81,84	18,16	1,54	98,46	—
1,865	82,12	17,88	2,66	97,34	—
1,870	82,41	17,59	4,28	95,76	—
1,875	82,63	17,37	5,44	94,56	—
1,880	82,81	17,19	6,42	93,58	—
1,885	82,97	17,03	7,29	92,71	—
1,890	83,13	16,87	8,16	91,84	—
1,895	83,43	16,66	9,34	90,66	—
1,900	83,48	16,52	10,07	89,93	—
1,905	83,57	16,43	10,56	89,44	—
1,910	83,73	16,27	11,43	88,57	—
1,915	84,08	15,92	13,33	86,67	—
1,920	84,56	15,44	15,95	84,05	—
1,925	85,06	14,94	18,67	81,33	—
1,930	85,57	14,43	21,34	78,66	—
1,935	86,23	13,77	25,64	74,35	—
1,940	86,78	13,22	28,03	71,97	—
1,945	87,13	12,87	29,94	70,06	—
1,950	87,41	12,59	31,46	68,54	—
1,955	87,65	12,35	32,77	67,23	—
1,960	88,22	11,78	35,87	64,13	—
1,965	88,92	11,08	39,68	60,32	—
1,970	89,83	10,17	44,64	55,36	—

Die rauchende Schwefelsäure enthält ausser den üblichen Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure, wie Arsen, Bleisulfat etc., noch grössere oder geringere Mengen von schwefliger Säure, welche bei der Untersuchung nicht vernachlässigt werden darf, da sie den acidimetrischen Titer erhöht und so als Schwefelsäureanhydrid bestimmt wird. Man treibt deshalb die schweflige Säure entweder durch Kochen vor der Titration aus der verdünnten Schwefelsäure aus, oder man bestimmt dieselbe durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung und zieht das Aequivalent derselben von dem gefundenen Gesamtanhydrid ab.

Die rauchende Schwefelsäure dient in der Farbentechnik ausschliesslich zur Ueberführung von Farbstoffen und anderen Körpern in Sulfosäuren.

18. Ammoniakflüssigkeit.

Die in der Farbentechnik zur Verwendung kommende Ammoniakflüssigkeit ist von sehr verschiedener Stärke und Reinheit. Das rohe Product, wie es bei der Gasfabrikation als Nebenproduct gewonnen wird, ist meist durch brenzliche Bestandtheile stark verunreinigt, welche sich

nach dem Neutralisiren mit Säuren durch den Geruch verrathen. Ein schwefelhaltiges Ammoniak ist für die meisten Zwecke zu verwerfen. Man weist den Schwefelgehalt leicht durch Bleilösung nach. Für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks genügt in den meisten Fällen das spezifische Gewicht. Wo es auf grössere Genauigkeit ankommt, ist jedoch die alkalimetrische Titration vorzuziehen.

19. Natriumnitrit (Salpetrigsaures Natron) [Na NO₂].

Das Natriumnitrit bildet im reinen Zustande farblose Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten und an der Luft leicht Feuchtigkeit anziehen. Es löst sich sehr leicht unter starker Wärmeabsorption in Wasser. Mineralsäuren zersetzen es leicht unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

Das Natriumnitrit ist ein sehr wichtiges Agens für die Darstellung der Azofarbstoffe. Es dient dazu, primäre aromatische Basen in saurer Lösung in Diazoverbindungen überzuführen. Ausserdem findet es Verwendung zur Darstellung von Nitrosoverbindungen, namentlich des Nitrosodimethylanilins, welches zur Herstellung des Methylenblaus dient. Es kommt gegenwärtig in grosser Reinheit in den Handel. Es giebt Producte, welche bis 99 Proc. Na NO₂ enthalten. Im Durchschnitt pflegt jetzt das technische Natriumnitrit 94—97 procentig zu sein.

Da es für seine Anwendung durchaus nöthig ist, dass man seinen Gehalt genau kenne, so ist eine quantitative Bestimmung desselben von Wichtigkeit. Nach Feldhaus lässt sich die salpetrige Säure sehr genau mit Chamäleon titiren.

Bei dieser Bestimmungsmethode darf die angewandte Nitritlösung nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Aequivalent (also nur 0,069 g) Na NO₂ in 200 ccm enthalten, da sonst beim Ansäuern der Flüssigkeit leicht salpetrige Säure entweicht. Man stellt den Titer der Chamäleonlösung am besten auf salpetrigsaures Silber, von dem man 0,154 g ($\frac{1}{1000}$ Aequivalent) in 200—300 ccm Wasser löst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach ansäuert und mit Chamäleon bis zur Hellrothfärbung titirt. Da die Färbung des Chamäleons, besonders zuletzt, nur langsam verschwindet, so ist nach jedem Hinzufügen einige Zeit zu warten. Das angewandte destillirte Wasser muss auf Chamäleon ohne Wirkung sein.

Eine andere bequemere Methode, das Natriumnitrit auf seinen Gehalt zu bestimmen, beruht auf der glatten Bildung von Diazokörpern bei der Einwirkung von Anilin oder Sulfanilsäure in saurer Lösung.

Diese Methode hat in letzter Zeit alle früher angewandten Bestimmungsverfahren verdrängt, sie ist namentlich deshalb von Wichtigkeit,

weil sie einerseits zur Feststellung des Reingehalts der Nitrite, andererseits aber zur quantitativen Bestimmung der meisten primären Amine benutzt werden kann.

Sie beruht im Wesentlichen auf der Thatsache, dass die meisten Diazoverbindungen auf Jodkaliumstärke keine Wirkung äussern, dass letztere aber durch die geringste Spur von salpetriger Säure sofort gebläut wird.

Für ihre Ausführung bedarf man zunächst eines Jodkaliumstärkepapiers, welches völlig frei von jodsaurem Kalium ist. (Letzteres verräth sich leicht durch die Bläuung, die ein solches Papier durch verdünnte Schwefelsäure erleidet.)

Da das Jodkalium nicht immer rein ist, und schliesslich das Jodkaliumstärkepapier an Licht und Laboratoriumsluft leicht unbrauchbar wird, ist Jodcadmiumstärkepapier vorzuziehen, da das Jodcadmium stets rein und das damit dargestellte Papier unbegrenzt haltbar ist.

Zur Titerstellung benutzt man am besten das krystallisirte sulfanilsaure Natrium $C_6H_6N SO_3 Na + 2 H_2 O$.

Für eine $\frac{1}{10}$ Normallösung löst man 23,1 g zum Liter auf.

Man pipettirt nun 10—20 ccm in ein Becherglas und fügt für jedes Aequivalent des Sulfanilats $2\frac{1}{2}$ —3 Aequivalente Schwefelsäure oder Salzsäure zu. (Eine dabei stattfindende Ausscheidung von Sulfanilsäure ist ohne Nachtheil.)

Von dem zu untersuchenden Nitrit werden etwa 10 g zum Liter gelöst, und diese Lösung aus einer Bürette allmählich zu der Sulfanilsäurelösung gefügt. Man wird zunächst ganze Cubikcentimeter zusetzen und durch eine zweite Titration die genaue Grenze feststellen.

Die Temperatur der Flüssigkeit soll auf etwa 15^0 gehalten werden, und bevor man nach einem Nitritzusatz die Tüpfelprobe macht, muss etwa eine halbe Minute, gegen Schluss eine noch längere Zeit gewartet werden.

Die als Endreaction eintretende Bläuung der Jodstärke muss momentan eintreten. Der erste Moment, in welchem der Tropfen aufgesetzt wird, ist maassgebend, denn nach längerer Zeit pflegt stets eine Bläuung einzutreten, obwohl noch kein Nitritüberschuss vorhanden war.

Die Endreaction ist so scharf, dass selbst ein Vierteltropfen Nitritlösung sie mit grosser Intensität hervorruft.

Die Rechnung ist sehr einfach. 10 ccm Sulfanilsäure ($\frac{1}{1000}$ Mol. in Grammen) entsprechen 0,069 g $Na NO_2$.

Wie schon oben bemerkt, dient diese Titrationsmethode nicht nur zur Bestimmung des Nitrits, sondern auch zu derjenigen der meisten primären Amine, sowie ihrer Sulfosäuren, so der Sulfanilsäure, Naphthionsäure, des Benzidins, Nitranilins etc.

Bei Amidoazokörpern scheint sie jedoch nicht anwendbar zu sein.

Für diesen Zweck wird man sich eine $\frac{1}{10}$ Normallösung von Natriumnitrit bereiten müssen, deren Titer am besten durch Sulfanilsäurelösung gestellt wird.

Da man selten mehr als einige Decigramme der zu untersuchenden Amine anwenden wird, ist es bequem, aus diesen eine Lösung zu bereiten und einen aliquoten Theil abzumessen.

Regel ist, dass die Lösung des Amins genügend sauer sein muss, ein Säureüberschuss im Allgemeinen eher nützlich als schädlich ist. Es sind für basische Amine theoretisch 2 Säureäquivalente nöthig, das eine zur Zersetzung der Nitrite, das andere zur Bildung des Diazosalzes. Wendet man eine Sulfosäure in Form des Natriumsalzes an, so ist das Verhältniss dasselbe. Man thut aber gut, von vornherein $2\frac{1}{2}$ —3 Säureäquivalente anzuwenden.

Für einige Basen, wie z. B. das Naphtylamin oder die Nitraniline sind auch diese nicht ausreichend, es sind hier 4—5 Aequivalente Säure nöthig, da andernfalls die Bildung von Diazoamidokörpern vor sich geht. Sulfosäuren, welche in Wasser unlöslich sind (z. B. Naphthionsäure), müssen für die Titration stets in Alkali gelöst und aus dieser Lösung durch Säure in feinertheilter Form ausgeschieden werden.

Da das Natriumnitrit fast ausschliesslich zur Darstellung von Diazoverbindungen benutzt wird, so hat die obige Methode den Vortheil, dass sie der Praxis nachgebildet ist.

20. Kaliumbichromat [$K_2 Cr_2 O_7$].

Das Kaliumbichromat ist ein äusserst wichtiges Oxydationsmittel und findet namentlich in grossen Mengen für die Alizarinfabrikation Verwendung, wo es zur Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon dient.

Das käufliche Product ist häufig mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, mit welchem es isomorph ist und zusammenkristallisirt. Es lässt sich dieses in salzsaurer Lösung durch Chlorbarium bestimmen. Die sicherste Untersuchungsmethode ist immer die Chromsäurebestimmung, welche sich am bequemsten titrimetrisch mit Eisenoxydulsalz ausführen lässt. Man fügt zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Chromats so lange von einer gestellten Eisenoxydulsalzlösung, bis ein Tropfen auf einer weissen Porzellanplatte mit rothem Blutlaugensalz eine Blaufärbung giebt. $1 Cr O_3 = 3 Fe O$.

21. Natriumbichromat [$Na_2 Cr_2 O_7$].

Das Kaliumbichromat wird gegenwärtig immer mehr durch das wohlfeilere und viel leichter lösliche Natriumbichromat verdrängt. Dasselbe

bildet kleine leichtlösliche, rothgelbe Krystalle, welche an der Luft leicht feucht werden.

Da dieses Salz noch weniger Garantie für seine Reinheit bietet als das Kaliumbichromat, ist hier stets eine Chromsäurebestimmung nach der vorhin beschriebenen Methode vorzunehmen.

II. Abtheilung.

Die Farbstoffe.

(Allgemeines.)

Die Untersuchung der fertigen Farbstoffe ist eine Arbeit, welche sich sowohl von sämmtlichen analytischen Arbeiten, als auch von der zuvor beschriebenen Untersuchung der Rohstoffe wesentlich unterscheidet. Wenn bei den letzteren schon häufig die analytischen Methoden im Stiche lassen, und man sich durch Vergleichung mit bekannten Probeobjecten zu helfen suchen muss, so ist dieses noch mehr bei den Farbstoffen der Fall, namentlich da, wo es sich um die Werthbestimmung der Handelswaaren handelt.

Die im Laboratorium der Farbenfabriken vorkommenden Untersuchungen von fertigen Farbstoffen können zweierlei Art sein: 1. Es handelt sich darum, einen seiner Natur und Herkunft nach unbekanntem Farbstoff zu untersuchen und seine chemische Constitution und Darstellung kennen zu lernen, oder: 2. Es soll ein bekannter oder unbekannter Farbstoff auf seinen Farbwerth im Vergleich zu anderen Producten, beziehungsweise auf seine Nüance und Färbekraft untersucht werden. In dem ersteren dieser Fälle wird man vorerst ebenfalls die Nüance und das Färbevermögen feststellen, da diese für die Erkennung des Körpers wichtige Anhaltspunkte bieten. Die ausführliche Untersuchung der Farbstoffe soll am Schlusse des Abschnittes abgehandelt werden, da sie eine genaue Kenntniss der hier in Frage kommenden Körper voraussetzt.

Für die eigentliche Werthbestimmung der Farbstoffe giebt es selten ein anderes Mittel als das quantitative Färben gegen bekannte Vergleichsobjecte. Alle sonstigen, zu diesem Zweck vorgeschlagenen analytischen Methoden, z. B. das Titriren mit unterschwefligsaurem Natron oder Chlorkalklösung, sind für die Praxis vollkommen werthlos. Dasselbe gilt von den meisten gewichtsanalytischen Bestimmungen der färbenden Substanzen. Höchstens kann man bei sonst ganz reinen chemischen Individuen Feuchtigkeitsbestimmungen etc. vornehmen.

Die Farbstoffe, wie diese von den Fabriken abgegeben werden, namentlich aber wie sie in den Kleinhandel kommen, sind nur im aller-

seltensten Falle annähernd reine chemische Verbindungen. Gewöhnlich wird denselben eine mehr oder minder grosse Quantität eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Kochsalz, Dextrin, Glaubersalz etc. zugesetzt. Dieser Zusatz kann durchaus nicht als eine Verfälschung angesehen werden! In der Fabrikation fallen die einzelnen Darstellungen nicht immer in gleicher Stärke und Reinheit aus, das Product ist oftmals etwas farbreicher, ein andermal dagegen farbärmer. Der Consument verlangt nun aber von dem Fabrikanten ein durchaus gleichmässiges Product. Er will genau wissen, wieviel er von demselben auf eine gewisse Quantität Wolle, Seide etc. nöthig hat, um einen bestimmten Farbenton zu erreichen. Dem Fabrikanten bleibt demnach nichts anderes übrig, als die schwächste, aus der Fabrikation hervorgehende Waare als Typ zu benutzen, stärker ausfallende Operation dagegen durch Hinzumischung eines indifferenten Vehikels auf die Normalstärke zu bringen. Noch weitere Verdünnung erleiden die Farbstoffe häufig, wenn sie in den Kleinhandel übergehen, und es sind uns hier Präparate vorgekommen, welche kaum 20 Proc. Farbstoff enthielten.

Unter diesen Umständen ist es nun durchaus nöthig, dass sowohl Käufer als Verkäufer den Farbstoffgehalt der Producte vergleichend feststellen können. Bevor wir das eigentliche quantitative Färben eingehend besprechen, ist es nöthig, die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich die verschiedenen Farbstoffe auf der Faser fixiren.

Im Allgemeinen zeigen die Theerfarbstoffe ein directes Vereinigungsbestreben zu der thierischen Faser, somit zu Wolle und Seide. Der pflanzlichen Faser, z. B. Baumwollen- und Leinenfaser, geht diese Eigenschaft in den meisten Fällen ab. Diese bedarf besonderer Fixirungsmittel, z. B. von Gerbsäure, Thonerde, Zinnoxid etc., mit denen die Farbstoffe unlösliche Verbindungen eingehen. Einige Pflanzenfasern, z. B. die Jute, besitzen, vermuthlich durch ihren Gerbsäuregehalt, die Eigenschaft, die meisten Farbstoffe ohne solche Beizen zu fixiren. Andererseits giebt es auch Farbstoffe, welche sich ohne Beizen auf Baumwolle anfärben lassen.

Die Umstände, unter denen sich die Farbstoffe auf der thierischen Faser fixiren, sind ausserdem verschieden. So färben sich die meisten Farbstoffe, deren färbendes Princip das Salz einer organischen Base ist, nur im neutralen oder schwach essigsauen Bade aus. Der Zusatz einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes verhindert das Anziehen an die Faser fast vollständig. Zu dieser Gruppe, welche wir als „baisische Farbstoffe“ bezeichnen wollen, gehört das Rosanilin und ein grosser Theil seiner Derivate. Besitzt der Farbstoff als solcher dagegen den Charakter einer Säure, so ist für das Auffärben desselben die Gegenwart einer Mineralsäure oder eines sauren Salzes nöthig. Wir nennen diese Gruppe: „Säurefarbstoffe“. Hierher gehören die meisten Sulfosäuren, sowie die

Phtaleinfarbstoffe. Einige Sulfosäuren, so z. B. die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins zeigen die Eigenschaft, dass sich ihre Salze in schwach alkalischer Lösung mit der Faser vereinigen. Es findet alsdann ein viel gleichmässigeres Durchdringen der Faser statt. In einem sauren Bade kommt dann schliesslich der Farbstoff erst zur vollen Entwicklung. Diese Farbstoffe werden als „Alkalifarbstoffe“ bezeichnet.

Als vierte Gruppe sind diejenigen Farbstoffe zu bezeichnen, welche niemals allein, sondern stets in Form ihrer meist charakteristischen Metall-lacke auf der Faser fixirt werden.

Hierher gehört das Alizarin und seine Analogen, ausserdem das Gallo-cyanin, das Coerulein und das Galloflavin.

Will man einen Farbstoff behufs seiner Werthbestimmung färben, so sucht man vorerst zu ermitteln, in welche jener Hauptgruppen derselbe gehört, und wählt nun einen Farbstoff von bekannter Stärke und möglichst gleicher Nüance als Typ.

Das Probefärben. Für das eigentliche quantitative Färben bedarf man einiger graduirter Pipetten, zweier tiefer Schalen von möglichst gleichem Inhalt, je nach der Natur der Farbe aus Porzellan oder verzinntem Kupfer, die der Bequemlichkeit wegen mit einem Stiel versehen sind. In Ermangelung derselben können auch Bechergläser dienen. Als zu färbendes Material wählt man gewöhnlich Wolle, und zwar am besten das sogenannte Zephyrgarn (öfters auch Baumwolle oder Seide).

Man bindet aus dem Wollgarn zwei genau gleich schwere ringförmige Stränge von etwa 5 g Gewicht.

Es werden nun sowohl von der zu untersuchenden Farbe, als auch von der zum Typ gewählten, etwa 0,5 g genau abgewogen und in passenden Kölbchen in je 100 ccm heissem Wasser gelöst. (In einzelnen Fällen wendet man auch Spiritus an.) Man füllt jetzt die beiden Schalen bis zu gleicher Höhe mit heissem Wasser an und netzt die Wollstränge darin vollständig durch Umherziehen mit einem Glasstab. Alsdann hebt man die Wollstränge heraus, und fügt jeder Schale genau gemessen etwa 10 ccm der Farbstoff-lösung (je nach Erforderniss mit oder ohne Beize) hinzu. Man rührt gut um, bringt die Stränge hinein und zieht dieselben fleissig in der Flüssigkeit um. Bei den meisten Farbstoffen wird schliesslich auf dem Wasserbade oder auf freiem Feuer, bis nahe zum Siedepunkt, oder wohl auch zum wirklichen Sieden erhitzt.

Das Färbbad wird meistens von der Wolle vollständig ausgezogen und bleibt schliesslich nur schwach gefärbt. Schon vor Erreichung dieses Punktes sieht man bei einiger Uebung, ob erhebliche Stärkedifferenzen zwischen beiden Färbungen vorhanden sind. Ist dieses der Fall, so fügt man zu der schwächeren Partie noch etwas von der abgemessenen Farb-lösung, bis nach vollständiger Ausfärbung beide Proben genau dieselbe

Tiefe zeigen. Bei dieser Vergleichung muss man die beiden Stränge gleichzeitig aus dem Bade ziehen, da sonst der verschiedene Feuchtigkeitsgrad derselben eine richtige Beurtheilung sehr erschwert. Die Stränge werden darauf in Wasser gewaschen und getrocknet, da häufig erst im trocknen Zustande feinere Unterschiede zu Tage treten.

Das richtige Einstellen zweier Färbungen erfordert ziemlich viel Uebung, vor Allem aber einen gut ausgeprägten Farbensinn. Mit Hülfe dieser Eigenschaften wird man bei einigen Farben noch eine Stärkedifferenz von 2 Proc. herausfinden. Auch wird man bei einiger Uebung die Stärkedifferenzen soweit annähernd taxiren können, dass man bei einer zweiten Färbung das richtige Verhältniss sofort trifft. Die Fehlergrenzen sind übrigens je nach der Natur des Farbstoffes sehr verschieden. So ist z. B. die Bestimmung von rein gelben Farbstoffen die am wenigsten genaue. Ausserdem ist man leicht grossen Täuschungen ausgesetzt, wenn die Farbstoffe in Reinheit und Nüance von einander abweichen.

Die Färbungen auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle werden in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die auf Wolle, nur pflegt man in diesem Falle das Bad nicht höher als auf ca. 50° zu erhitzen.

Die wahren Beizenfarbstoffe, wie Alizarin etc. sind meistens schwerlöslich und werden nur im Färbebade suspendirt. Sie müssen stets in ganz neutralem oder schwach essigsaurem Bade gefärbt werden, und die Alkalität des angewandten Wassers ist deshalb vorher stets mittelst Essigsäure zu corrigiren. Für ihre Ausfärbung benutzt man meistens die im Handel befindlichen, streifenförmig mit verschiedenen Beizen bedruckten Kattune (Alizarinlappen). Die Ausfärbung selbst ist durch anhaltendes Kochen zu bewerkstelligen.

Probedrucken auf Kattun wird stets in derselben Weise ausgeführt, wie das Drucken im Grossen. Der Raum gestattet es nicht, auf die Details der Kattundruckerei hier näher einzugehen, und wir können daher nur das Princip derselben wiedergeben. Zur Druckerei werden ausschliesslich die Farbstoffe verwendet, welche entweder mit Tannin oder mit Metalloxyden unlösliche Lacke bilden. Es sind dieses die basischen Farbstoffe und die eigentlichen Beizenfarbstoffe (Alizarin, Gallocyanin etc.).

Erstere werden unter Zusatz von verdünnter Essigsäure und Tannin mit einem Verdickungsmittel angerührt, bei letzteren wird an Stelle des Tannins Thonerde-, Chrom- oder Eisenacetat zugesetzt.

Man druckt auf, trocknet und dämpft. Durch das Dämpfen wird hauptsächlich die zugesetzte, aber auch die in den Metallacetaten enthaltene Essigsäure verjagt. Dabei geht der Farbstoff mit dem Tannin oder mit dem zurückbleibenden Metalloxyd die Lackbildung ein und wird dadurch auf der Faser fixirt. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und bei ca. 50° geseift.

Gerade so, wie zwei Ausfärbungen, werden zwei Druckmuster neben einander mit den zu untersuchenden Farbstoffen gemischt und deren Nüancen verglichen.

Ausser der Farbstärke ist es aber die Licht-, Seifen- und Walkechtheit, welche häufig einer Prüfung unterzogen werden muss.

Für die Prüfung der Lichtechtheit ist es zweckmässig, die Ausfärbungen nicht auf Strangwolle, sondern auf einem gewebten Stoffe vorzunehmen.

Man schneidet ein Stück dieses gefärbten Gewebes in zwei Theile, von denen das eine an einem geschützten Ort bewahrt, das andere am besten an der Aussenseite eines häufig von der Sonne beschienenen Fensters befestigt wird. Durch zeitweises Vergleichen beider wird man den Grad der Lichtechtheit leicht constatiren können.

Zweckmässig wird es sein, einen oder mehrere Farbstoffe von bekannter Lichtechtheit in derselben Weise daneben zu hängen.

Die Ansprüche an Lichtechtheit sind bei den verschiedenen Farbstoffen durchaus verschieden, man wird daher Vergleichsmuster aussuchen, welche dem Zweck des zu untersuchenden Farbstoffes entsprechen.

Einer Probe auf Seifenechtheit werden namentlich die Baumwollfarbstoffe unterzogen. Man wendet eine $\frac{1}{2}$ —1 procentige Lösung von Marseillerseife an, in welcher die eine Hälfte der Ausfärbung oder des Druckmusters bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang umgezogen wird. Man seift zunächst in einem Bade von 60° C. etwa eine Viertelstunde lang. Erträgt der Farbstoff diese Behandlung gut, so versucht man es in kochendem Seifenbade. Farbstoffe, welche sich für die Kattundruckerei eignen sollen, müssen ein längeres Seifen bei einer Temperatur von 60° ertragen, ohne merklich abzunehmen.

Die Walkechtheit ist eine Eigenschaft, welche fast nur den wahren Beizenfarbstoffen eigen ist.

Die Procedur der Walke besteht in einem Reiben und Kneten der Wolle mit Seifenlösung, durch welche eine gewisse Verfilzung der Wollfaser bewirkt werden soll.

Dabei darf erstens der Farbstoff nicht erheblich von der Faser abgehen, andererseits darf aber neben den gefärbten Fäden befindliche weisse Wolle nicht angefärbt werden.

Für die Walkprobe wird die Färbung am besten auf loser Wolle ausgeführt. Man verflücht dieselbe nach dem Färben mit weisser Wolle und knetet einige Zeit mit Seifenlösung kräftig durch. Dabei darf vorerst der entstehende Seifenschaum nicht merklich gefärbt werden. Man wäscht alsdann mit Wasser gut aus und legt die Probe auf angefeuchtetes Filtrirpapier, wo man sie möglichst langsam trocknen lässt. Die weisse Wolle darf nicht oder doch nur sehr wenig angefärbt werden. Man bezeichnet

ein solches Anfärben in Weiss als das „Abbluten“ des Farbstoffes. Zu bemerken ist, dass sich diese Erscheinung meistens erst dann zeigt, wenn die Seife völlig ausgewaschen wurde. Die Eigenschaft, nicht abzubluten, kommt hauptsächlich den Farbstoffen zu, welche auf metallische Beizen färben und ist auch dann meistens nur dem Chromlack eigen.

Die Walkechtheit ist namentlich für die Farbstoffe von Wichtigkeit, welche zum Färben der für die Tuchfabrikation bestimmten losen Wolle benutzt werden.

A. Farbstoffe, welche sich von organischen Basen ableiten.

1. Rosanilin (Triamidotoluyldiphenylcarbinol)



Das Rosanilin bildet im reinen Zustande farblose, an der Luft sich röthende Blättchen. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Base und bildet unter Wasserabspaltung mit denselben zwei Reihen von Salzen. Die Salze mit einem Molekül Säure zeichnen sich durch ihren Farbstoffcharakter aus und sind vor Allem von Wichtigkeit. Sie besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit, ihre Lösungen sind schön roth und zeigen ein sehr bedeutendes Farbvermögen. Die dreifach sauren Salze sind schwach bräunlich gefärbt und werden schon durch Wasser wieder zerlegt.

Aus der Lösung der Salze wird durch Zusatz von Alkalien die Base wieder regenerirt. Ammoniak bewirkt diese Abscheidung langsamer als Natron- oder Kalihydrat. Andererseits treibt das Rosanilin beim Kochen mit einer Salmiaklösung Ammoniak aus und verwandelt sich allmählich in das Chlorhydrat.

Die einsäurigen Salze des Rosanilins sind in Wasser meist ziemlich schwierig löslich. Bei ihrem ausserordentlich hohen Färbevermögen genügt diese Löslichkeit jedoch, um der Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung zu geben. Die Base selbst löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem jedoch ziemlich bedeutend. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus fast vollständig in Gestalt zarter, farbloser Blättchen wieder ab.

In den Handel kommen: das Chlorhydrat, das Acetat und die freie Base. Ersteres wird namentlich unter dem Namen Fuchsin direct als Farbmaterial benutzt, seltener das zweite, während das letztere nur zur Herstellung von Anilinblau Verwendung findet.

a) Rosanilinchlorhydrat. (Fuchsin) $[C_{20}H_{20}N_3 Cl]$.

Das salzsaure Rosanilin bildet mehr oder weniger gut ausgebildete cantharidenglänzende Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nur schwierig, etwas leichter in heissem, sehr leicht in Spiritus löslich.

Das Fuchsin des Handels wird nicht nur nach seiner Reinheit und Nüancen, sondern auch nach dem äusseren Ansehen und der Grösse seiner Krystalle zu verschiedenen Marken sortirt. Die grössten und schönsten Krystalle werden gewöhnlich als Diamant-Fuchsin bezeichnet. Die feinkrystallisirte Handelswaare wird weniger hoch bezahlt, obwohl ihre Qualität der ersteren häufig nicht nachsteht.

Bei der Untersuchung des Fuchsins ist einmal eine Färbung und ausserdem eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorzunehmen. In einzelnen Fällen ist auch der Arsengehalt zu prüfen, welcher in dem nach dem Arsensäureverfahren dargestellten Product stets vorhanden ist.

Ausser dem Chlorhydrat kommt hier und da noch das Acetat im Handel vor, welches sich von jenem durch grössere Löslichkeit auszeichnet und gewöhnlich nicht krystallisirt ist.

b) Rosanilin. (Base.)

Das Handelsproduct, welches ausschliesslich zur Anilinblaufabrikation dient, bildet gewöhnlich mehr oder weniger rothbraun gefärbte Krystallblättchen. Seine Untersuchung besteht ebenfalls in einem Färbeversuch und einer Wasserbestimmung bei 100°. Da aber manche Rosanilinsorten, trotzdem sie diese Proben bestanden, sich nicht gut zur Blaufabrikation eignen, so sind ausserdem in dieser Richtung Versuche anzustellen. Der Grund liegt wohl darin, dass das Blau eine viel subtilere Nüance ist, als die des Rosanilins, vielleicht auch darin, dass sich die Homologen und Isomeren des Rosanilins in dieser Hinsicht nicht gleich verhalten.

Man färbt das Fuchsin im neutralen Bade einfach in Wasser gelöst. Das freie Rosanilin bringt man durch Zusatz von etwas Essigsäure in Lösung. Es fixirt sich auf Wolle, Seide und Leder ohne Beize. Baumwolle wird am besten mit Tannin gebeizt. Die Nüance der Rosanilinfärbung ist ein in's Bläuliche ziehendes Roth.

Concentrirte Säuren, z. B. Salzsäure, färben das Rosanilin gelb, Wasser stellt die rothe Färbung wieder her. In wässrigen Lösungen der Rosanilinsalze erzeugen Alkalien einen braunrothen, Tannin einen schön rothen Niederschlag.

Schüttelt man die mit Alkali versetzte Lösung mit Aether, so nimmt dieser eine gelbbraune Fluorescenz an. Schüttelt man den Aether mit verdünnter Essigsäure, so ertheilt er dieser wieder die rothe Fuchsinfarbe. Schweflige Säure entfärbt das Rosanilin; die Färbung tritt jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder hervor.

Das Rosanilin wird durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Tolidin mittelst Arsensäure oder Nitrobenzol dargestellt. Dabei liefern Gemenge von Anilin und Paratolidin das Pararosanilin, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Orthotolidin das gewöhnliche Rosanilin

entsteht. Ein Gemisch von Orthotoluidin mit Anilin liefert nach den Untersuchungen von Fischer kein Rosanilin.

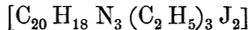
Das Pararosanilin findet neben den höheren Homologen Anwendung in der Blaufabrikation, und kommt gegenwärtig in den Handel. Für seine Untersuchung ist eine Blau-Probeschmelze maassgebend. Das mittelst des Paraanilins erzeugte Blau zeichnet sich durch eine weit reinere grünstichigere Nüance vor dem gewöhnlichen Triphenylrosanilin aus und hat in letzter Zeit das Diphenylaminblau ziemlich verdrängt.

2. Rosanilinsulfosäure¹⁾ (Säurefuchsin, Fuchsin S).

Der unter dem Namen Säurefuchsin in den Handel kommende Farbstoff ist meistens das saure Natron- oder Kalksalz der noch nicht näher untersuchten Rosanilinsulfosäure. Die rothe Lösung desselben wird durch einen Alkaliüberschuss entfärbt, starke Säuren färben es nur bei grosser Concentration gelbbraun. Gegen die thierische Faser verhält es sich als Säurefarbstoff. Die Nüance ist der des gewöhnlichen Fuchsins ziemlich gleich.

Das Säurefuchsin findet in der Wollfärberei eine ausgedehnte Anwendung und bietet vor dem gewöhnlichen Fuchsin den Vortheil, dass es sich mit anderen Säurefarbstoffen beliebig mischen lässt.

3. Hofmann's Violet (Triäthylrosanilin).



Das Triäthylrosanilin²⁾, welches in Form seines Jod- und Chlorhydrats früher eine bedeutende Rolle in der Farbenindustrie spielte, ist jetzt vollständig durch das wohlfeilere Methylviolett verdrängt. Das Jodhydrat ist in Wasser fast unlöslich, löst sich jedoch leicht mit schön violetter Farbe in Spiritus. Das Chlorhydrat bildet grünglänzende geschmolzene Massen und ist in Wasser leicht löslich.

Es ist in seiner Nüance, sowie in seinem sonstigen Verhalten den Methylvioletten durchaus ähnlich und wird wie diese gefärbt, mit dem Unterschiede, dass das Jodhydrat stets zuvor in Spiritus gelöst werden muss.

4. Methylviolett.

Chlorid des Hexa- und Pentamethylpararosanilins $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_6Cl$ und $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_5HCl$.

Lit. A. W. Hofmann, Ber. 1873, 352.

E. u. O. Fischer, Ber. 1878, 2097. — 1879, 799 u. 2345.

O. Fischer u. German, Ber. 16, 706.

O. Fischer u. Körner, Ber. 16, 2904.

¹⁾ D. R. P. 2096 u. 8764.

²⁾ Dasselbe wird durch Behandlung von Rosanilin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali dargestellt.

Das Methylviolett bildet grünlänzende amorphe Massen, seltener ausgebildete Krystalle. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser, sowie in Alkohol. Aus der wässrigen Lösung scheiden Alkalien die Base in Gestalt eines violettbraunen Niederschlages ab. Alkoholische Lösungen werden durch Alkalien entfärbt; Kochsalz fällt den Farbstoff aus wässriger Lösung fast vollständig aus. Versetzt man eine wässrige Lösung von Methylviolett allmählich mit einer starken Mineralsäure, so färbt sich dieselbe zuerst blau, bei weiterem Zusatz grün, bei einem grossen Ueberschuss verschwindet die Farbe mit Zurücklassung eines schmutzigen Brauns. Beim Verdünnen mit Wasser treten dieselben Farbverbindungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. Durch Reductionsmittel wird das Methylviolett in eine ziemlich luftbeständige Leukobase verwandelt. Durch Behandlung mit Jod- oder Chlormethyl wird es theilweise in Methylgrün übergeführt.

Das Methylviolett gehört zu den wichtigsten Farbstoffen, einmal findet es als solches ziemlich starke Verwendung, ausserdem dient es als Zwischenproduct bei der Darstellung des Methylgrüns.

Man findet im Handel, abgesehen von den benzylirten Violetts (siehe weiter unten), verschiedene blauere und röthere Marken vertreten. Von diesen sind die letzteren meistens Producte, welche aus einem Gemenge von Di- und Monomethylanilin dargestellt sind.

Das Methylviolett ist wie das Rosanilin ein basischer Farbstoff und färbt sich wie dieses direct auf Wolle, Seide und Leder, während Baumwolle einer Tanninbeize bedarf. Säuren und saure Salze verhindern das Aufgehen auf die Faser.

Darstellung. Dimethylanilin wird in geeigneter Weise mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kali behandelt. Die zunächst entstehende unlösliche Kupferverbindung wurde früher durch Behandlung mit Schwefelnatrium zersetzt, wobei das Kupfer in unlösliches Sulfid verwandelt wird. Das durch verdünnte Salzsäure ausgezogene Violett wird aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. In neuerer Zeit wird die Oxydation bei Gegenwart von Phenol vorgenommen und dadurch eine erheblich grössere Ausbeute erzielt. Die Entkupferung findet dadurch statt, dass man durch Eisenchlorid oder Luft alles gebildete Kupferchlorür in Chlorid verwandelt. Nur das erstere ist im Stande, mit dem Violett eine Verbindung einzugehen, während das Chlorid beim Aussalzen des Farbstoffes in den Mutterlaugen bleibt.

Ein unter dem Namen Krystallviolett in den Handel kommendes sehr reines Hexamethylrosanilin wird durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin dargestellt.

5. Gebläute (benzylirte) Violetts.

Es finden sich Violettfarbstoffe im Handel, die im Allgemeinen ein dem Methylviolett sehr ähnliches Verhalten zeigen, sich von diesem jedoch

durch ihren viel blauerem Ton unterscheiden. Dieselben werden durch Behandlung der Methylviolettbase mit Benzylchlorid dargestellt. Das Benzylchlorid wirkt dabei nur auf die niedriger methylyrten Bestandtheile des Violetts ein, während das Hexamethylrosanilin intact bleibt. Die gebläuten Violetts sind in ihrem allgemeinen Verhalten dem Methylviolett durchaus analog. Sie sind in Wasser löslich und färben sich genau wie dieses.

6. Säureviolett.

Die Methylderivate des Pararosanilins, wie des Penta- und Hexamethylrosanilins, lassen sich nicht mit rauchender Schwefelsäure in eine Sulfosäure verwandeln (obwohl sich ein solches Verfahren in der Beschreibung des Säurefuchsinpatentes findet). Die Sulfonirung gelingt aber sehr leicht bei allen Benzylderivaten der Rosaniline, und der Schwefelsäurerest tritt hier augenscheinlich in die Benzylgruppe ein. Mehrere derartige Sulfosäuren von benzylyrten Methylvioletts kommen als verschiedene Marken von Säureviolett in den Handel.

7. Methylgrün $[C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3 \cdot Cl_2]$.

Lit. E. u. O. Fischer, Ber. 1879, 2350.

Das Methylgrün kommt jetzt fast ausschliesslich in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes in den Handel. Dasselbe bildet schön grünlänzende Krystallblättchen, welche sich in Wasser mit prachtvoll bläulich grüner Farbe lösen. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien nur sehr schwer und unvollständig gefällt. Kochsalz fällt nur das Zinkdoppelsalz, nicht aber das reine Chlorhydrat. Das Methylgrün geht durch Erhitzen auf etwas über 100° unter Verlust von Chlormethyl in Violett über (Unterschied von Bittermandelölgrün). Am deutlichsten zeigt sich diese Erscheinung, wenn man einen mit der Grünlösung getränkten Papierstreifen vorsichtig über der Flamme erhitzt. Auch an gefärbten Stoffen lässt sich dieser Farbenwechsel wahrnehmen.

Das Methylgrün kommt in verschiedenen Marken in den Handel. Die reinsten und werthvollsten Marken zeigen eine mehr in's Gelbgrün spielende Nüance. Die blauen Sorten sind noch mehr oder weniger mit Violett verunreinigt und stehen niedriger im Preise.

Das Methylgrün zeigt in Betreff seiner färbenden Eigenschaften einige Abweichungen von den übrigen Rosanilinderivaten. Es färbt sich direct nur auf die Seidenfaser, während Wolle an und für sich wenig davon fixirt. Um es auf Wolle zu färben wird diese am besten zuvor mit präcipitirtem Schwefel imprägnirt.

Auf ein Kilo Wolle wendet man eine Lösung von 500 g unterschweflig-saurem Natron in 30 l Wasser an. Man setzt der Flüssigkeit 100 g Schwefel-

säure zu, weicht die Wolle ein und lässt sie 12 Stunden darin liegen. Der sich ausscheidende Schwefel schlägt sich zum grössten Theil auf der Wollfaser nieder, welche dadurch die Fähigkeit erlangt, das Methylgrün zu fixiren. Die herausgenommene Wolle muss so lange gewaschen werden, bis sie nicht mehr sauer reagirt. Da eine Lösung des Methylgrüns sich beim Kochen allmählich unter Violettbildung zersetzt, so wird in einem 50—60° warmen Bade ausgefärbt.

Baumwolle wird zuvor mit Gerbsäure gebeizt. Häufig wird dem Methylgrün durch ein Bad von Pikrinsäure nachträglich eine gelblichere Färbung ertheilt.

Das Methylgrün, welches durch Behandeln des Methylvioletts mit Chlormethyl dargestellt wird, findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung und ist fast vollständig durch das wohlfeilere und farbkräftigere Bittermandelölgrün verdrängt worden, welches ausserdem den Vortheil hat, Wolle direct zu färben und gegen Hitze beständig zu sein.

8. Malachitgrün $[C_{19}H_{13}N_2(CH_3)_4 \cdot HO]$.

(Bittermandelölgrün, Victoriagrün, Solidgrün, Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol.)

Lit. O. Döbner, D. P. No. 4322.

E. u. O. Fischer, Ber. 1878, 1879.

Farblose Base, welche mit Säuren analog dem Rosanilin unter Wasserabspaltung gefärbte Salze bildet.

Diese Salze sind Verbindungen des inneren Anhydrids $C_{23}H_{24}N_2$ mit 1 Mol. Säure. Von den Salzen zeichnen sich besonders das Chlorzinkdoppelsalz und das Oxalat durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Die Salze sind grün mit metallischem Reflex und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol mit prachtvoll grüner Farbe. — Alkalilauge fällt daraus sofort, Natriumcarbonat und Ammoniak langsam die farblose Base. Starke Mineralsäuren führen die Farbe durch Gelbgrün schliesslich in ein schmutziges Gelbbraun über. Die aus den Salzen abgeschiedene Base löst sich anfangs ziemlich farblos in verdünnten Säuren. Erst beim Erwärmen tritt die Farbstoffbildung ein. Durch Reduction wird der Farbstoff in die entsprechende Leukobase übergeführt. Das Malachitgrün unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Methylgrün dadurch, dass seine Farbe nicht wie bei diesem durch Erhitzen in Violett übergeht. Man kann durch diese Eigenschaft auch die Producte auf gefärbten Stoffen leicht von einander unterscheiden. Das Malachitgrün ist ein schöner, sehr starker Farbstoff. Es färbt sich auf Wolle direct, auf Baumwolle mit Hülfe von Tanninbeize.

Darstellung. Durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Chlorzink und Dimethylanilin wird die dem Grün entsprechende Leukobase, das

Tetramethyldiamidotriphenylmethan, dargestellt und diese durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in den Farbstoff übergeführt.

9. Brillantgrün.

Dieser Farbstoff ist in chemischer Hinsicht von dem vorigen dadurch unterschieden, dass er statt der Methylgruppen Aethylgruppen enthält. Man erhält ihn durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Leukobase.

Das Brillantgrün kommt meistens in Form seines krystallisirten Sulfats in den Handel und unterscheidet sich vom Malachitgrün durch eine gelblichere Nüance.

10. Säuregrün. S.

Dieser Farbstoff unterscheidet sich von dem vorhergehenden wesentlich dadurch, dass er eine Sulfosäure ist und nach Art der Säurefarbstoffe im sauren Bade anfärbt.

Man stellt durch Einwirkung von Benzyläthylanilin auf Benzaldehyd das entsprechende Diäthylidibenzylidiamidotriphenylmethan dar. Dieses wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure übergeführt und letztere zum Farbstoff oxydirt.

Die Nüance ist ein gelbstichiges Grün.

11. Patentblau (Höchster Farbwerke).

Ein hydroxyliertes Malachitgrün, erhalten durch Einwirkung von Metaoxybenzaldehyd auf Dimethylanilin, zeichnet sich durch seine stark blautichige Nüance aus. Die Disulfosäure dieses Körpers färbt Seide und Wolle mit grünstichig blauer Farbe an, und diese Färbungen zeichnen sich durch grosse Licht- und Walkechtheit aus. Das Patentblau scheint hauptsächlich als Ersatz für Indigocarmin angewandt zu werden.

Eigenthümlich ist, dass die Nüance des Patentblaus durch Alkalien nicht verändert wird, während letztere sonst die meisten Amidotriphenylmethanfarbstoffe entfärben.

12. Auramin [$C_{17}H_{15}N_3HCl$].

Dieser in den letzten Jahren in den Handel gekommene, sehr werthvolle gelbe Farbstoff wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetramethyldiamidobenzophenon (durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylanilin erhalten) dargestellt.

Das Auramin ist das Chlorhydrat einer farblosen Base. Durch Kochen mit Säuren wird dasselbe leicht in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten.

Das Auramin ist einer der wenigen basischen gelben Farbstoffe, welcher sich als solcher auf tannirte Baumwolle färbt, und ist namentlich durch seine rein gelbe Nüance von hohem Werth.

Es findet namentlich in der Kattundruckerei eine ausgedehnte Verwendung.

13. Chrysanilin (Phosphin) [$C_{20}H_{17}N_3$ und $C_{19}H_{15}N_3$].

Bildet im reinen Zustande ein hellgelbes, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Es ist eine ausgesprochene Base und bildet meistens leicht lösliche, gut krystallisirende Salze, welche sehr schöne gelbe Farbstoffe darstellen.

Das am schwersten lösliche, krystallisationsfähigste Salz ist das Nitrat. Das Chrysanilin gehört in die Reihe der Acridinfarbstoffe und sein einfachster Repräsentant $C_{19}H_{15}N_3$ muss als Diamidophenylacridin angesehen werden. Wie alle diese Körper zeigt es eine grosse Beständigkeit gegen chemische Reagentien. Höchst merkwürdig ist die grosse Beständigkeit dieses Körpers. Die Base lässt sich unter anderm theilweise unzersetzt destilliren. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich, ohne Veränderung zu erleiden. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung das Nitrat in schönen Krystallen ab. Brom scheint substituierend darauf einzuwirken; das entstehende Substitutionsproduct ist ebenfalls ein gelber Farbstoff.

Das Phosphin des Handels ist stets mehr oder weniger reines Chrysanilinnitrat. Es enthält wohl meistens die beiden oben erwähnten Homologen. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, so erhält man nach dem Erkalten das Salz in Form eines Conglomerats von feinen gelben Krystallnadeln. Mineralsäuren verändern die Farbe der Chrysanilinlösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe, rauchende verwandelt es theilweise in eine Sulfosäure. Eine Chrysanilinlösung wird durch Zinkstaub entfärbt, die Färbung kehrt jedoch an der Luft sehr schnell wieder zurück. Das Chrysanilin ist ein schöner gelber Farbstoff, dessen Nüance etwas in's Röthliche hinüberspielt. Seiner allgemeinen Anwendung steht vor Allem sein ziemlich hoher Preis entgegen.

Das Chrysanilin färbt sich im neutralen Bade direct auf Wolle und Seide, ausserdem auf mit Tannin gefärbter Baumwolle. Durch das Chrysoidin, das Auramin und andere gelbe basische Farbstoffe hat es seine frühere Bedeutung als solches fast gänzlich verloren.

Darstellung. Das Chrysanilin bildet sich bei der Darstellung des Rosanilins mit Arsensäure oder Nitrobenzol als Nebenproduct. Es wird aus den Mutterlaugen des Fuchsin durch umständliche partielle Fällung

abgeschieden und schliesslich durch Krystallisation aus concentrirter Salpetersäure gereinigt.

14. Ledergelb.

Unter dieser Bezeichnung kommt ein gelber Farbstoff in den Handel, welcher aus den bei der Fabrikation des Fuchsins abfallenden Mutterlaugen als Nebenproduct gewonnen wird. Das Ledergelb ist ein sehr unreines Product, welches Chrysanilin und nebenbei wahrscheinlich noch andere gelbe Farbstoffe enthält.

Es findet ausschliesslich in der Lederfärberei Anwendung.

15. Benzoflavin.

Unter diesem Namen kommen Isomere des Chrysanilins und seiner Homologen in den Handel, welche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Metaphenylen und Toluylendiamin und nachfolgende Oxydation dargestellt werden. Die Körper haben eine rein gelbe, dem Auramin ähnliche Nüance und besitzen vor diesem den Vorzug der Säurebeständigkeit. An Lichtechtheit stehen sie demselben jedoch erheblich nach. Letzteres gilt auch von einem unter dem Namen Acridingelb (Leonhardt) in den Handel kommenden Diamidoacridin.

16. Grenadin (Grenade, Cerise).

Unter diesem Namen finden sich Farbstoffe im Handel, welche bei der Fabrikation des Rosanilins als Nebenproducte abfallen. Dieselben enthalten meist noch viel Rosanilin, ausserdem aber Chrysanilin und violette Farbstoffe (Mauvanilin?). Derartige Producte zeigen in der Art und Weise zu färben den Charakter der Rosanilinfarbstoffe. Ihre Nüance ist wenig rein, meist etwas in's Gelbliche spielend. Sie werden besonders in der Lederfärberei angewandt und dienen ausserdem zur Herstellung von Misch- und Modefarben.

17. Safranin [$C_{21}H_{20}N_4$].

Ist eine starke Base, deren Salze schön rothe Farbstoffe darstellen. Das übliche Handelsproduct ist das Chlorhydrat. Es bildet dieses in reinem Zustande metallisch schimmernde braune Krystallnadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, noch leichter in Alkohol löslich sind. Die Farbe der concentrirten Lösungen ist gelbroth, die der verdünnten rosenroth. Die alkoholische Lösung zeigt starke gelbbraune Fluorescenz, welche Eigenschaft der wässrigen Lösung abgeht.

Das Safranin ist einer der wenigen Farbstoffe, deren Base in Wasser löslich ist und deren Salze durch Alkalien nicht zersetzt werden. Eine

wässrige Lösung von salzsaurem Safranin wird deshalb durch verdünnte Natron- oder Kalilauge nicht gefällt; concentrirte Alkalilaugen scheiden dagegen das unveränderte Chlorhydrat ab. Das Safranin zeigt sehr bemerkenswerthe Farbenveränderungen bei Einwirkung concentrirter Säuren.

Concentrirte Salzsäure färbt es prachtvoll blau, concentrirte Schwefelsäure dagegen grün. Letztere Färbung geht durch allmähliches Verdünnen mit Wasser durch Blau und Violett wieder in Roth über. Durch Kochen mit Zinkstaub wird es in eine leicht an der Luft oxydirbare Küpe übergeführt.

Das Handelsproduct bildet gewöhnlich ein braunes Pulver. Ausser dem nach obiger Formel zusammengesetzten Safranin scheinen noch verschiedene Homologen desselben zu existiren, welche in ihrer Nüance wenig differiren. Im Allgemeinen zeigt das Safranin eine Nüance, welche zwischen der des Fuchsin und des Eosin in der Mitte steht. Es wird zu Rosatönen meistens auf Baumwolle, öfters auch, mit gelben Farbstoffen gemischt, zur Herstellung von Ponceau benutzt.

Es färbt sich im neutralen Bad auf Wolle und Seide direct. Ungebeizte Baumwolle fixirt es ebenfalls, jedoch nicht in genügender Menge. Man beizt dieselbe deshalb mit Tannin, auch pflegt man dem Bade noch etwas Brechweinstein hinzuzufügen. Leider zeichnet sich das Safranin unvortheilhaft durch geringe Lichtbeständigkeit aus.

Darstellung. Amidoazotoluol wird in Gegenwart von Toluidin oder Anilin mittelst Zinkstaub und Salzsäure reducirt. Es spaltet sich das Amidoazotoluol dabei in Paratoluyldiamin und Toluidin. Das Gemenge dieser Basen wird in salzsaurer Lösung einer Oxydation durch chromsaures Kali unterworfen.

Dem Safranin sehr nahestehende Farbstoffe sind das von Witt entdeckte Toluylenroth und ein unter dem Namen Neutralviolett in den Handel kommendes Product. Letzteres wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metaphenylendiamin dargestellt.

Diese Körper zeigen gegen Schwefelsäure ähnliche Reactionen wie das Safranin, sind jedoch im Allgemeinen von schwächerem Basencharakter. Aus ihren Salzen scheidet Ammoniak die mit gelblicher Fluorescenz in Aether löslichen Basen ab. Die Körper finden hauptsächlich in der Baumwollfärberei Verwendung.

18. Naphtalinrosa (Magdalaroth) $[C_{30}H_{20}N_4]$.

Das Naphtalinrosa ist ein Farbstoff, welcher sich dem Safranin in vieler Hinsicht an die Seite stellen lässt. Wie bei diesem werden seine Salze durch ätzende Alkalien nicht zerlegt. Es bildet bei der Reduction ebenfalls eine sich an der Luft sofort wieder färbende Küpe. Concentrirte

Schwefelsäure löst es mit grünlich schwarzer Farbe. Das Chlorhydrat, welches den eigentlichen Farbstoff bildet, stellt feine braune Nadeln dar, welche sich schwierig in Wasser, leicht in Spiritus lösen. Es erzeugt auf Seide, namentlich bei sehr schwacher Färbung einen schön fluorescirenden Rosaton und findet in der Seidenfärberei eine beschränkte Anwendung.

Darstellung. Das Naphtalinrosa lässt sich durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin und unter Zusatz von Eisessig darstellen.

19 Mauveïn (Perkin's Violett) $[C_{27}H_{24}N_4]$.

Das freie Mauveïn stellt ein in Wasser unlösliches, mit blavioletter Farbe in Alkohol lösliches Pulver dar. Es ist eine sehr starke Base, welche aus Ammoniumsalzen Ammoniak ausscheidet und sich mit Kohlen-säure zu verbinden im Stande ist. Die Lösung der Salze zeigt eine purpurrothe, ungefähr der des Kaliumpermanganats ähnliche Nüance. Die meisten sind gut krystallisirbar, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger löslich. Das Mauveïn und seine Salze lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Violett übergeht. Concentrirte Salzsäure färbt es blau. Auf Wolle und Seide erzeugt es eine zwischen Violett und Bordeaux stehende Nüance. Das Mauveïn ist der am längsten bekannte und zuerst fabricirte Anilinfarbstoff und hat augenblicklich fast nur noch historische Bedeutung. Das Mauveïn findet noch zum Drucken der englischen Briefmarken, sowie zum Weissfärben von Seide eine beschränkte Verwendung.

Darstellung. Anilin (mit Toluidin gemischt?) wurde in Form seiner Salze mit einer neutralen Lösung von Kaliumbichromat oder einem anderen Oxydationsmittel gemischt. Aus den entstandenen Oxydationsproducten wurde der Farbstoff mit Holzgeist ausgezogen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr gering, wesshalb der Preis des Productes ein ziemlich hoher war. Gegenwärtig stellt man ein ähnliches Product durch Oxydation eines Gemisches von p-Amidodiphenylamin und o-Toluidin dar. Es kommt dieser Farbstoff unter dem Namen „Rosolan“ in den Handel.

20 Anilinblau (Triphenylrosanilin) $[C_{20}H_{17}N_3 \cdot HO(C_6H_5)_3]$.

Bildet die Grundlage einer Reihe von sehr wichtigen blauen Farbstoffen. Es findet einmal in Form seines salzsauren oder essigsauren Salzes, vor Allem aber in Form seiner verschiedenen Sulfosäuren Anwendung.

Man unterscheidet unter den Handelswaaren folgende Hauptgruppen:

Spritblau-Triphenylrosanilin

Chlorhydrat oder Acetat.

Alkaliblau-Triphenylrosanilinmonosulfosäure.

Wasserblau-Triphenylrosanilin

Di-, Tri- oder Tetrasulfosäure.

I. Spritblau $[C_{20}H_{17}N_3(C_6H_5)_3Cl]$.

Das salzsaure Triphenylrosanilin bildet in reinem Zustande kleine, grünlänzende Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in heissem Anilin und Eisessig lösen. Die Farbe der Lösungen ist ein reines, in's Grün spielendes Blau. Die dem Salze zu Grunde liegende Base ist farblos, in Alkohol leicht, schwieriger in Aether löslich. Die Lösungen sind schwach roth gefärbt. Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung das Chlorhydrat aus. Das Acetat ist etwas leichter in Spiritus löslich als das Chlorhydrat.

Im Handel finden sich verschiedene Marken, welche von einem reinen, grünstichigen Blau in's Violetts hinüberspielen. Das Spritblau bildet gewissermaassen den Uebergang von den Neutralfarbstoffen zu den Säurefarbstoffen.

Auf Wolle und Seide färbt man es in einem stark mit Schwefelsäure angesäuerten Bade, dem man nach und nach die spirituöse Blaulösung hinzugeibt. Baumwolle beizt man zuvor, indem man sie zuerst mit einer starken Seifenlösung, darauf mit essigsaurer Thonerde behandelt. Man färbt dann schliesslich in derselben Weise, jedoch in neutralem Bade aus.

Darstellung. Durch Erhitzen von Rosanilinbase mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von Benzoesäure. Für die Erzielung von rein blauen Nüancen ist ein möglichst reines Anilin nöthig, während röthliche Nüancen mit toluidinhaltigem Anilin erhalten werden.

Das aus Pararosanilin dargestellte Blau zeichnet sich durch eine sehr reine, grünstichige Nüance aus. Wie das gewöhnliche Triphenylrosanilin, wird es selten als solches angewandt, sondern dient hauptsächlich zur Darstellung der unten beschriebenen Sulfosäuren.

II. Alkaliblau.

Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins oder vielmehr die Salze derselben spielen unter dem Namen Alkaliblau eine äusserst wichtige Rolle in der Farbenindustrie. Die Monosulfosäure des Triphenylrosanilins bildet ein in Wasser schwer lösliches blaues Pulver. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit schwach graublauer Farbe. Sie zeigen die für ihre Anwendung wichtige Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit der Wolle und Seidenfaser zu vereinigen. In einem sauren Bade, dem Avivirbade,

kommt darauf die Farbe zur vollständigen Entwicklung. Die Hauptanwendung findet das Alkaliblau in der Wollfärberei. Das Alkaliblau wird in folgender Weise gefärbt: Man netzt die Wolle oder Seide in einem Bade, dem man etwas Borax (etwa 15 Proc. des zu färbenden Stoffes) hinzufügt. Man fügt die Farbstofflösung hinzu und zieht, während man auf dem Wasserbade erhitzt, so lange um, bis das Bad fast farblos geworden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden. Man nimmt heraus, spült in Wasser und bringt den Stoff in ein Avivirbad, dem man etwa 1 Proc. Schwefelsäure hinzufügt. Die schwach graublaue Färbung des Stoffes nimmt in dem sauren Bade die volle blaue Färbung an. Da man bei dieser Art zu färben die Nüance erst nach dem Aviviren beobachten kann, so muss der Färber die Stärke der angewandten Farbstoffmenge zuvor genau kennen. Im Grossen wird das alte Färbebad nach Hinzufügung von neuem Farbstoff stets weiter benutzt.

Darstellung. Das Alkaliblau wird durch vorsichtige Behandlung des Triphenylosanilins mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Die durch Wasser ausgefällte Sulfosäure wird gut ausgewaschen und durch Abdampfen mit Natronlauge in das Natronsalz verwandelt. Je nach der Qualität des angewandten Spritblaus erhält man grünstichige oder rothstichige Nüancen. Dem Alkaliblau wird gegenwärtig durch das Victoriablau (siehe unten) grosse Concurrrenz gemacht.

III. Wasserblau. (Säurefarbstoff.)

Unter Wasserblau versteht man die höheren, leichter löslichen Sulfosäuren des Triphenylosanilins. Dieselben unterscheiden sich vom Alkaliblau dadurch, dass sie in freiem Zustande leicht in Wasser löslich sind. Man unterscheidet ausser den röthlichen und grünstichigen Handelsmarken Wasserblau für Seide und Wasserblau für Baumwolle. Ersteres ist ein Gemenge von Di- mit etwas Trisulfosäure. Es wird aus wässriger Lösung durch Säure und Kochsalz noch gefällt, während diese Eigenschaft dem letzteren, welches Trisulfosäure neben Tetrasulfosäure enthält, abgeht.

In der Wollfärberei findet das Wasserblau selten Anwendung, da es dem Alkaliblau an Waschechtheit bedeutend nachsteht.

Man färbt das Wasserblau auf Seide unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Baumwolle wird erst mit einer starken Seifenlösung, dann mit Alaunlösung behandelt und schliesslich in schwach saurem Bade ausgefärbt.

Darstellung. Das Wasserblau wird durch länger andauernde und energischere Behandlung des Spritblaus mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Da die leicht löslichen Sulfosäuren aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser nur unvollständig fällbar sind, wird diese meist mit Kalk neutralisirt, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat ausscheidet,

während das Kalksalz der Sulfosäure in Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen gewonnen wird.

21. Diphenylaminblau.

Aus dem Diphenylamin wird ein blauer Farbstoff dargestellt, welcher dem aus Rosanilin dargestellten Blau sehr ähnlich ist, sich vor diesem jedoch durch eine viel reinere, grünstichige Nüance auszeichnet. Das Diphenylaminblau lässt sich ebenso wie das Triphenylrosanilin in Sulfosäuren verwandeln und kommt sowohl in der Form von Alkali-, als auch von Wasserblau zur Verwendung.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution des Diphenylaminblaus ist noch nichts Sicheres bekannt, doch ist anzunehmen, dass es ein Triphenylpararosanilin sei.

Darstellung. Diphenylamin wird mit Oxalsäure oder Chlorkohlensstoff erhitzt und der entstandene Farbstoff durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt.

Das durch Behandlung des Pararosanilins mit Anilin erhaltene Triphenylpararosanilin ist dem Diphenylaminblau sehr ähnlich, vielleicht sogar mit diesem identisch; es hat zur Zeit das letztere in seiner Anwendung beinahe gänzlich verdrängt. Auch aus Methyl-diphenylamin wurde ein Blau dargestellt, welches gegenwärtig aber fast vom Markt verschwunden ist.

22. Victoriablau $[C_{33}H_{31}N_3HCl]$.

Dieser den Rosanilinfarbstoffen nahe stehende Körper wird durch Einwirkung von α -Naphthylphenylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gewonnen. Derselbe ist ausser dem Methylenblau der einzige technisch angewandte blaue basische Farbstoff. Er färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle mit schön rein blauer Nüance an. Ein unter dem Namen „Nachtblau“ in den Handel kommendes Product wird in ähnlicher Weise aus α -Naphthyl-*p*-Tolylamin dargestellt. Leider sind diese Farbstoffe sehr wenig lichtecht. Diese Producte sind in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich, die Lösung wird durch Säuren gelbbraun gefärbt, was bei dem Methylenblau nicht der Fall ist. Alkalien fällt sie rothbraun.

23. Methylenblau $[C_{16}H_{18}N_3S Cl + Zn Cl_2]$.

Der einzige zur technischen Verwendung kommende Repräsentant der basischen schwefelhaltigen Farbstoffe. Das Chlorzinkdoppelsalz, welches den Hauptbestandtheil des Handelsproductes bildet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, kupferglänzenden Prismen. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird daraus, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Chlorzink, durch Kochsalz abgeschieden.

Das Methylenblau besitzt in Lösung eine reine, grünstichige blaue Farbe. Verdünnte Säuren, sowie Ammoniak verändern dieselbe nicht. Natronlauge bewirkt in verdünntem Zustande eine blaue Fällung, bei Anwendung von concentrirter Lauge ist diese schwach röthlich-violett gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelbgrüner, concentrirte Salzsäure mit schwach blaugrüner Farbe. Zusatz von Wasser stellt das ursprüngliche Blau wieder her. Reducirende Agentien, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zinkstaub, entfärben die blaue Lösung schnell. Die Farbe kehrt an der Luft langsam wieder zurück, augenblicklich, wenn man der sauren Lösung ein Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat) hinzufügt. Letzteres Verhalten gestattet, namentlich den Farbstoff auf dem Gewebe zu erkennen. Schwefelammonium erzeugt auf diesem sofort einen weissen Fleck, welcher nach dem Ansäuern sich sehr langsam von selbst, beim Betupfen mit Eisenchlorid augenblicklich wieder blau färbt.

Das Methylenblau ist ein sehr werthvoller Farbstoff, welcher namentlich in der Baumwollen-Färberei und -Druckerei eine wichtige Rolle spielt. Auf Wolle und Seide erzeugt es direct schön grünlich-blaue Töne. Mit Tannin gebeizte Baumwolle nimmt dadurch eine etwas matte indigoartige Nüance an, welche in der Färberei sehr beliebt ist. An Lichtechtheit soll es das Indigblau übertreffen.

Darstellung. Dimethylanilin wird durch Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in Nitrosodimethylanilin übergeführt und dieser Körper durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt. Der Farbstoff bildet sich, wenn letztere Base in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit einem Oxydationsmittel behandelt wird. Gegenwärtig ist ein anderes Verfahren in Aufnahme gekommen, bei welchem Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Dimethylanilin und unterschwefligsaurem Natron oxydirt wird.

24. Indophenol [$C_{18}H_{16}N_2$].

Dieser durch gemeinsame Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin und α -Naphthol dargestellte Farbstoff wird ausschliesslich, der Indigküpe analog, in Form seiner alkalilöslichen Leukoverbindung auf der Faser applicirt. Letztere wird durch Oxydation an der Luft oder mit Hülfe eines Oxydationsmittels in den unlöslichen Farbstoff verwandelt.

Das Handelsproduct bildet meist ein braunschillerndes Pulver, welches sich nicht in Wasser, ziemlich leicht mit blauer Farbe in Weingeist und Benzol löst.

Die alkoholische Lösung färbt sich durch Säuren roth. Ein Säureüberschuss zersetzt beim Erwärmen das Indophenol unter Entfärbung.

Alkalien stellen die Farbe nicht wieder her, ein Verhalten, welches zur sicheren Erkennung des Körpers dient.

Ohne diese Säureempfindlichkeit würde der Farbstoff durch seine Licht- und Seifenechtheit dem Indigo eine bedeutende Concurrenz machen.

Das Indophenol kommt ausserdem in Form seiner Leukoverbindung als Paste in den Handel.

Indophenol findet in der Druckerei, ausserdem aber in der Färberei in Form einer mit Indigo gemischten Küpe Verwendung.

25. Gallocyanin (Violet solide) $[C_{15}H_{14}N_2O_2]$.

Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure.

Er kommt ausschliesslich für den Kattundruck zur Verwendung und wird in Form seines Chromoxydlacks auf der Faser fixirt.

Das Gallocyanin kommt als Pulver oder in Teigform in den Handel. Es ist wenig löslich in Wasser und Weingeist. Es besitzt sowohl die Eigenschaften einer schwachen Base, als die einer Säure. Verdünnte Salzsäure löst es schwierig mit röthlicher, freie und kohlen saure Alkalien leicht mit violetter Farbe. Essigsäure scheidet es aus dieser Lösung ab. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es blau gelöst. Das Gallocyanin erzeugt auf Chromoxydbeize ein schönes blaustichiges, sehr beständiges Violett. Ein Methyläther des Gallocyanins findet unter dem Namen „Prune“ ebenfalls technische Verwendung.

26. Meldols'sches Blau $[C_{18}H_{15}N_2OCl]$.

(Neublau, Naphtolblau, Echtblau.)

Dieser schon vor längerer Zeit von Meldols durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β -Naphtol dargestellte Farbstoff hat seit einigen Jahren Anwendung in der Baumwollfärberei und -druckerei gefunden. Das Handelsproduct (Chlorzinkdoppelsalz) bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, dessen Staub die Schleimhäute in hohem Grade reizt. Es löst sich leicht mit blauvioletter Farbe in Wasser, mit grünlichblauer in concentrirter Schwefelsäure.

Auf tannirter Baumwolle erzeugt es ein violettstichiges Graublau, welches ziemlich licht- und seifenecht ist. Ein dem Meldols'schen ähnlich constituirter Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dioxynaphtalin und ist unter dem Namen „Muscarin“ bekannt.

Die Zahl der aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen und Aminen dargestellten Farbstoffe ist eine sehr grosse.

Die meisten derartigen Körper können hier jedoch als minder wichtig übergangen werden.

27. Induline.

Durch Einwirkung von Anilin auf Azo- und Nitroverbindungen, namentlich auf Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxy- und Nitrobenzol entsteht eine Anzahl von grauen und graublauen Farbstoffen, welche eine gewisse Bedeutung in der Farbenindustrie erlangt haben. Die Farbstoffe sind basischer Natur, bilden jedoch mit Säuren Salze, welche in Wasser nicht oder doch nur sehr schwierig löslich sind. Für die meisten Zwecke werden sie deshalb durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt.

Die Farbstoffe zeigen folgende Reactionen: In Wasser sind die nicht sulfonirten Körper fast unlöslich, Spiritus löst sie ziemlich reichlich. Die Farbe der Lösung ist ein mehr oder minder rothstichiges Graublau. Alkalien färben die Lösung rothviolett. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grünlich blauer Farbe; Wasser scheidet daraus, wenn Erhitzung vermieden war, das schwerlösliche Sulfat aus. Die Sulfosäuren sind als solche in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkalien lösen sie mit der rothvioletten Färbung der freien Base. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird aus concentrirten Lösungen die Sulfosäure gefällt.

Die Sulfosäuren der Induline sind sehr geschätzte Wollfarbstoffe. Sie färben sich unter Zusatz von Alaun oder Schwefelsäure und Glaubersalz. Die Nüance ist ein dem Indigo ähnliches Graublau.

Spritlösliche Induline fixiren sich auf der mit Tannin gebeizten Baumwolle und finden in der Kattundruckerei eine ziemlich starke Verwendung.

Man fixirt dieselben durch das sogenannte Acetilverfahren. Die sehr fein vertheilten Spritinduline werden mit Monacetin oder Diacetin (den Essigsäureäthern des Glycerins) und Tannin aufgedruckt.

Die Acetine lösen beim Dämpfen das Indulin auf, werden aber schliesslich in Essigsäure und Glycerin gespalten, wovon erstere entweicht. Gleichzeitig geht das gelöste Indulin mit dem Tannin die Lackbildung ein und wird auf der Faser fixirt.

Unter dem Namen „Nigrosin“ kommen Producte in den Handel, welche durch Einwirkung von Nitrobenzol und Nitrophenol auf Anilin dargestellt werden. Sie kommen als Sulfosäuren zur Verwendung und erzeugen auf Wolle den Indulinen ähnliche, aber weniger reine Nüancen.

Vielleicht sind die Nigrosine nichts anderes als unreine Induline.

28. Paraphenylenblau.

Dieser Farbstoff entsteht durch Einwirkung von Paraphenylendiamin auf Amidoazobenzol, Azophenin, Azobenzol, wie überhaupt auf Körper, welche bei ähnlicher Behandlung mit Anilin Induline liefern.

Das Paraphenylenblau ist, nach dieser Bildung zu urtheilen; ein Amido-derivat des Indulins, und dieser Voraussetzung entsprechen auch seine Eigenschaften. Es besitzt einen stärkeren Basencharakter, seine Salze sind beständig und in Wasser löslich. Es findet hauptsächlich in der Baumwollfärberei und -druckerei Verwendung und erzeugt auf Tanninbeize ein sehr dunkles schwärzliches Blau.

29. Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3$.

Die von Fischer und Hepp entdeckte Farbstoffklasse der Rosinduline schliesst Körper in sich, die zu den Indulinen in naher Beziehung stehen, sich von diesen aber durch die rothe Farbe unterscheiden.

Das aus Anilidonaphtochinonanil und Anilin dargestellte Rosindulin kommt in Form seiner Sulfosäure unter dem Namen „Azocarmin“ in den Handel und ist ein rother, wegen seines grossen Egalisirungsvermögens geschätzter Wollfarbstoff, der sich vor dem sonst ähnlichen Säurefuchsin durch eine völlige Alkalibeständigkeit und grössere Lichtechtheit auszeichnet.

B. Azofarbstoffe.

Die Azofarbstoffe bilden eine gut charakterisirte chemische Gruppe, welche in letzter Zeit eine bedeutende Wichtigkeit erlangt hat. Während die älteren Azofarben basische Farbstoffe waren, sucht man jetzt meistens durch Einführung von Sulfogruppen Säurefarbstoffe zu erzielen, welche sich vor jenen durch grössere Beständigkeit auszeichnen und eine allgemeinere Anwendung gestatten.

1. Amidoazobenzol $[C_{12}H_9N_2 \cdot NH_2]$.

Bildet im freien Zustande goldgelbe Nadeln und Blättchen, welche bei 127° schmelzen, bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol lösen. Mit Säuren vereinigt es sich zu gut krystallisirbaren, jedoch sehr unbeständigen Salzen. Dieselben besitzen meist einen stahlblauen Reflex und lösen sich nur schwierig in säurehaltigem Wasser. Durch reines Wasser werden sie fast vollständig zersetzt. Die saure Lösung besitzt eine schön rothe Farbe. Alkohol löst das Nitrat und Chlorhydrat ziemlich leicht, das Sulfat schwierig. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit gelbbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Roth übergeht. Reducirende Substanzen, z. B. Salzsäure und Zinkstaub oder Zinn, spalten das Amidoazobenzol in Anilin und Paraphenyldiamin. Salpetrige Säure verwandelt es in Diazo-Azobenzol.

Amidoazobenzol als solches hat nur sehr kurze Zeit als gelber Farbstoff Verwendung gefunden. Gegenwärtig dient es ausschliesslich zur Herstellung des Echtgelbs (Amidoazobenzolsulfosäure) sowie der Tetrzofarben und des Indulins. Auch höhere Homologen desselben finden Verwendung, so namentlich das Amidoazotoluol, welches unter anderm das Durchgangsmaterial bei der Safraninbereitung bildet.

2. Chrysoïdin (Diamidoazobenzol) $[C_{12}H_8N_2(NH_2)_2]$.

Lit. N. O. Witt, Ber. X, 654.

Bildet als Base schön gelbe, bei $117,5^{\circ}$ schmelzende Nadeln, welche sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Es bildet mit 1 Mol. Säure beständige Salze, deren Lösungen schön gelb gefärbt sind. Das Chlorhydrat krystallisirt entweder in anthracitschwarzen Octaëdern oder in feinen, gallertartig verfilzten Nadeln, je nach der Concentration der Lösung und der Zeitdauer des Erhaltens derselben.

Die Lösung der einsäurigen Salze wird durch einen Ueberschuss von Mineralsäuren schön roth gefärbt, ähnlich wie dieses beim Amidoazobenzol der Fall ist. Die entstehenden zweisäurigen Salze sind sehr unbeständig und in festem Zustande nicht zu erhalten.

Das Chrysoïdin ist ein sehr starker, schön gelber Farbstoff, welcher jedoch leider nicht besonders licht- und luftbeständig ist. Es färbt sich auf Wolle und Seide direct im neutralen Bade. Baumwolle vermag ebenfalls eine gewisse Quantität ohne Beize zu fixiren, für ein gutes Ausfärben ist dieselbe jedoch zuvor mit Tannin zu beizen.

Darstellung. Eine verdünnte Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol wird mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von Metaphenylendiamin gemischt.

Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

3. Triamidoazobenzol $[C_{12}H_7N_2(NH_2)_3]$.

(Phenylenbraun, Vesuvin, Manchesterbraun.)

Bildet im reinen Zustande gelbbraune, bei 137° schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es bildet zweisäurige Salze, welche in Wasser (vielleicht unter Abspaltung eines Theils der Säure) leicht löslich sind. Die Lösung derselben ist gelbbraun und wird durch einen Säureüberschuss rothbraun gefärbt.

Das Handelsproduct enthält neben Triamidoazobenzol noch andere Basen, welche wahrscheinlich den Tetrzokörpern angehören. Es ist ein starker, schön gelbbrauner Farbstoff, welcher für Wolle, Seide und Baum-

wolle, vorzugsweise jedoch für Leder Verwendung findet. Sein Färbeverhalten ist dem des Chrysoïdins analog.

Darstellung. Das Phenylenbraun wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von salzsaurem Phenylendiamin dargestellt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und durch nochmaliges Auflösen und Fällen gereinigt.

4. Amidoazobenzolsulfosäure (Säuregelb, Echtgelb).

Lit. Grässler. D. Patent No 4186.
Grless, Ber. XV, 2858.

Das Amidoazobenzol bildet vorzugsweise zwei Sulfosäuren, eine Mono- und eine Disulfosäure. In dem Echtgelb des Handels kommen meistens beide nebeneinander in schwankenden Verhältnissen und zwar meistens in Form ihrer Natronsalze vor. Das Natronsalz der Monosulfosäure löst sich ziemlich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, die Sulfosäure wird selbst aus verdünnten Lösungen durch Zusatz von Salzsäure in Form eines fleischrothen Niederschlages gefällt. Das entsprechende Salz der Disulfosäure ist in kaltem Wasser leicht löslich. Salzsäure scheidet nur aus concentrirten Lösungen die Sulfosäure in Form von stahlblauen, dem salzsauren Amidoazobenzol ähnlichen Krystallen ab.

Die Sulfosäuren zeigen im Allgemeinen dieselben Reactionen, wie das Amidoazobenzol: verdünnte Säuren färben sie roth, concentrirte Säuren gelbbraun. Das Echtgelb färbt sich auf Wolle und Seide im schwach schwefelsauren Bade. Für Baumwolle findet es keine Verwendung. Die höheren Homologen des Amidoazobenzols, z. B. das Amidoazotoluol, liefern ein mehr in's Röthliche spielendes Gelb. In der Färberei dient das Echtgelb meistens als Nüancierungsmittel. Ausserdem bilden die Amidoazobenzolsulfosäuren das Ausgangsmaterial für die Darstellung des „Biebricher Scharlach“ und anderer Tetrazofarbstoffe.

Darstellung. Die Amidoazobenzolsulfosäuren werden durch Behandlung des Amidoazobenzols oder eines Salzes desselben mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Je nach der Stärke der Säure, der Dauer der Einwirkung oder Temperatur, erhält man vorwiegend die Mono- oder Disulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser beide gefällt werden.

5. Sulfo-Phenylamidoazobenzol [$\text{SO}_3 \text{C}_{12} \text{H}_9 \text{N}_2 \cdot \text{NH C}_6 \text{H}_5$]. (Diphenylaminorange, Orange IV, Tropäolin 00.)

Die Sulfosäure bildet violette, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Natronsalz bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Seine Lösungen werden durch Säuren rothviolett gefärbt, und selbst bei ziemlicher Verdünnung scheiden sich schillernde

Nadeln der Sulfosäure ab. Das Kalksalz ist ganz unlöslich. Im Handel kommt das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz vor.

Das Diphenylaminorange ist ein sehr schöner und starker Farbstoff, dessen Nüance ein gelbliches Orange ist. Es wird wie die meisten Säurefarbstoffe unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure gefärbt.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt) wird mit einer Lösung von Diphenylamin in verdünntem Alkohol behandelt und das Product durch Umkrystallisiren gereinigt.

Verschiedene Isomeren und Homologen des Diphenylaminorange kommen jetzt in den Handel. Das eine, unter der Bezeichnung Metanilgelb bekannte, ist ein Derivat der Diazobenzolmetasulfosäure. Es ist dem Obigen in seinen Reactionen sehr ähnlich, unterscheidet sich davon jedoch durch gelblichere Nüancen und durch grössere Löslichkeit seiner Salze. Ein zweites unter dem Namen Jaune N. bekanntes Product wird aus Paratoluidinsulfosäure und Diphenylamin dargestellt. Es unterscheidet sich von den vorstehenden dadurch, dass es durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht. Orange IV und Metanilgelb werden durch Schwefelsäure violett gefärbt. Auch Nitroderivate des Diphenylaminorange kommen zur technischen Verwendung. Dieselben werden durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

6. Sulfo-Dimethylamidoazobenzol $[\text{SO}_3 \text{C}_{12} \text{H}_9 \text{N}_2 \text{N} (\text{CH}_3)_2]$.

(Orange III, Helianthin, Tropäolin D.)

Die Sulfosäure bildet rothviolette, stahlblau schimmernde Nadeln, welche sich schwierig mit rother Farbe in Wasser lösen. Schwefelsäure löst sie mit gelbbrauner Färbung, welche beim Verdünnen in Roth übergeht. Das Natronsalz bildet schön goldgelbe, in heissem Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche Blättchen. Die Lösung wird schon durch geringe Mengen einer Mineralsäure roth gefärbt. Das Kalksalz bildet sehr schwer lösliche Blättchen. Behandelt man den Farbstoff in saurer Lösung mit Zinkstaub, so spaltet er sich in Sulfanilsäure und Dimethylparaphenylendiamin. Man kann die letztere Base sehr leicht durch die Methylenblaureaction erkennen. Man leitet zu diesem Zweck Schwefelwasserstoff in die Lösung und fügt Eisenchlorid hinzu. Der durch Kochsalz abgeschiedene Farbstoff ist leicht als Methylenblau zu charakterisiren.

Das Orange III kommt nur noch höchst selten in den Handel. Die grosse Veränderlichkeit durch Säuren steht seiner Anwendung entgegen. Es färbt sich auf Wolle und Seide am besten mittelst Alaun oder Zinnchlorid und zeigt eine etwas röthere Nüance als das vorige.

Darstellung. Zu einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure fügt man einen Ueberschuss von Dimethylanilin. Durch Zusatz von Säure wird die

nicht in Verbindung getretene Base entfernt und schliesslich die nieder fallende Sulfosäure in das Natronsalz verwandelt.

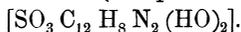
7. Sulfo-Oxyazobenzol. Tropäolin Y [$\text{SO}_3 \text{C}_{12} \text{H}_9 \text{N}_2 \cdot \text{HO}$].

Die Säure bildet braungelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen gelb wird.

Das Natronsalz bildet goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen, das Calciumsalz einen sehr schwer löslichen krystallinischen Niederschlag. Das Sulfooxyazobenzol findet kaum noch Verwendung in der Färberei, hauptsächlich wohl, weil es zu farbschwach ist und die damit erzielten Nüancen wenig schön sind. Es färbt sich nach Art der übrigen sauren Azofarbstoffe. Seine Nüance ist ein blasses Gelb, mit einem Stich in's Bräunliche.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine wässrige Phenolnatriumlösung eingetragen und der Farbstoff mit Kochsalz gefällt.

8. Sulfo-Dioxyazobenzol (Tropäolin O, Resorcingelb)



Die freie Säure bildet fast schwarzbraune, grünlich schillernde Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Das Natronsalz bildet schön orangegelbe Blättchen oder grössere Prismen. Aus seiner wässrigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht gefällt. Erst eine grössere Menge concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure veranlasst die Ausscheidung derselben. Das Resorcingelb ist ein schöner, sehr starker Farbstoff, dessen Nüance etwas gelblicher ist, als die des Diphenylaminorange. Seine Färbung geschieht wie die der vorstehenden.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine schwach alkalische Resorcinlösung eingetragen.

9. Sulfoazobenzol-Alphanaphtol [$\text{SO}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{N}_2 \text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \overset{\alpha}{\text{HO}}$].

(Tropäolin 000 No. 1, Orange I.)

Die freie Säure bildet fast schwarze, grünlich schillernde Blättchen, welche schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser geht diese durch Roth in Orange über. In den Handel kommt ausschliesslich das Natronsalz, dasselbe bildet orangegelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Mineralsäuren fällen

daraus die Säure als schwarze Krystalschüppchen. Ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung schön carmoisinroth. Die Lösung des neutralen Salzes lässt auf Zusatz von Chlorcalcium das unlösliche Kalksalz als amorphem Niederschlag fallen.

Das Orange I findet gegenwärtig nur noch beschränkte Anwendung. Die Ursache dafür ist wohl in der leichten Veränderlichkeit durch Alkalien zu suchen. Ausserdem stehen die α -Naphtholfarben den mit β -Naphthol erzielten an Schönheit nach. Es färbt Wolle und Seide nach Art der sauren Azofarben. Seine Nüance ist ein rothstichiges Orange.

Darstellung. Diazobenzolsulfosäure wird in eine alkalische Lösung von Alphanaphtol eingetragen und der gebildete Farbstoff durch Kochsalz gefällt.

10. Sulfoazobenzol-Betanaphtol [$\text{SO}_3 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{N}_2 \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{HO}$].

(Orange II, Tropäolin 000 No. II, Betanaphtholorange,
Chrysaurein.)

Die Sulfosäure bildet ein mennigrothes, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, welche beim Verdünnen in Orange übergeht. Das Natronsalz, welches dem Handelsproduct zu Grunde liegt, krystallisirt aus heissem Wasser in langgestreckten, orangegelben Blättchen, welche Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Salz bildet ein scharlachrothes Pulver. Alkalien verändern die orangegelbe Lösung desselben nicht. (Unterschied von den α -Naphtholfarbstoffen.) Das durch Zusatz von Chlorcalcium zu der Lösung entstehende Kalksalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich, wenngleich viel schwieriger als das Natriumsalz. Das Bariumsalz ist fast ganz unlöslich.

Das β -Naphtholorange ist ein sehr wichtiger Azofarbstoff, der sich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnet. Seine Nüance ist etwas gelber als die des betreffenden Alphanaphtolfarbstoffes. Er findet sowohl für sich, als zum Nüanciren scharlachrother Farbstoffe, eine ausgedehnte Verwendung in der Färberei. Er wird nach Art der sauren Azofarbstoffe gefärbt.

Darstellung. Das Orange II wird in derselben Weise aus β -Naphthol dargestellt, wie das Orange I aus α -Naphthol.

Andere orangegelbe Farbstoffe werden durch Combination von Diazobenzol mit den Sulfosäuren des β -Naphthols dargestellt. Sie unterscheiden sich von dem vorigen dadurch, dass sie von concentrirter Schwefelsäure nicht mit rother, sondern mit orangegelber Farbe gelöst werden.

11. Sulfo-Oxyazonaphtalin [$\text{SO}_3 \text{C}_{10} \text{H}_7 \text{N}_2 \text{C}_{10} \text{H}_6 \cdot \text{HO}$].

(Echtroth, Roscellin.)

Freie Säure und Natriumsalz bilden in kaltem Wasser schwierig, in heissem Wasser leichter lösliche braune Nadeln. Die Lösung derselben

ist unansehnlich braunroth. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blavioletter Farbe, welche beim Verdünnen unter Abscheidung der Sulfosäure braun wird. Das Kalksalz ist ganz unlöslich.

Das Echthroth ist ein sehr starker Farbstoff, dessen Nüance zwischen Scharlach und Bordeaux in der Mitte steht. Es ist wie die vorigen ein Säurefarbstoff.

Darstellung. Naphtionsäure (α -Naphtylaminsulfosäure) wird in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und diese in eine alkalische β -Naphtollösung eingetragen.

Die auf ähnliche Weise aus dem β -Naphtylamin dargestellten Farbstoffe zeichnen sich durch viel gelblichere Nüance aus. Ihre Reactionen sind im Allgemeinen denen des vorigen ähnlich.

Ein unter dem Namen Croceïn 3 BX in den Handel kommender Farbstoff wird durch Einwirkung der Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphtionsäure) auf die β -Naphtol- α -Monosulfosäure (Croceinsäure) dargestellt. Derselbe ist ein schönes, ziemlich gelbstichiges Ponceauroth. Er bildet ein in heissem Wasser leicht lösliches krystallinisches Kalksalz und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure rothviolett. Durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf α -Naphtol- α -Monosulfosäure entsteht ein unter dem Namen „Azorubin“ in den Handel kommender, stark blaustichiger Farbstoff.

12. Farbstoffe aus β -Naphtoldisulfosäuren.

D. R. P. No. 3229.

Das β -Naphtol bildet zwei isomere Disulfosäuren, von denen das Natronsalz der einen (als Salz R bezeichnet) sich mit Diazoverbindungen zu rötheren, das der andern (als Salz G bezeichnet) zu gelberen Farbstoffen combinirt. Beide Salze lassen sich durch Spiritus, welcher nur das Salz G löst, trennen. Das Salz R bildet namentlich mit der Diazoverbindung des Xylols und höherer Homologen des Benzols prachtvoll scharlachrothe Farbstoffe. Dieselben werden sämmtlich von Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, welche beim Verdünnen sich wenig verändert. Die Natronsalze lösen sich sämmtlich sehr leicht mit schön rother Farbe in Wasser. Die Kalksalze werden aus heissen Lösungen nicht gefällt.

Es sind hier zu erwähnen:

a) Ponceau R: Azoxylol-Disulfobetaphtol.

Dargestellt durch Combination des R-Salzes mit Diazoxylol.

b) Ponceau RR } höhere Homologen desselben.
c) Ponceau RRR }

Die Nüance dieser drei Farbstoffe ist ein schönes Scharlachroth, und zwar ist das Ponceau R die gelblichste, Ponceau R R R die bläulichste Nüance.

d) Bordeaux.

Einwirkungsproduct des R-Salzes auf Diazonaphtalin. In Wasser etwas schwerer löslich als die vorigen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer, beim Verdünnen violett werdender Farbe. Das Kalksalz ist unlöslich. Die Nüance des Farbstoffes ist viel bläulicher als die der vorigen, mit einem Stich in's Braune. Das Einwirkungsproduct von Diazonaphtalin-sulfosäure auf R-Salz kommt unter dem Namen Amaranth zur Verwendung.

e) Coccinin. Einwirkungsproduct des R-Salzes auf Orthodiazanisol. Sehr schön scharlachrother Farbstoff mit etwas bläulicher Nüance. In den Reactionen ist er wenig von den Xylidinfarbstoffen verschieden. Kalksalz in heissem Wasser ziemlich löslich.

Die zweite Disulfosäure, deren Natronsalz als „Salz G“ bezeichnet wird, bildet Farbstoffe, deren Nüance sehr viel gelbstichiger ist.

Das durch Combination mit Diazobenzol erhaltene Orange G ist ein in Wasser leicht lösliches Product, welches ein in heissem Wasser leicht lösliches, schön krystallisirbares Kalksalz liefert. Seine Nüance kommt dem des Orange II ziemlich nahe, ist jedoch etwas gelblicher. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe, welche auch beim Verdünnen unverändert bleibt, mit α -Diazonaphtalin sowie mit Diazobenzol liefert das G-Salz ein schönes Ponceauroth, von welchem sich ersteres durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und unter dem Namen „Krystallscharlach“ in den Handel kommt.

Alle Farbstoffe, welche mit den β -Naphtholdisulfosäuren dargestellt sind, besitzen übrigens eine verhältnissmässig geringe Färbekraft.

13. Orseilleersatz.

Unter diesem Namen kommt ein Farbstoff in den Handel, welcher durch Combination von diazotirtem Paranitranilin mit Naphthionsäure dargestellt wird. Wegen seiner Schwerlöslichkeit kommt der Farbstoff in Form einer Paste in den Handel. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade mit bräunlich rother Nüance an. Sein Hauptvorzug ist ein ganz vorzügliches Egalisirungsvermögen, welches ihn in dieser Hinsicht der Orseille an die Seite stellt, die er aber an Lichtechtheit übertrifft.

14. Alizarin gelb GG.

Der durch Combination von Metanitrodiazobenzol (aus Metanitrilanilin) mit Salicylsäure dargestellte Farbstoff besitzt die Eigenschaft, sich ähnlich den Alizarinfarben auf metallischen Beizen zu fixiren.

Der Farbstoff kommt als Paste in den Handel und erzeugt namentlich auf Chrombeize eine grünstichiges Gelb, welches durch seine Licht- und Seifenechtheit ausgezeichnet ist.

Er findet in der Kattundruckerei als Ersatz für Kreuzbeeren und in der Wollfärberei als Ersatz für Gelbholz Verwendung.

15. Tetrazofarbstoffe.

Das Amidoazobenzol und seine Homologen besitzen vermöge der in ihnen enthaltenen Amidogruppe die Fähigkeit, bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen überzugehen, welche sich wie das Diazobenzol und seine Homologen mit Phenolen zu Farbstoffen condensiren. Die entstehenden Farbstoffe erhalten demnach die Azogruppen (N=N) zweimal. Hauptsächlich die mit β -Naphthol und dessen Sulfosäuren dargestellten Farbstoffe sind von technischer Wichtigkeit.

I. Biebricher Scharlach $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}]$.

Mono- und Disulfosäure des Tetrazobenzol-Betanaphthols.

Lit. Nietzki, Ber. 1880, 801.

Das Natronsalz der Monosulfosäure bildet in kaltem Wasser schwierig, in heissem etwas leichter lösliche braune Nadeln. Mit wenig heissem Wasser übergossen, quillt es zu einer dicken Gallerte auf. Die Disulfosäure bildet ein in kaltem Wasser leicht lösliches krystallinisches Natronsalz. Schwefelsäure löst beide Sulfosäuren mit schön grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser durch Violett in Roth übergeht. Dabei tritt schliesslich eine braune Fällung ein. Letztere Erscheinung unterscheidet die Reaction von der sehr ähnlichen des Safranins.

Behandelt man eine schwach alkalische Lösung des Körpers mit Zinkstaub oder Natriumamalgam, so wird nur das Naphthol als Amidonaphthol abgespalten, und es entsteht wieder Amidoazobenzolsulfosäure. Diese Reaction gestattet, die Tetrazofarbstoffe leicht zu erkennen. Die Kalksalze beider Sulfosäuren des Farbstoffes sind ganz unlöslich. Das Biebricher Scharlach des Handels ist meist ein Gemenge der beiden Sulfosäuren, in welchem die Disulfosäure vorwiegt.

Der Farbstoff erzeugt auf Wolle und Seide in saurem Bade ein schönes Roth, welches der reinen Cochenille sehr nahe kommt. Er übertrifft die meisten rothen Azofarbstoffe an Färbekraft. In den Handel kommen 3 Marken: B, R und RR. Marke B ist der reine Farbstoff, während die beiden andern mit Orange II nüancirt sind.

Darstellung. Die Sulfosäuren des Amidoazobenzols werden in die Diazoverbindungen verwandelt und diese in alkalischer Lösung mit β -Naphthol combinirt.

II. Croceïn-Scharlach.

Unter obiger Bezeichnung kommt eine isomere Disulfosäure in den Handel, welche durch Combination der α -Monosulfosäure des β -Naphthols mit der Monosulfosäure des Diazoazobenzols dargestellt wird. Das Natronsalz des Croceïns bildet ein scharlachrothes krystallinisches Pulver, welches

sich mit schön rother Farbe sehr leicht in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure wird daraus die Säure (oder vielleicht ein saures Salz) in Form fast schwarzer, grünschillernder Krystalle abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen in Roth übergeht.

Das Kalksalz bildet rothe, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Durch Alaun werden die Farbstofflösungen nicht gefällt. (Unterschiede vom Biebricher Scharlach.) Chlorbarium erzeugt in der Lösung des Natronsalzes einen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in schwarze, gänzlich unlösliche Krystallblättchen verwandelt. Das Croceïn erzeugt eine etwas gelblichere Nüance als das Biebricher Scharlach und ist einer der schönsten rothen Azofarbstoffe.

Aus dem Amidoazobenzol und seinen Homologen, sowie deren Sulfosäuren lässt sich durch Combination mit den verschiedenen Mono- und Disulfosäuren des β -Naphthols eine Anzahl verschiedener Farbstoffe herstellen. Dieselben besitzen nur eine untergeordnete technische Bedeutung.

III. Azoschwarz.

Unter dieser Bezeichnung kommen Producte in den Handel, welche durch Einwirkung verschiedener diazotirter Amidoazonaphtalinsulfosäuren auf die Sulfosäuren der verschiedenen Naphtole dargestellt werden und eine ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei finden.

Die hier in Betracht kommenden Amidoazonaphtalinsulfosäuren werden durch Combination der diazotirten β -Naphthylamin- α -Monosulfosäure und der β -Naphthylamin-G-Disulfosäure (der β -Naphtholdisulfosäure G entsprechend) mit α -Naphthylamin dargestellt.

Letztere Verbindung giebt namentlich beim Diazotiren und nachfolgender Combination mit R-Salz das „Naphtol schwarz“ (Cassella), einen Farbstoff, der in dünnen Färbungen auf Wolle graublau erscheint, zu 6—8 Proc. dagegen ein ziemlich kräftiges Schwarz giebt.

Andere schwarze Farbstoffe sind: Das „Wollschwarz“ (Berliner Actiengesellschaft) aus Amidoazobenzoldisulfosäure und p-Tolyl- β -Naphthylamin und das Jetschwarz (Baeyer) aus Phenylamidoazonaphtalindisulfosäure und Phenyl- α -Naphthylamin.

IV. Tetrazofarbstoffe aus Benzidin und seinen Analogen.

Aus den Diamidoderivaten des Diphenyls und seiner Homologen, so aus Benzidin, Tolidin und Dioxäthylbenzidin, sind in neuerer Zeit verschiedene Azofarbstoffe dargestellt, welche die Eigenschaft besitzen, Baumwolle in alkalischem Bade direct anzufärben. Die damit erhaltenen Färbungen sind meist sehr echt gegen Seife, aber sehr wenig licht-

beständig. Auch werden sie häufig durch Säuren in auffallender Weise modificirt.

A. Congoroth $\left(\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2\text{HSO}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2\text{HSO}_3 \end{array} \right)$.

Entsteht durch Einwirkung des durch Behandlung von Benzidin mit salpetriger Säure erhaltenen Tetrazodiphenyls auf 2 Mol. Naphthionsäure. Die freie Sulfosäure besitzt eine blaue Farbe, ihre Salze sind roth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit graublauer Farbe. Das Natronsalz färbt Baumwolle in alkalischer Lösung scharlachroth. Die rothe Farbe wird selbst durch verdünnte Säuren in eine blaue verwandelt. Das gebläute Congoroth ist äusserst empfindlich gegen Alkalien. Anhaltendes Waschen mit Brunnenwasser genügt schon, um die rothe Farbe wieder herzustellen.

Ebenso wird die blaue Farbe durch Anilin geröthet. (Anwendung des Congoroths zum Titriren von Anilin vergleiche Seite 36.)

B. Benzopurpurin.

Entsteht in analoger Weise aus dem Homolog des Benzidins, dem Orthotolidin. Der Farbstoff ist dem vorigen ähnlich, aber weniger säureempfindlich.

C. Chrysamin.

Dieser Körper wird durch Einwirkung des Tetrazodiphenyls auf Salicylsäure erhalten. Er bildet ein in Wasser schwer lösliches, gelbbraunes Pulver und färbt ungebeizte Baumwolle in einem etwas matten Gelb an. Der Farbstoff ist ausserordentlich lichtecht.

D. Azoblau.

Dieser Körper wird durch Einwirkung des Tetrazoditolyls (aus Orthotolidin dargestellt) auf die Witt'sche α -Naphtholmonosulfosäure dargestellt.

Er färbt Baumwolle mit röthlich-blauer Nüance an. Die Färbungen sind ausserordentlich lichtempfindlich. Ein aus dem diazotirten Dioxyäthylbenzidin mit derselben α -Naphtholsulfosäure dargestellter Farbstoff kommt unter dem Namen „Benzazurin“ in den Handel. Er erzeugt auf Baumwolle eine reine blaue Färbung und ist lichtbeständiger als der vorige.

In letzter Zeit sind aus Benzidin, seinen Homologen und Analogem, sowie aus Diamidostilben und seinen Sulfosäuren eine Unzahl von baumwollfärbenden Azofarbstoffen aller möglichen Nüancen dargestellt worden. Es würde hier zu weit führen, auf alle dieselben einzugehen und müssen wir hier auf die sehr zahlreichen Patente verweisen.

C. Phtaleine (Phtalsäurefarbstoffe).

Die Phtaleine bilden eine Gruppe von meist sehr schönen und lebhaften Farbstoffen, welche sämmtlich den Säurefarbstoffen angehören. Leider verbinden dieselben mit grosser Schönheit eine nur geringe Beständigkeit.

1. Resorcinphtalein. Fluorescein [$C_{20}H_{12}O_5$].

Lit. Baeyer, Ann. 183 S. 1. Ber. 1875, 146; 1879, 642.

Das Fluorescein bildet im reinen Zustande ein gelbrothes Pulver oder mehr oder weniger ausgebildete hellgelbe bis dunkelrothe Krystalle, je nach dem Lösungsmittel, aus dem es gewonnen wurde. Es ist weder unzersetzt schmelzbar, noch flüchtig, verträgt ohne Veränderung eine Temperatur von $280^{\circ}C$., zersetzt sich jedoch darüber hinaus unter Bräunung und schliesslicher Verkohlung. In Wasser ist es fast unlöslich, es löst sich jedoch ziemlich reichlich in Alkohol und Aether, noch leichter in Eisessig. Diese Lösungen zeigen meist nur eine schwache Fluorescenz.

Das Fluorescein besitzt einen ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Alkalien Salze, welche sich leicht in Wasser lösen und deren selbst sehr verdünnte Lösungen eine prachtvoll grüne Fluorescenz zeigen. Säuren heben die Eigenschaft zu fluoresciren fast vollständig auf und fällen den Körper aus nicht zu verdünnter Lösung in Gestalt eines gelbrothen Niederschlages. Das Fluorescein bildet das wichtige Zwischenproduct für die Darstellung einer grossen Anzahl von Phtalsäurefarbstoffen, hat auch wohl hier und da als gelber Farbstoff Verwendung gefunden. Das Fluorescein färbt sich auf Wolle und Seide im sauren Bade und erzeugt ein hübsches, grünstichiges Gelb, welches leider sehr wenig licht- und luftbeständig ist. Für die Beurtheilung eines Handelsproductes ist die Reinheit der Färbung, vor Allem aber die Qualität eines daraus dargestellten Eosins maassgebend.

Darstellung. 1 Mol. Phtalsäure wird innig mit 2 Mol. Resorcin gemengt und das Gemenge so lange auf 190 — 200° erhitzt, bis es völlig fest geworden ist und kein Wasser mehr entweicht.

Aus den gechlorten Phtalsäuren (namentlich Tetrachlorphtalsäure) werden gechlorte Fluoresceine dargestellt und zur Herstellung der unter den Namen Phloxin, Cyanosin und Rose bengale in den Handel gebrachten Farbstoffe benutzt. Diese Producte zeichnen sich vor dem chlorfreien Körper durch eine sehr viel geringere Fluorescenz aus. Ihre Darstellung ist eine ganz analoge.

2. Eosin. Tetrabromfluorescein [$C_{20}H_8Br_4O_5$].

Das Eosin bildet in reinem Zustande ein rothgelbes Pulver oder gelbrothe, mehr oder weniger ausgebildete Krystalle. Es löst sich sehr wenig

in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol. Aus alkoholischer Lösung kann es in alkoholhaltigen Krystallen gewonnen werden. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure und bildet mit Alkalien in Wasser und mit schön rother Farbe leicht lösliche Salze.

Während die Lösungen des freien Eosins nicht fluoresciren, zeigen die seiner Salze eine starke gelbe Fluorescenz. Beim Ansäuern verschwindet dieselbe, bei genügender Concentration unter Ausfällung des Farbstoffes. In den Handel kommt gewöhnlich das Natronsalz. Dasselbe bildet ein rothes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol löst. Aus der wässrigen Lösung der Eosinsalze fällen Metallsalze, z. B. Blei-, Zink-, Zinn- und Thonerdesalze schön gefärbte Lacke. Durch Natriumamalgam wird das Eosin entfärbt; macht man die entstehende Lösung unter Zusatz von Kaliumchromat alkalisch, so tritt die grüne Fluorescenz des Fluoresceïns auf. Wendet man Zinkstaub an, so geht die entfärbte Lösung wieder in Eosin über.

Das Eosin ist einer der brilliantesten rothen Farbstoffe. Es erzeugt auf Wolle und Seide einen ganz eigenthümlichen gelbstichigen Ton. Für die Färbung von Baumwolle fügt man dem Bade etwas Bleiacetat hinzu. Der entstandene Bleilack fixirt sich alsdann allmählich auf der Faser.

Im Handel kommen gelbstichige und blautichige Eosine vor, welche sich hauptsächlich durch ihren Bromgehalt von einander unterscheiden. Im Allgemeinen zeigen die bromärmeren Producte eine gelblichere Nüance als die bromreicheren.

Das Eosin wird durch Bromiren des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung dargestellt.

3. Spriteosin. (Primerose. Monoäthyleosin.) [C₂₀H₇Br₄O₅C₂H₅].

Die primären Aether des Eosins verhalten sich vermöge des einen noch freien Hydroxyls wie einbasische Säuren. Ihre Salze sind in Wasser fast unlöslich, fünfzigprocentiger Weingeist löst sie leicht, absoluter Alkohol sehr wenig. Im Handel ist meistens das Natrium- oder Kaliumsalz vertreten. Vor den wasserlöslichen Eosinen zeichnet sich das Spriteosin durch einen bläulichen Ton aus, welcher namentlich auf Seide prachthvolle Effecte erzeugt. Die concentrirte Lösung des Spriteosins ist gelblichroth, beim Verdünnen wird sie rosa, mit schön gelbgrüner Fluorescenz. Wie das wasserlösliche Eosin giebt es mit den meisten Metallsalzen schön gefärbte Lacke.

4. Dinitro-Dibromfluoresceïn [C₂₀H₈Br₂O₅(NO₂)₂] (Safrosin, Napolin, Eosinscharlach.)

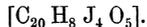
Der Farbstoff ist eine starke Säure, welche aus Alkohol und Eisessig, in dem sie sich nur schwierig löst, in Form von gelben Nadeln krystalli-

sirt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser, die Farbe der concentrirten Lösung ist gelbroth, die der verdünnten rosa. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz, wodurch sich der Körper scharf von den Eosinen unterscheidet. Eine ammoniakalische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber durch Oxydation an der Luft eine blaurothe Färbung an. In den Handel kommt meist das Natronsalz.

Der Farbstoff besitzt eine bläulichere Nüance als die Eosine und zeichnet sich vor diesen durch grösseres Färbevermögen aus. Er wird hauptsächlich für Wolle, weniger für Seide und Baumwolle benutzt. Namentlich diente er vor Entdeckung der Azofarbstoffe, mit gelben Farbstoffen (besonders Binitronaphtol) gemischt, zur Erzeugung scharlachrother Töne.

Darstellung. Das Dinitro-Dibromfluoresceïn wird durch successive Behandlung des Fluoresceïns mit Salpetersäure und Brom oder durch Behandlung des Eosins mit Salpetersäure dargestellt.

5. Tetrajodfluoresceïn. Erythrosin.



Das Tetrajodfluoresceïn ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Eosin sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den viel bläulicheren Ton, sowie durch das Fehlen der Fluorescenz. Es ist sehr leicht dadurch zu erkennen, dass es im Proberöhrchen mit Schwefelsäure erhitzt violette Joddämpfe entwickelt. Es erzeugt, namentlich auf Seide, ein sehr schönes Rosa und findet fast nur in der Seiden- und Papierfärberei Verwendung.

6. Phloxin, Cyanosin und Rose bengale.

Diese Körper stehen zu den aus gechlorten Phtalsäuren dargestellten Di- und Tetrachlorfluoresceïnen in demselben Verhältniss wie Eosin, Spriteosin und Erythrosin zum gewöhnlichen Fluoresceïn. Phloxin ist das Bromderivat, Rose bengale das Jodderivat dieser Körper. Beide zeigen in Lösungen keine Fluorescenz, diese kommt jedoch an der damit gefärbten Seide zum Vorschein. Cyanosin ist der Aethyläther des Phloxins und ist, den Eosinäthern analog, nur in verdünntem Weingeist löslich.

Alle drei zeichnen sich vor den chlorfreien Eosinen durch bläustichigere Nüance aus und gehören zu den schönsten rothen Farbstoffen. Sie finden fast ausschliesslich in der Seidenfärberei Verwendung.

7. Rhodamin $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Dieser Farbstoff kann als Fluoresceïn aufgefasst werden, in welchem zwei Hydroxyle durch zwei äthylirte Amidogruppen ersetzt sind.

Man erhält ihn durch Behandlung von Diäthylderivaten des Metaamidophenols mit Phtalsäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung oder durch Einwirkung des Fluoresceinchlorids auf Diäthyl- oder Dimethylamin.

Das Rhodamin besitzt vermöge seiner stickstoffhaltigen Gruppen basische Eigenschaften. Es färbt Seide mit einer bläulichrothen Nüance, welche an Schönheit alle anderen Eosinfarben überflügelt. Das Rhodamin soll ziemlich lichtecht sein.

8. Gallein und Coerulein.

Das Gallein $C_{20}H_{10}O_7$ (Anhydrid des Pyrogallol-Phtaleins) wird meistens durch Erhitzen von Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid gewonnen. Es bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkalien mit rother, beim Ueberschuss derselben blauer Farbe, lösliches braunes Pulver.

Das Gallein ist an und für sich für die Färberei von geringer Bedeutung, es bildet jedoch das Ausgangsmaterial zur Darstellung des für die Kattundruckerei hochwertigen Coeruleins.

Coerulein $C_{20}H_{12}O_6$ entsteht durch Erhitzen des Galleins mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 200° .

Es bildet ein bläulich schwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Es löst sich wenig in Eisessig mit grüner Farbe.

Mit Natriumbisulfit bildet es eine farblose lösliche Verbindung. Letzteres Verhalten und die Eigenschaft, mit Chromoxyd und Thonerde Lacke zu bilden, ermöglichen seine Anwendung in der Färberei.

Man drückt die Bisulfitverbindung gemischt mit Chromacetat auf und dämpft. Durch letztere Procedur wird die Bisulfitverbindung zersetzt und der Chromoxydlack hergestellt.

Das Coerulein erzeugt auf diese Weise ein dunkeles, sehr seifen- und lichtechtes Grün.

Auch für die Färberei auf gechromter Wolle wird das Coerulein vielfach benutzt.

D. Nitrokörper.

1. Trinitrophenol (Pikrinsäure.) $[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot HO]$.

Die Pikrinsäure bildet in reinem Zustande blassgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt $122,5^{\circ}$. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, bei raschem Erhitzen verpufft sie. Die Pikrinsäure ist eine starke einbasische Säure, von denen sich namentlich das Kalium-

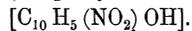
salz durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Die Pikrinsäure löst sich nach Marchand

b.	5°	in	166	Th.	Wasser.
b.	15	-	86	-	-
b.	26	-	73	-	-
b.	73	-	26	-	-

Die Säure, sowie die Salze zeichnen sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus. Die Pikrinsäure färbt in saurer Lösung Wolle und Seide in einem grünstichigen Gelb. Sie findet in der Färberei ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Nüanciren von Grün, sowie zur Erzeugung von Mischfarben. Sie kommt in grosser Reinheit in den Handel. Eine gut krystallisirte Waare bietet die beste Garantie für ihre Reinheit. Ausserdem ist die völlige Löslichkeit in heissem Wasser, sowie ein etwaiger Aschengehalt zu berücksichtigen.

Darstellung. Die Pikrinsäure wird durch Behandlung von Phenolsulfosäure mit starker Salpetersäure dargestellt.

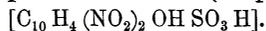
2. Binitronaphtol (Naphtylamingelb. Martiusgelb)



Das freie Binitronaphtol bildet in reinem Zustande schwefelgelbe Krystalle, welche bei 138° schmelzen, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol, Aether und Eisessig lösen. Mit Alkalien bildet es goldgelb gefärbte, gut krystallisirbare Salze, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Die Lösungen des Binitronaphtols schmecken nicht bitter. Im Handel findet sich meist das Natrium- oder Kaliumsalz. In schwach angesäuerter Lösung färbt sich der Körper auf Wolle und Seide mit schön goldgelber Nüance; seine Anwendung ist jedoch seit Entdeckung der viel beständigeren Azofarben eine beschränktere geworden.

Darstellung. Das Binitronaphtol wird durch Kochen des Diazonaphthalins oder der α -Naphtholsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure dargestellt.

3. Binitronaphtolsulfosäure (Naphtholgelb S.)



Litt. D. R. Pat. 10 785. S. Lauterbach, Ber. 14, 2028.

Die freie Säure bildet lange gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie ist eine starke zweibasische Säure; von ihren Salzen zeichnet sich namentlich das Kaliumsalz durch Schwerlöslichkeit aus. Gleich der Pikrinsäure vermag sie aus Kaliumsalzen selbst Mineralsäuren auszutreiben. Das Kaliumsalz, welches das Handelsproduct bildet, stellt ein blassgelbes krystallinisches Pulver dar. Kaltes Wasser löst es ausserordentlich schwer, heisses verhältnissmässig leicht. Die Salze der Sulfosäure haben vor dem

Binitronaphtholgelb den Vorzug, dass sie durch Säuren nicht ausgefällt werden und leichter zu färben sind. Ausserdem sind die damit erzielten Färbungen echter.

Darstellung. Alphanaphtholtrisulfosäure wird bei circa 50° mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Durch Hinzufügen von Kaliumcarbonat wird das schwerlösliche Kaliumsalz gefällt.

4. Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin, Aurantia) [C₁₂H₅(NO₂)₆N]

Das Hexanitrodiphenylamin bildet im reinen Zustande durchsichtige, hellgelbe, bei 238° C. schmelzende Prismen. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen; rasch erhitzt verpufft es heftig. Obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält, zeigt es doch den Charakter einer einbasischen Säure.

Seine Salze sind leicht in Wasser löslich. Säuren scheiden daraus den Nitrokörper ab. Das Hexanitrodiphenylamin ist ein starker Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide ein leidliches Orange erzeugt. Zur Zeit scheint derselbe jedoch seine Rolle ausgespielt zu haben, woran auch wohl seine vielfach bestrittene Giftigkeit die Schuld trägt. In den Handel kommt gewöhnlich das Ammonium- oder Natriumsalz. In trockenem Zustande zeichnen sich dieselben durch grosse Explosionsfähigkeit aus.

Darstellung. Diphenylamin wird vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen. Der gebildete Nitrokörper wird durch Wasser gefällt und in das betreffende Salz verwandelt.

(E. Rosolsäure Aurin).

1. Gelbes Corallin.

Das mit obigem Namen bezeichnete Product ist wenig einheitlicher Natur. Wenn auch nicht den Hauptbestandtheil derselben, so doch die beststudirte, in dem technischen Farbstoff enthaltene Verbindung bildet die Pararosolsäure C₁₉H₁₄O₃.

Ausser dieser Verbindung sind darin noch Homologe derselben, sowie eine grosse Anzahl von anderen Verbindungen enthalten, welcher dieser in den färbenden Eigenschaften sehr nahe stehen, so z. B. die eigentliche Rosolsäure. Beide Körper bilden in reinem Zustande rothe Krystalle mit blauem Reflex, welche sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und concentrirter Salzsäure lösen. Ihre Lösungen sind goldgelb gefärbt. Mit saurem schwefligsauren Natron verbinden sie sich zu farblosen Verbindungen. Reducirende Agentien führen sie in die entsprechen-

den Leukorosolsäuren über. Mit Alkalien verbinden sich die Rosolsäuren zu prachtvoll rothgefärbten wasserlöslichen Salzen.

Das Aurin des Handels (Natronsalz) bildet orangegelbe, grünschillernde Massen, welche sich mit schön rother Farbe in Wasser lösen.

Darstellung. Durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure.

2. Rothes Corallin. (Päonin.)

Unter diesem Namen kommt ein Product in den Handel, welches aus Aurin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck erzeugt wird. Wahrscheinlich findet hier eine theilweise Substitution der Hydroxyle durch Amidogruppen statt. Das Product zeigt einen viel rötheren Ton, als das Aurin, ist diesem jedoch in den sonstigen Eigenschaften ähnlich. Aus der alkalischen Lösung fällt durch Säuren ein rother Niederschlag.

Das Aurin und das rothe Corallin finden in der Färberei nur eine sehr beschränkte Anwendung. Beide lassen sich weder auf Wolle noch auf Seide gut fixiren. Baumwolle lässt sich mit rothem Corallin auf ähnliche Weise wie mit Eosin, unter Zusatz von Bleiacetat färben, doch ist diese Färbung sehr vergänglicher Natur. Die Rosolsäurefarbstoffe bilden mit Metallsalzen sehr schöne Lacke, welche in der Tapetenfabrikation ziemlich starke Anwendung finden. Papier färbt man häufig durch blosses Tränken mit den alkalischen Lösungen der Farbstoffe.

Eine Tricarbonsäure der Rosolsäure wird durch Einwirkung von Formalddehyd bei Gegenwart von Oxydationsmitteln auf Salicylsäure dargestellt.

Dieser Farbstoff fixirt sich auf metallischen Beizen, namentlich auf Chrombeize mit violetter Farbe, und findet in der Kattundruckerei Verwendung.

F. Anthracenfarbstoffe.

Die vom Anthracen abgeleiteten Farbstoffe, deren wichtigster Repräsentant das Alizarin ist, bilden eine von den übrigen Theerfarbstoffen scharf gesonderte Gruppe und zwar sowohl mit Bezug auf ihre Herstellung, als auch auf ihre Anwendung. Die letztere ist zwar eine sehr ausgedehnte, sie beschränkt sich jedoch viel mehr auf einen speciellen Zweck, als dieses bei den Benzol- und Naphtalinfarben der Fall ist.

Die Anthracenfarben finden ihre Hauptverwendung im Kattundruck und in der Baumwollenfärberei, während die Wollenfärberei viel weniger davon consumirt. Die damit erzeugten Töne besitzen (mit Ausnahme des Türkischroth) im Allgemeinen eine geringe Lebhaftigkeit, vor den übrigen

Theerfarbstoffen zeichnen sie sich jedoch vortheilhaft durch die grosse Beständigkeit aus.

Während die Anilin- und Naphtalinfarben an und für sich Farbstoffe sind, werden es die meisten Anthracenfarben erst mit Hilfe einer Beize, und zwar lassen sich hier, je nach der Wahl verschiedener Beizmittel, mit ein und demselben Farbstoff ganz verschiedene Töne erzeugen.

Es kann nicht im Zweck dieses Buches liegen, in die näheren Details der Alizarinfärberei einzugehen, und es mögen hier die bei den einzelnen Farbstoffen gegebenen allgemeinen Andeutungen genügen.

1. Alizarin.

(Dioxyanthrachinon) $[C_{14}H_8O_4]$.

Das Alizarin ist unstreitig der wichtigste Anthracenfarbstoff. Im reinen Zustande bildet es scharlachrothe Nadeln oder orange gelbe Prismen, je nachdem es sublimirt oder aus einem Lösungsmittel krystallisirt wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei $275-280^\circ$, es fängt jedoch bereits bei niedrigerer Temperatur an zu sublimiren. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Nach Schützenberger lösen 100 Th. Wasser von 100° 0,031 Th. Alizarin. Kalter Alkohol löst es ebenfalls schwer, siedender etwas leichter, ziemlich leicht Eisessig, Methylalkohol, Aceton und Glycerin. Alle diese Lösungen besitzen eine gelbrothe Farbe. Concentrirte Schwefelsäure ist selbst bei einer Temperatur von $150-200^\circ$ ohne Wirkung auf dasselbe. Von siedender Alaunlösung wird es nicht aufgenommen.

Gegen Alkalien verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, und zwar die primären mit rother, die secundären mit purpurvioletter Farbe. Erstere entstehen namentlich beim Auflösen des Alizarins in Carbonaten und anderen alkalisch reagirenden Salzen, letztere durch überschüssige kaustische Alkalien. Die Erd-, Erdalkali- und Schwermetalle bilden meist schwerlösliche Lacke, welche sich durch mehr oder weniger charakteristische Färbungen auszeichnen. Dieselben entstehen durch Fällung der Alizarinalkaliverbindungen mit den betreffenden Metallsalzen, sowie durch directe Vereinigung des Alizarins mit Metalloxyden.

Nach Auerbach zeigen die mit den verschiedenen Metallsalzen erhaltenen Niederschläge folgende Färbungen:

Chlorcalcium	purpurviolett.
Chlorbarium	tief violett.
Chlorstrontium	violett, schwachroth.
Magnesiumsulfat	blauviolett.
Alaun	roth.

Chlormagnesium	dunkelviolet.
Eisenchlorid	braunschwarz.
Eisenchlorür	schwarzviolet.
Chromchlorid	bräunlichviolet.
Kupfersulfat	desgleichen.
Salpetersaures Quecksilberoxydul	schwarzviolet.
Kupfersulfat	desgleichen.
Quecksilberchlorid	dunkelviolet.
Brechweinstein	röthlichgelbviolet.
Zinnchlorür	violet.
Zinnchlorid	rein violet.

Die verschiedenen Färbungen der Alizarinlacke sind für die Färbereien von grosser Wichtigkeit und gestatten die Erzeugung ganz verschiedener Nüancen, welche vom feurigen Roth bis zum tiefen Schwarzviolet variiren.

Das Alizarin fixirt sich einzig und allein in Form dieser Lacke auf der Faser, und zwar sind es hauptsächlich die Thonerde-, Chrom- und Eisenlacke, welche in der Färberei eine Rolle spielen.

Das künstliche Alizarin, sowie die Anthracenfarben überhaupt, kommen stets in Form einer Paste in den Handel, da sie nur in der durch diese Form bedingten feinen Zertheilung für die Färberei verwendbar sind. Der Gehalt der Alizarinpaste schwankt unter Umständen zwischen 10 und 60 Procent, doch ist eine 10 bis 20 procentige Paste die gebräuchlichste.

Für die Färberei der Baumwolle wird letztere mit den betreffenden Beizen imprägnirt oder meistens bedruckt. Man wendet für Thonerde- und Eisenbeize gewöhnlich die Acetate dieser Metalle an, welche durch partielle Zersetzung die Hydroxyde auf der Faser abscheiden. Wird z. B. auf Kattun ein Muster mit verschiedenen Beizen gedruckt, so lassen sich in ein und demselben Alizarinbade die verschiedensten Nüancen erzeugen.

So gering die Löslichkeit des Alizarins in Wasser ist, so wird doch durch diese allein das Anfärben auf der Faser vermittelt. Von einem wirklichen Lösen des Alizarins zu einem Färbebade kann allerdings nicht die Rede sein. Man suspendirt die Alizarinpaste in dem Bade und erhitzt dieses bei Gegenwart des gebeizten Stoffes längere Zeit bis nahe zum Sieden. Während sich nun das gelöste Alizarin auf die Beizen niederschlägt, sättigt sich die Flüssigkeit stets wieder mit dem darin noch enthaltenen festen Farbstoff, bis dieser gänzlich aufgebraucht ist.

Ausserdem wird das Alizarin mit essigsaurer Thonerde gemischt zum Drucken verwandt. Ein nachfolgendes Dämpfen zersetzt das Thonerdeacetat und fixirt den Alizarinlack auf der Faser.

Zur Werthbestimmung des Alizarins und analoger Farbstoffe ist ausser der Probefärbung noch eine Gewichtsanalyse üblich.

Man wäscht eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Paste mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit destillirtem Wasser gut aus, trocknet bei 110—120° und wägt. In dem Rückstand wird ferner eine Aschenbestimmung vorgenommen.

Für die Musterfärbungen im Laboratorium bedient man sich am besten eines mit Beizen bedruckten Kattuns. Man findet gegenwärtig eigens für diesen Zweck präparirten Kattun im Handel, auf welchen die verschiedenen Beizen in gleich breiten, parallelen Streifen aufgedruckt sind. Gewöhnlich befindet sich darauf reine Thonerdebeize, reine Eisenbeize und ein Gemenge von beiden. Man schneidet einen solchen Kattunlappen quer durch diese Streifen in zwei genau gleiche Hälften, und färbt auf dieselben die zu vergleichenden Farbenmuster quantitativ aus.

Durch das Mischen der verschiedenen Metallbeizen lassen sich natürlich sehr verschiedene Mischnünancen erzeugen. Für die sogenannte Türkischrothfärberei bedient man sich ausserdem zur Erzeugung lebhafterer Nünancen der Oelbeizen. Ueberhaupt wendet die Alizarinfärberei eine Unzahl von häufig rein empirischen Kunstgriffen an, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

Die übrigen Anthracenfarbstoffe werden meistens in analoger Weise gefärbt. Die meisten derselben, vor Allem aber das Alizarin lassen sich durch die grosse Beständigkeit, welche sie gegen alkalische Chlorkalklösung zeigen, erkennen.

Darstellung. Das künstliche Alizarin wird durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfosäure mit sehr concentrirter Natronlauge unter Zusatz eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat) dargestellt.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Alizarin wird sorgfältig ausgewaschen und in Teigform in den Handel gebracht.

2. Nitroalizarin.

(Alizarinorange) $[C_{14}H_7O_4NO_2]$.

Von den beiden isomeren Modificationen des Nitroalizarins ist nur die als β -Modification bezeichnete zur technischen Verwendung gekommen. Das β -Nitroalizarin bildet gelbliche Nadeln oder Blättchen, vom Schmelzpunkt 244°. Es sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. In Betreff seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Eisessig etc. verhält es sich dem Alizarin sehr ähnlich. Seine Salze lösen sich mit purpurother Farbe in Wasser, werden jedoch durch einen Alkaliüberschuss gefällt. Das Nitroalizarin giebt mit Kalk und Baryt braune Lacke. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein röthliches Orange, auf Eisenbeize ein rothes Violett.

Darstellung. Das β -Nitroalizarin entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alizarin, welches zu diesem Zweck entweder in Eisessig oder Nitrobenzol suspendirt, oder auf sehr dünnen Flächen ausgebreitet wird.

3. Alizarinblau [$C_{17}H_{11}NO_4$ oder $C_{17}H_9NO_4$].

Das reine Alizarinblau bildet braune, kupferglänzende Krystallnadeln, welche bei 268—270° schmelzen und sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren lassen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Amylalkohol und Eisessig. Es besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, als den einer schwachen Base. Alkalien lösen es, wenn ein Ueberschuss derselben vermieden wurde, mit blauer Farbe. Ueberschüssige Alkalilauge fällt daraus die Salze in Form von grünen Flocken. In starken Säuren löst es sich mit rother Farbe, die entstandenen Salze werden jedoch bereits durch Wasser zersetzt. Zinkstaub bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung einer löslichen Küpe.

Das Alizarinblau bildet mit Natriumbisulfit eine wasserlösliche Verbindung und kommt jetzt ausschliesslich in Form derselben zur Verwendung.

Diese Verbindung kommt unter dem Namen Alizarinblau S in Form eines braunen Krystallpulvers in den Handel, welches in Wasser leicht mit röthlicher Farbe löslich ist.

Das Alizarinblau dient hauptsächlich zum Färben der mit Chrom gebeizten Wolle, auch in der Druckerei findet es Verwendung. Man benutzt für letztere Zwecke hauptsächlich die Bisulfitverbindung, das Alizarinblau S.

Man druckt diese Verbindung mit Chromacetat auf und erhält durch Dämpfen den betreffenden Metallack, welcher sich auf der Faser fixirt. Die Nüance ist ein indigoähnliches Blau.

Darstellung. Das Alizarinblau entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 150°.

4. Purpurin (Trioxyanthrachinon.) [$C_{14}H_8O_5$].

Das Purpurin krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in langen, orangerothen Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 100° unter Rothfärbung wasserfrei werden. Es sublimirt schon bei etwa 150° in rothen federartigen Nadeln und schmilzt bei 253°. In kochendem Wasser ist es sehr viel löslicher als Alizarin, ebenso in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien ist roth, in dünnen Schichten purpurfarbig. Eine verdünnte alkalische Lösung wird an Luft und Licht sehr schnell gebleicht. Mit Kalk und Baryt giebt es in heissem Wasser völlig unlösliche Lacke. Kochende Alaunlösung nimmt das Purpurin ziemlich reichlich zu einer

gelbrothen, stark fluorescirenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Niederschlag abscheidet, welcher neben freiem Purpurin den Thonerdelack desselben enthält.

Wird die Lösung von Purpurin in Soda mit einer ungenügenden Menge von Alaun versetzt, so entsteht ein unlöslicher rosenrother Lack. Auf Thonerdebeizen erzeugt das Purpurin scharlach- bis dunkelrothe Töne, welche durch Seife besonders lebhaft werden.

Das künstliche Purpurin entsteht durch Oxydation des Alizarins mit Braunstein oder Arsensäure und Schwefelsäure.

Es hat im Ganzen wegen seiner geringen Lichtechtheit und seines hohen Preises wenig Verwendung gefunden, umsomehr als man seine Nüance ebensogut mit dem leichter zugänglichen und solideren Isopurpurin herstellen kann.

Dem Purpurin isomer sind:

a) Isopurpurin. (Anthrapurpurin.)

Dasselbe krystallisirt in orangefarbenen wasserfreien Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwierig in Aether lösen. Es schmilzt über 360° . Die alkalische Lösung ist etwas röther, als die des Alizarins. Von dem Purpurin unterscheidet es sich durch die geringe Löslichkeit in siedender Alaunlösung. Es färbt auf Thonerdebeize etwas gelblicher roth, als das Alizarin, auf Eisenbeize erzeugt es ein graues Violett von geringem Werth.

b) Flavopurpurin.

Das reine Flavopurpurin krystallisirt in wasserfreien gelben Nadeln, welche sich fast nicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sowie in Eisessig lösen. Der Schmelzpunkt liegt über 330° .

Die Lösung in Alkalien ist röther als die des Isopurpurins. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie schmutzig gelbroth. Kohlensaures Natron löst es mit gelbrother Farbe. Es erzeugt auf Thonerdebeize ein sehr gelbes Roth, auf Eisenbeize ein rothes Violett. Ein unter dem Namen „gelbes Alizarin“ in den Handel kommendes Product besteht zum grössten Theil aus Flavopurpurin.

Flavopurpurin und Isopurpurin entstehen durch Verschmelzen der beiden isomeren Anthrachinondisulfosäuren, und zwar entsteht das Flavopurpurin aus der hauptsächlich bei höherer Temperatur sich bildenden α -Säure, das Isopurpurin aus der bei niederer Temperatur sich bildenden β -Säure. Beide bilden häufige Gemengtheile des käuflichen Alizarins. Ein an diesen Körpern reiches Product kommt unter dem Namen Alizarin für Roth in den Handel. Es erzeugt auf Thonerdebeize schön gelbrothe

Töne, ist aber für Eisenbeizen wenig verwendbar. Ein reines Alizarin, welches auf Eisenbeize rein violette Töne erzeugt, führt den Handelsnamen Alizarin für Violett.

5. Anthragallol.

Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von Benzoëssäure auf Gallussäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel.

Das Anthragallol fixirt sich auf Chrombeize mit tief brauner Farbe und findet unter dem Namen „Anthracenbraun“ oder „Alizarinbraun“ ziemlich starke Verwendung in der Wollfärberei.

Das Anthragallol ist in concentrirter Schwefelsäure, sowie in Alkalien mit brauner Farbe löslich.

G. Vereinzelt dastehende Farbstoffe.

1. Tartrazin.

Dieser durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure entstehende Farbstoff erzeugt auf Wolle und Seide im sauren Bade ein schönes Gelb und hat in der Wollfärberei Verwendung gefunden. Das in den Handel kommende Natronsalz löst sich mit goldgelber Farbe in Wasser. Die Färbung wird weder durch concentrirte Schwefelsäure noch durch Alkalilauge verändert. Zinkstaub zerstört die Farbe der Lösung vollständig.

Das Tartrazin zeichnet sich vor allen substantiellen Wollfarbstoffen durch eine grosse Walk- und Alkaliechtheit aus.

2. Galloflavin.

Der Farbstoff entsteht durch Oxydation einer alkalischen Gallussäurelösung mit Hülfe des Luftsauerstoffs. Das Handelsproduct bildet eine Paste. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkalilauge. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Das Galloflavin ist einer der wenigen künstlichen Farbstoffe, welcher sich nach Art der Anthracenfarben auf metallischen Beizen fixirt. Es erzeugt auf Thonerde, namentlich aber auf Zinnoxidbeize ein schönes Gelb. Der Eisenlack ist grün gefärbt.

3. Dehydrothiokoluidin, Primulin und Thioflavin.

Paratoluidin wird durch Erhitzen mit Schwefel in eine gelbe Base, das „Dehydrothiokoluidin“, $C_{14}H_{12}N_2S$ umgewandelt, und dieses geht beim weiteren Erhitzen mit Schwefel in eine schwefelreichere Base, das „Primulin“ über.

Das Dehydrothiolutidin enthält eine Amidogruppe und lässt sich daher in eine Diazoverbindung verwandeln, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen condensirt. Dieselbe Eigenschaft kommt dem Primulin zu, welches voraussichtlich ein höheres Moleculargewicht besitzt.

Primulin und Dehydrothiolutidin sind aber selbst Farbstoffe, und ihre Sulfosäuren zeigen die Eigenschaft, aus alkalischem Bade auf ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe anzufärben.

Das Primulin wird als gelber Farbstoff benutzt, man macht aber noch eine andere Anwendung von seinen Eigenschaften. Der auf der Baumwolle fixirte Körper lässt sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Diazoverbindung verwandeln, und durch Einwirkung alkalischer Lösungen von Phenolen werden daraus die verschiedensten Farbennüancen direct auf der Faser erzeugt.

Behandelt man Dehydrothiolutidin mit Chlormethyl oder Jodmethyl, so werden zunächst die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ersetzt, schliesslich aber entsteht eine quatiäre Ammoniumverbindung. Das Chlorid derselben ist ein schön gelber wasserlöslicher Farbstoff, welcher unter dem Namen „Thioflavin“ in den Handel kommt.

Das Thioflavin fixirt sich nach Art der basischen Farbstoffe auf tannirter Baumwolle und erzeugt ein dem Auramin ähnliches Gelb.

Eine daraus dargestellte Sulfosäure kommt unter dem Namen „Thioflavin S“ als directer Baumwollfarbstoff zur Verwendung.

4. Naphtazarin (Alizarinschwarz, Alizaringrau.)



Das Naphtazarin, ein Dioxynaphtachinon von unbekannter Constitution, wurde vor fast 25 Jahren von Roussin durch Erhitzen von Dinitronaphtalin mit Zink und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, findet aber erst seit wenigen Jahren als Farbstoff Verwendung.

Das Naphtazarin kommt meistens in Form seiner Bisulfidverbindung in Pastenform in den Handel.

Es wird ausschliesslich in Form seines grauschwarzen Chromoxydlackes angewendet und dient sowohl für die Wollfärberei als für den Kattundruck. Die Nüance ist in schwächeren Ausfärbungen ein violettstichiges Grau, in stärkeren ein kräftiges Schwarz. Die Bisulfidverbindung führt den Handelsnamen „Alizarinschwarz S“.

5. Dinitrosoresorcin $[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4]$.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin entstehende Dinitrosoresorcin besitzt die Eigenschaft, Eisenbeize mit dunkelgrüner Nüance anzufärben und findet seit einigen Jahren vielfache Verwendung

im Kattundruck und in der Färberei. Es kommt unter dem Namen „Solidgrün“, „Chlorin“ und anderen Bezeichnungen in Pastenform in den Handel.

Das Dinitrosoresorcin ist im reinen Zustande fast farblos und in Wasser wenig löslich, in Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Färbung. Mit Eisenvitriollösung erzeugt es einen tief dunkelgrünen Niederschlag, namentlich bei Gegenwart von Natriumacetat. Derselbe wird von Salzsäure hellgelb gelöst. Man färbt die mit Eisenbeize behandelte Baumwolle oder Wolle in schwach essigsaurem Bade. Gedruckt wird unter Zusatz von holzessigsaurem Eisen.

6. Naphtolgrün.

Die Nitrosoderivate der Naphtole erzeugen zum Theil auf Eisenbeize ähnliche Färbungen wie das Dinitrosoresorcin.

Eine aus der Schäffer'schen β -Naphtolsulfosäure dargestellte Nitrosoverbindung kommt in Form ihres Eisenlackes als grüner Farbstoff zur Verwendung.

Da der Körper eine Sulfogruppe enthält, ist dieser Eisenlack löslich, fixirt sich aber nach Art der Säurefarbstoffe bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure auf der Wolle. Die erzeugte Nüance ist ein dunkles Grün.

Allgemeiner Gang für die chemische Untersuchung von Farbstoffen.

Handelt es sich darum, einen technischen Farbstoff, dessen Natur unbekannt ist, zu untersuchen, so wird, ausser der Feststellung seiner Löslichkeit in Wasser oder Alkohol, ein Färbversuch stets das zunächst liegende Experiment sein. Man erkennt aus diesem einmal die Nüance und lernt ausserdem das ganze Verhalten des Körpers der Faser gegenüber kennen. Liegen über letzteres keine Angaben vor, so wird man zunächst im neutralen Bade auf Wolle zu färben versuchen. Bei allen basischen Farbstoffen, mit Ausnahme des Methylgrüns, wird sich der Farbstoff vollständig fixiren und das Bad nahezu farblos werden. Bei grünen Farbstoffen wird man besser von vornherein Seide anwenden.

Färbt sich der Farbstoff ohne Beize nicht an, so versucht man es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, Alaun oder Zinnchlorid. Durch diese Zusätze lassen sich sowohl die Säure- als die Alkalifarbstoffe fixiren.

Die Anzahl der letzteren ist eine zu beschränkte (Alkaliblau, Alkali-grün), als dass ihre Erkennung Schwierigkeiten böte. Ebenso wird man Farbstoffe, welche in alkalischer Lösung die Baumwolle anfärben, und solche, welche sich nur auf metallischen Beizen fixiren, leicht herausfinden.

Gemenge verschiedener Farbstoffe charakterisiren sich gewöhnlich als solche, wenn man sie im pulverigen Zustande dünn über ein mit Wasser oder Alkohol befeuchtetes Filtrirpapier streut. Die einzelnen Gemengtheile erzeugen alsdann verschieden gefärbte Flecke auf demselben. Häufig lassen sich diese auch erkennen, wenn man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier fallen lässt. Der erzeugte Fleck ist alsdann an den Rändern anders gefärbt, als in der Mitte, weil die verschiedenen Farbstoffe das Papier ungleich durchdringen.

Die wichtigeren Reagentien für die Identificirung bekannter Farbstoffe sind: concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure, Alkalilauge und Zinkstaub, und speciell für die Azofarbstoffe noch Chlorcalciumlösung.

Concentrirte Säuren bewirken bei den meisten Farbstoffen charakteristische Farbenveränderungen.

Da viele Farbstoffe von sonst gleicher Nüance dadurch häufig ganz verschiedene Veränderungen erleiden, so ist die concentrirte Schwefelsäure ein vorzügliches Reagens zur Erkennung von Gemischen. Man giesst auf ein Porzellanschälchen einige Tropfen Schwefelsäure und streut eine kleine Menge des Farbstoffpulvers darüber. Die verschiedenen Gemengtheile verrathen sich alsdann durch Bildung verschiedenfarbiger Streifen in der Flüssigkeit, welche namentlich beim Hin- und Herneigen der Schale deutlich hervortreten. Basische Farbstoffe, welche stets in Form ihrer neutralen Salze zur Verwendung kommen, zeigen häufig ein verschiedenes Verhalten gegen Alkalien. Die Salze des Rosanilins werden, z. B. unter Abscheidung der Base durch verdünnte Alkalilauge zersetzt, während dieses bei dem Safranin nicht der Fall ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinkstaub und andere Reactionsmittel. Fast alle Farbstoffe werden durch diese entfärbt, doch ist der dabei stattfindende Process ein sehr verschiedener. Während z. B. die ganze Klasse der Azokörper völlig gespalten wird, so dass sich aus den Zersetzungsproducten der Farbstoff nicht leicht wieder herstellen lässt, gehen andere in sogenannte Leukobasen über, die sich an der Luft meist wenig oxydiren, durch passende Oxydationsmittel jedoch in den ursprünglichen Körper zurückgeführt werden können. Letztere Eigenschaft zeigen sämmtliche Farbstoffe der Rosanilireihe.

Eine dritte Klasse von Farbkörpern wird durch Reductionsmittel ebenfalls entfärbt, die entstandene farblose Verbindung geht jedoch, namentlich in alkalischer Lösung, bei Berührung mit der Luft sehr schnell

in den ursprünglichen Farbstoff über. Da diese Erscheinung der Indigoküpe völlig analog ist, so bezeichnen wir dieselbe im Nachfolgenden als „Küpenbildung“. Kocht man z. B. eine stark gefärbte alkoholische Safraninlösung unter Zusatz von Alkalilauge mit Zinkstaub, so sieht man dieselbe sich schnell entfärben. Nimmt man die Reduction in einem Kolben vor und verstopft denselben, nachdem durch Kochen zuvor die Luft ausgetrieben wurde, so hält sich die Flüssigkeit völlig farblos, nimmt jedoch beim Herausziehen des Stopfens plötzlich wieder die ursprüngliche Färbung an. Diesen sehr eleganten Vorlesungsversuch stellte A. W. Hofmann zuerst mit dem Magdalaroth an, derselbe lässt sich jedoch ebensogut mit dem leichter zugänglichen Safranin ausführen.

Ausser den beiden erwähnten Farbstoffen zeigt das Mauvëin, Chrysanilin und das Indulin analoge Erscheinungen, in geringerem Maasse das Methylenblau.

Azofarbstoffe werden bei der Reduction meist in der Weise gespalten, dass die beiden Stickstoffatome der Azogruppe sich auf die ursprünglichen Componenten vertheilen und zu Amidgruppen werden. Wurde z. B. eine Diazoverbindung mit einem Phenol zu einem Azofarbstoff combinirt, so erhält man bei der Reduction wieder das Amin, aus welchem der Diazokörper dargestellt wurde, das zweite Stickstoffatom des letzteren findet sich aber in Form einer Amidgruppe im Phenol wieder, und man erhält so daneben ein Amidphenol, und zwar meistens das der Parastellung entsprechende. So giebt z. B. Oxyazobenzol, $C_6H_5 - N = N - C_6H_4 HO$, Anilin $C_6H_5 NH_2$ und Paraamidophenol $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow HO \end{matrix} 1$. Befindet sich in einem dieser Reste eine Sulfogruppe, so entstehen statt obiger Körper die entsprechenden Sulfosäuren. Dieses Verhalten der Azokörper giebt in vielen Fällen ein gutes Mittel an die Hand, um die Constitution derselben zu ergründen, doch erfordert die Trennung dieser Spaltungsproducte, namentlich da, wo sich in beiden Resten Sulfogruppen befinden, viel Uebung.

Man bedient sich zur Reduction statt des Zinkstaubs besser einer sauren Zinnchlorürlösung. Dieselbe reducirt beim Erwärmen die meisten Azofarbstoffe sehr leicht. Das Zinn entfernt man mit Schwefelwasserstoff.

Basen kann man nach Zusatz von Alkalilauge mit Aether ausziehen, während die Sulfosäuren in der alkalischen Lösung bleiben. Ueber weitere Untersuchung und Trennung dieser Körper lassen sich bestimmte Regeln nicht aufstellen. Häufig wird man zur Elementaranalyse schreiten müssen, ein ander Mal genügen einige einfache Reactionen, um zum Ziele zu gelangen.

Im Folgenden haben wir versucht, die Reactionen der wichtigsten Farbstoffe nach Art eines analytischen Ganges zusammenzustellen.

I. Basische Farbstoffe.

Färben sämmtlich die mit Tannin gebeizte Baumwolle an.

1. Leicht löslich in heissem Wasser.

(Die Lösung sämmtlicher basischer Farbstoffe wird durch Gerbsäure gefällt.)

A. Nüance: Gelb bis gelbbraun.

Auramin. Nüance rein gelb. Wird durch Alkalien farblos gefällt. Aether löst den Niederschlag ohne Fluorescenz. Der Farbstoff wird durch Kochen mit Salzsäure zerstört. Alkalien scheiden aus der Lösung Tetramethyldiamidobenzophenon ab, welches in saurer Lösung mit Zinkstaub reducirt, sich nach dem Uebersättigen mit Ammoniak an der Luft blau färbt.

Flavanilin. Nüance rein gelb. Alkalien fällen fast farblos. Der Niederschlag wird von Aether farblos mit grünlich blauer Fluorescenz gelöst. Säuren ändern den Farbstoff nicht.

Chrysanilin. Nüance goldgelb. Lösung durch Säure nicht veränderlich. Concentrirte Salpetersäure scheidet nach einiger Zeit das schwerlösliche krystallinische Nitrat ab. Alkalien fällen gelb, der Niederschlag löst sich in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz. Zinkstaub: alkalische Küpe.

Thioflavin. Nüance wie Auramin. Wird durch verdünnte Säuren nicht verändert. Alkalien fällen gelb. Concentrirte Schwefelsäure löst farblos, beim Verdünnen gelb mit blauer Fluorescenz. Zinkstaub entfärbt schwierig.

Chrysoïdin. Die Lösung wird durch verdünnte Säure roth, durch concentrirte gelbbraun gefärbt. Zinkstaub: in saurer Lösung völlige Zersetzung.

Phenylenbraun. Nüance brauner als bei vorigem. Concentrirte Säuren: rothbraun, beim Verdünnen gelbbraun. Zinkstaub in saurer Lösung: Zersetzung.

B. Nüance: Roth.

Rosanilin. Concentrirte Säuren: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Alkalilauge: braunrothe Fällung. Zinkstaub, sauer oder alkalisch: beständiger Leukokörper.

Safranin. Concentrirte Schwefelsäure: grün, beim Verdünnen durch Blau in Roth übergehend. Alkalilauge: in nicht zu concentrirten Lösungen keine Fällung. Zinkstaub alkalisch: Küpenbildung. Fluorescirt in alkoholischer Lösung.

Toluylenroth. Wird durch Ammoniak gelb gefällt. Aether löst den Niederschlag mit gelber Fluorescenz. Schwefelsäurereactionen: wie beim Safranin.

Rhodamin. Nüance rosenroth, auf Seide etwas fluorescirend. Concentrirte Schwefelsäure: gelb, beim Verdünnen roth. Zinkstaub alkalisch: Küpenbildung.

Natronlauge fällt rosenrothe Flocken, die sich in Aether farblos lösen.

C. Nüance: Violett.

Mauvein. Die violette Farbe der alkoholischen Lösung schlägt durch Alkalien in Blauviolett um, die wässrige Lösung wird blauviolett gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure: blaugrün, beim Verdünnen durch Blau in Violett übergehend. Zinkstaub in alkalischem Alkohol: Küpenbildung.

Methylviolett. Alkalien in wässriger Lösung: braunviolette Fällung.

Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen durch Grün und Blau in Blauviolett, auf Zusatz von essigsauerm Natron in Rothviolett übergehend. Zinkstaub: Bildung einer beständigen Leukobase. Die benzylirten Violetts sind von demselben nur durch die blauere Nüance verschieden.

D. Nüance: Blau.

Victoriablau. Säuren färben die wässrige Lösung gelbbraun. Verdünnte Alkalien fällen sie rothbraun.

Methylenblau. Verdünnte Säuren bewirken keine Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure: gelbgrün, beim Verdünnen blau. Concentrirte Alkalilauge fällt rothviolett. Verdünnte ändert die Farbe nicht. Zinkstaub in saurer Lösung. Bildung eines Leukokörpers, welcher sich an der Luft allmählich, auf Zusatz von Eisenchlorid augenblicklich blau färbt. Zinkhaltig.

E. Nüance: Grün.

Methylgrün. Die wässrige Lösung wird durch verdünnte Alkalien nicht gefällt. Ein mit der Farblösung getränktes Papier färbt sich beim Erhitzen auf 120° violett.

Bittermandelölgrün. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien leicht gefällt. Durch Säuren wird sie gelb gefärbt. Der Farbstoff ändert seine Nüance beim Erhitzen auf 120 bis 130° nicht. Das Brillantgrün ist vom vorigen durch die Nüance unterschieden.

2. Unlöslich oder schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol.

A. Nüance: Gelb.

Amidoazobenzol. Base gelb. Salze roth, durch Wasser zersetzlich. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Zinkstaub: völlige Spaltung.

B. Nüance: Roth.

Naphtalinroth. Die alkoholische Lösung zeigt stark gelbrothe Fluorescenz. Zinkstaub bewirkt Küpenbildung. Concentrirte Schwefelsäure löst es blauschwarz.

C. Nüance: Violett bis Blau.

Diphenylrosanilin. Chlorhydrat leichtlöslich in Weingeist. Farbe blauviolett, durch Alkalien braun werdend. Zinkstaub: Leukobase.

Triphenylrosanilin. Chlorhydrat schwerlöslich in Alkohol, von blauer Farbe. Base leichtlöslich, farblos. Concentrirte Schwefelsäure: braun, beim Verdünnen blau. Im Uebrigen wie das vorige. Diphenylamin und Pararosanilinblau sind davon durch die Nüance zu unterscheiden.

II. Säurefarbstoffe.**1. Löslich in Wasser.****A. Nüance: Gelb bis Orange.**

Echtgelb (Amidoazobenzolsulfosäure). Wässrige Lösung gelb, durch Chlorcalcium nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Zinkstaub in saurer Lösung: Spaltung.

Die Salze der Monosulfosäure werden selbst in verdünnter Lösung durch Salzsäure fleischroth gefällt. Die Disulfosäure wird aus concentrirter Lösung durch einen Säureüberschuss in Form von violettschimmernden Nadeln abgeschieden.

Chinolingelb (Chinophtalonsulfosäure). Die Lösung wird weder durch Säuren noch durch Alkalien verändert.

Reductionsmittel entfärben dieselbe nicht.

Pikrinsäure. Wässrige Lösung grünlich gelb, sehr bitter schmeckend. Kalilauge: krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Binitronaphtol (Natronsalz). Verdünnte Säuren: gelbe Fällung. Verpufft beim Erhitzen. Schmeckt nicht bitter. Zinkstaub in saurer Lösung, Entfärbung: auf Zusatz von Eisenchlorid fallen braunschillernde Krystalle von Diimidonaphtol.

Binitronaphtolsulfosäure (Kaliumsalz). Bläht sich beim Erhitzen auf. Die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt. Schwefelgehalt! Sonst dem vorigen ähnlich.

Fluoresceïn. Alkalische Lösung stark fluorescirend. Säuren erzeugen in concentrirter Lösung einen gelben Niederschlag. Zinkstaub wirkt entfärbend. Durch Oxydationsmittel wird Farbe und Fluorescenz wiederhergestellt.

Resorcingelb. Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen gelb. Chlorcalcium: krystallinischer Niederschlag. Concentrirte

Salzsäure scheidet aus nicht zu verdünnten Lösungen die freie Säure in Form von grünschillernden Krystallen ab.

Tropäolin OO (Diphenylaminorange). Concentrirte Schwefelsäure: blauviolett, beim Verdünnen rothviolett. Verdünnte Säuren: blauschillernde Krystallabscheidung. Chlorcalcium: weissliche Fällung.

Jaune N. Concentrirte Schwefelsäure: grün, beim Verdünnen violett, unter blauschillernder Krystallabscheidung. Sonst wie voriges.

Nitirte Diphenylaminorange (Citronin, Curcumin, Jaune indien) werden in concentrirter Schwefelsäure roth gelöst. Alkoholische Kalilauge färbt sie rothviolett. Metanilgelb ist von Tropäolin OO durch die Nüance unterschieden.

Orange III (Dimethylanilinorange). Concentrirte Schwefelsäure: gelbbraun, beim Verdünnen roth. Wird schon durch sehr verdünnte Säuren roth gefärbt.

Chlorcalcium: Ausscheidung schwerlöslicher Blättchen. Die durch Zinkstaub reducirte Lösung giebt mit H_2S und $FeCl_3$ die Methylenblau-reaction. (Siehe oben.)

Orange II (β -Naphtolorange). Concentrirte Schwefelsäure: fuchsin-roth, beim Verdünnen orange. Chlorcalcium: nur in concentrirten Lösungen Krystallausscheidung.

Orange G. Concentrirte Schwefelsäure: orange. Chlorcalcium: keine Fällung.

Orange I (α -Naphtolorange).

Verdünnte Säuren: Abscheidung braunschillernder Krystalle. Concentrirte Schwefelsäure: rothviolett, beim Verdünnen roth. Alkalilauge: roth.

B. Nüance: Roth.

a) Die verdünnte alkalische Lösung wird durch Säuren gefällt, der Niederschlag ist meist gelbroth: sämtliche Eosinfarbstoffe.

Eosin. Stark gelb fluorescirende Lösung. Säuren fällen gelbroth. Entwickelt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Bromdämpfe.

Erythrosin. Ohne Fluorescenz. Durch Säuren gelbroth gefällt. Entwickelt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure violette Joddämpfe. Reducirt man Eosin oder Erythrosin mit Natriumamalgam, so entsteht eine farblose Lösung, welche auf Zusatz von Kaliumbichromat und Alkali eine grüne Fluorescenz annimmt.

Phloxin und Rose bengale (ersteres brom-, letzteres jodhaltig) zeigen diese Erscheinung nicht und sind von Eosin und Erythrosin durch ihre Nüance, ausserdem aber durch den Chlorgehalt verschieden. Beide fluoresciren nicht.

Nopalin. (Eosinscharlach.) Lösung nicht fluorescirend, durch Säuren gelb gefällt. Verglimmt beim Erhitzen und entwickelt Bromdämpfe. Stickstoffhaltig.

Reducirt man den Körper in ammoniakalischer Lösung durch Zinkstaub, so nimmt die zuerst farblose Flüssigkeit an der Luft eine blaurothe Färbung an.

b) Die verdünnte wässrige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt: sämtliche Sulfosäuren. Alle Azofarbstoffe werden durch Zinkstaub und Salzsäure leicht gespalten.

Ponceau R. RR. RRR. und G. Werden durch Schwefelsäure roth gelöst, welche Farbe auch beim Verdünnen ziemlich unverändert bleibt. Für ihre Unterscheidung ist ein genaues Vergleichen der Nüance, sowie ein Studium der Spaltungsproducte nöthig.

Echthroth (Roscellin). Lösung gelbbraun. Concentrirte Schwefelsäure: blauviolett, beim Verdünnen Braunfärbung und Trübung. Chlorcalcium: gallertartiger Niederschlag.

Croceïn 3 B. X. Lösung carminroth. Concentrirte Schwefelsäure: rothviolett. Chlorcalcium erzeugt nur in concentrirter Lösung einen krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag.

Bordeaux B. Lösung bordeauxroth, durch Chlorcalcium amorph gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: blau. Sämmtliche vom α -Naphtylamin abgeleitete Azofarbstoffe entwickeln beim trocknen Erhitzen den charakteristischen Geruch dieser Base.

Amaranth. Leichter löslich, durch Chlorcalcium nicht gefällt, Nüance wie vorige.

Biebricher Scharlach. Concentrirte Schwefelsäure: dunkelgrün, beim Verdünnen durch Violett unter Fällung in Roth übergehend. Chlorcalcium: amorpher Niederschlag.

Croceïnscharlach 3 B. Concentrirte Schwefelsäure: blau, beim Verdünnen roth, ohne Fällung. Chlorcalciumlösung: kein Niederschlag.

Diese von den Sulfosäuren des Amidoazobenzols abgeleiteten Farbstoffe besitzen ein gemeinsames Erkennungsmittel. Erwärmt man ihre schwach alkalische Lösung mit Zinkstaub, so werden die leicht erkennbaren Amidoazobenzolsulfosäuren zurückgebildet.

Säurefuchsin. Die wässrige fuchsinrothe Lösung wird durch Alkalien völlig entfärbt. Essigsäure stellt die Farbe wieder her.

Azocarmin. In Wasser schwer löslich. Alkalien lösen roth. Concentrirte Schwefelsäure grün, beim Verdünnen rother Niederschlag. Ammoniak und Zinkstaub: Küpenbildung.

C. Nüance: Violett, blau und grau.

Wasserblau. Das Wasserblau kommt in den verschiedensten Nüancen, vom blauen Violett bis zum grünstichigen Blau im Handel vor. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und werden durch verdünnte Säuren nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: braun, beim Verdünnen blau. Alkali-

lauge: röthlich, fast farblos. Das Alkaliblau unterscheidet sich vom Wasserblau dadurch, dass es durch Säuren selbst aus verdünnter Lösung gefällt wird.

Patentblau. Nüance grünblau, sehr rein. Schwefelsäure löst fast farblos, beim Verdünnen durch Gelb in Grün. Natronlauge löst blau.

Säureviolett. Schwefelsäure löst gelb, beim Verdünnen Uebergang durch Grün in Blau. Natronlauge: Entfärbung.

Indulin und Nigrosin. Alkalische Lösung: grauviolett, durch Säuren blau gefällt. Concentrirte Schwefelsäure: grünlich blau. Zinkstaub: alkalische Küpe.

Naphtolschwarz. Concentrirte Schwefelsäure: braun, beim Verdünnen grün, dann blau. Wird durch Zinkstaub und Salzsäure gespalten.

2. Spritlösliche Säurefarbstoffe.

Von spritlöslichen Säurefarbstoffen sind nur die verschiedenen Marken des Spriteosins zu erwähnen. Dieselben lösen sich am leichtesten in 50procentigem Weingeist und werden aus dieser Lösung gelb gefällt.

Im Allgemeinen zeigen sie ganz den Charakter der übrigen Eosin-farbstoffe.

Das Cyanosin (Aether des Phloxins) ist von den gewöhnlichen Spriteosinen durch seine viel blaustichigere Nüance unterschieden.

III. Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade anfärben¹⁾.

1. Nüance: Gelb.

Chrysamin. Wenig löslich in Wasser. Färbt in alkalischem Bade Baumwolle gelb. Säuren machen die Färbung etwas blasser.

2. Nüance: Roth.

Congoroth. Die rothe wässrige Lösung wird durch verdünnte Salzsäure blau, durch Essigsäure violett gefärbt.

Benzopurpurin. Die rothe Lösung wird durch Essigsäure schwach gebräunt, sonst wie bei vorigem. Beide Farbstoffe färben Baumwolle im Seifenbade waschecht roth.

3. Nüance: Blau oder blauviolett.

Azoblau. Färbt Baumwolle in alkalischem Bade blauviolett.

Benzazurin ist vom vorigen durch die blauere Nüance unterschieden.

¹⁾ Die in letzter Zeit in den Handel kommenden direkten Baumwollfarbstoffe sind so zahlreich und in ihren Reaktionen vielfach so wenig von einander verschieden, dass eine erschöpfende Behandlung derselben kaum möglich ist und wir uns hier auf einzelne Beispiele beschränken müssen.

IV. Beizenfarbstoffe.

Diese in Wasser meist unlöslichen Farbstoffe zeigen meist keine directe Verwandtschaft zur Faser, sondern fixiren sich nur auf metallischen Beizen (Thonerde, Chromoxyd). Die hierher gehörigen Alizarinfarbstoffe sind schon durch die früher gegebene Beschreibung genügend charakterisirt und können durch ihre Nüancen ziemlich sicher unterschieden werden.

1. Nüance: Gelb.

Galloflavin. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Fixirt sich auf Thonerdebeize, namentlich aber auf Zinnoxid mit schön gelber Farbe. Der Chromlack ist oliv, der Eisenlack grün. Zinkstaub reducirt schwierig.

Alizaringelb G.G. Schwerlöslich in Wasser. Natronlauge löst orangegeb. Färbt auf Thonerde goldgelb, auf Eisenbeize braun, auf Chromoxyd grünlich gelb. Zinkstaub und Salzsäure bewirken Spaltung, ebenso saure Zinnchlorürlösung.

2. Nüance: Orange oder roth auf Thonerde, schwärzlich violett auf Eisen.

Sämmtliche Alizarinfarbstoffe. In Alkalilauge meist mit violetter Farbe löslich.

3. Nüance: Blau, violett oder grün.

Gallocyanin. In Wasser wenig, in Alkalien mit blauer Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauer Farbe, Natriumbisulfit schwach röthlich. Erzeugt auf Chromoxyd ein schönes Violett.

Alizarinblau. In Säuren mit schwach röthlicher Farbe löslich. Alkalien lösen es mit blauer Farbe. Ein Alkaliüberschuss scheidet grüne Flocken aus.

Die unter dem Namen Alizarinblau S. angewandte Bisulfitverbindung löst sich mit bräunlicher Farbe in Wasser und wird beim Kochen unter Alizarinblauabscheidung zersetzt. Erzeugt auf Chromoxyd ein indigoartiges Blau.

Coerulëin. In Alkalien mit grüner Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure: braun. Löslich in Natriumbisulfit. Bildet mit Chromoxyd einen dunkelgrünen Lack.

Naphtazarin. Alkalien lösen blau. Färbt auf Thonerde blauviolett, auf Chrombeize violettschwarz.

Spectroskopische Untersuchung der Farbstoffe.

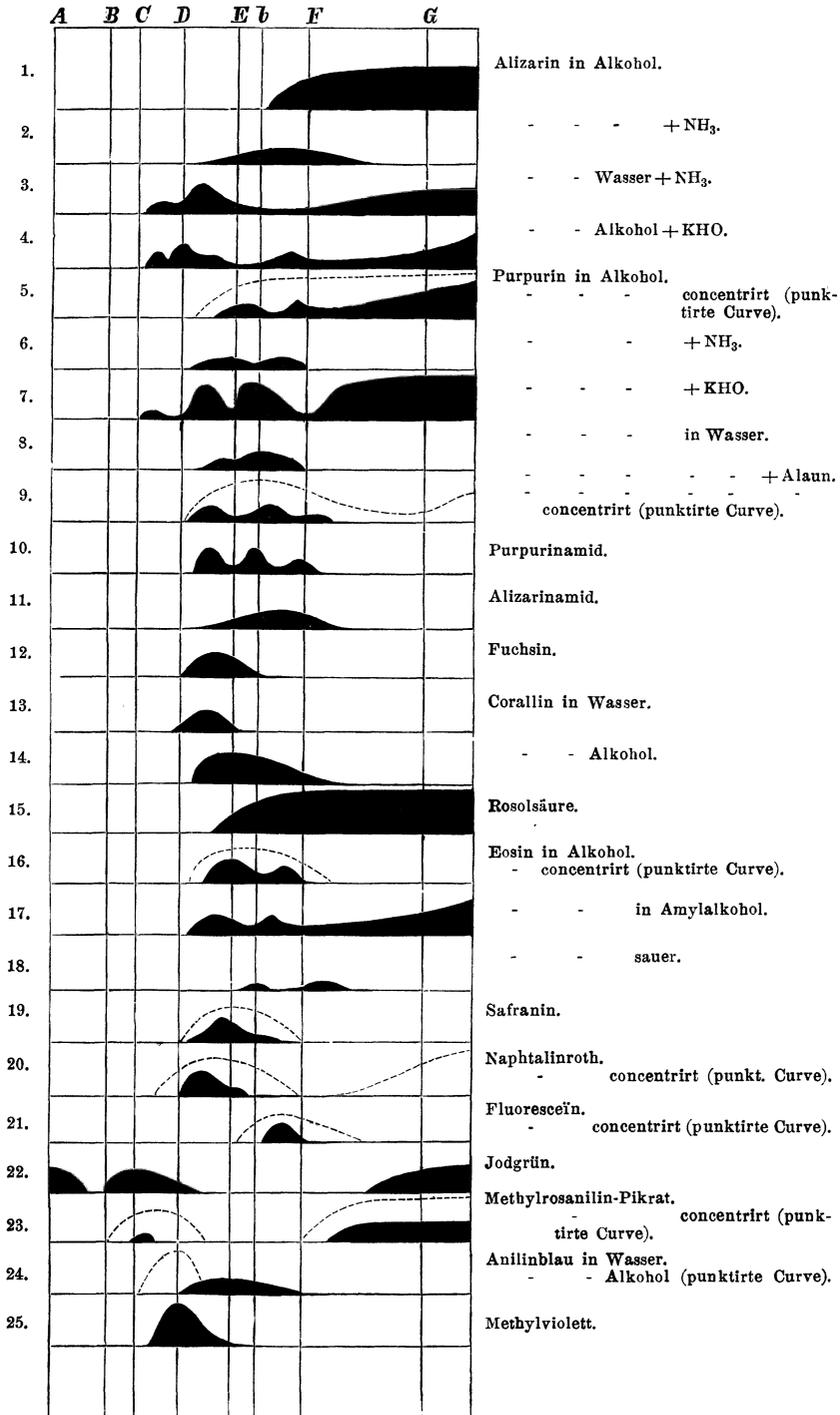
Lässt man weisses Licht auf die Lösung eines Farbstoffes fallen, so wird bekanntlich ein Theil der farbigen Strahlen, aus denen jenes zusammengesetzt war, absorbirt, ein anderer Theil hindurchgelassen. Zerlegt man das weisse Licht vorher durch ein Prisma in seine Componenten, so findet ebenfalls die Absorption derselben Strahlen statt, diese werden im Spectrum ausgelöscht und an ihrer Stelle erscheinen nun mehr oder weniger scharf abgegrenzte dunkle Streifen. Die Intensität und Breite der letzteren wird wesentlich durch die Concentration der Farbstofflösungen, sowie durch die Dicke der Schicht beeinflusst.

Die Absorption erstreckt sich zunächst auf die dem Farbstoff entsprechenden Complementärfarben. So giebt z. B. eine verdünnte Lösung von Fuchsin einen schwarzen Streifen im Gelbgrün, während alle übrigen Farben hindurchgehen oder doch wenig geschwächt werden. Bei concentrirteren Lösungen verbreitert sich der Streifen nach Blau hin, so dass dieses, sowie das Violett schliesslich verlöscht werden. Die Absorptionsstreifen vieler Farbstoffe sind charakteristisch genug, um letztere bei einiger Uebung dadurch identificiren zu können. Es gehört aber immerhin grosse Uebung dazu, um das Spectroskop mit Erfolg anwenden zu können. Im Allgemeinen ist dasselbe nichts weiter als ein verschärftes Auge und man wird, wenn man nicht gelegentlich in grobe Irrthümer verfallen will, stets Vergleichsobjecte zur Hand nehmen müssen. Für spectroskopische Untersuchung von Farbstoffen genügen die zuerst von John Browning in London construirten Taschenspectroskope. Ein Vergleichsprisma an denselben ist durchaus zu empfehlen, da es ohne dasselbe schwierig ist, die Stellung der Absorptionsstreifen zu bestimmen.

Die Taschenspectroskope haben vor Allem die grosse Bequemlichkeit des geradlinigen Sehens. Für bequemeren Gebrauch desselben hat H. Vogel ein sehr praktisches Stativ construiert. In Ermangelung des letzteren behilft man sich, indem man das Spectroskop in einen gewöhnlichen Bürettenhalter spannt und die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagensgläsern oder besser in Fläschchen mit parallelen Wänden vor dem gegen ein Fenster gerichteten Spalt befestigt. Man stellt die Spalt- und Fernrohrverschiebung derart, dass die Fraunhofer'schen Linien im zerstreuten Tageslicht scharf und deutlich hervortreten. Dabei ist das Vergleichsprisma derart zu dirigiren, dass man im Gesichtsfelde scheinbar ein einziges, durch eine dunkele Querlinie in zwei gleiche Hälften getheiltes Spectrum erblickt.

Zunächst suche man sich über die Lage der hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien zu orientiren, da diese gewissermaassen die Skala für

Fig. 3.



die Absorptionsspectra bilden. Eine eigentliche Skala ist an den Taschenspectroskopen schwierig anzubringen und für den vorliegenden Zweck auch leicht zu entbehren.

Die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien werden mit den Anfangsbuchstaben des Alphabets: A, a, B, C, D, F, G, h, H' und H'' bezeichnet. Von den Hauptlinien liegen A und B im Roth, C im Orange, D im Gelb, E im Grün, F im Blau, G im Indigo und H im Violett.

Da die Linie D im Gelb mit der Natriumlinie zusammenfällt, so dient dieselbe zweckmässig als Ausgangspunkt für die Aufsuchung der anderen Linien. Man richtet am besten, während man das Tagesspectrum durch das Hauptprisma betrachtet, das Vergleichsprisma auf eine Kochsalzflamme und wird sich alsdann leicht über die links und rechts von der Natriumlinie liegenden Linien orientiren können, namentlich, wenn man die nachstehende Tabelle zu Hilfe nimmt. In letzterer sind die Lagen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in der meist gebräuchlichen Weise durch Curven angedeutet.

Dieselben sollen durch ihre Höhe und Form die Intensität der Verdunkelung und das allmähliche Abnehmen derselben nach den Seiten hin ausdrücken.

Die Absorption ist an der Stelle am stärksten, wo die Curve ihren höchsten Punkt erreicht.

Letztere Tabelle ist keineswegs den heutigen Anforderungen entsprechend und soll nur als erläuterndes Beispiel dienen. Leider sind bis jetzt so wenig Farbstoffe spectroscopisch untersucht, dass eine brauchbare Zusammenstellung auch nur der wichtigsten Spectra sich kaum herstellen liesse.

Ultramarin.

Von

Dr. E. Büchner,

Ultramarinfabrikant aus Pfungstadt, z. Z. Ultramarintechniker in Hull.

Die analytische Controle der Ultramarinfabrikation zerfällt in die bekannten drei Theile: Prüfung der Rohmaterialien, Beaufsichtigung des Betriebes und Untersuchung des fertigen Productes. Es sei hier die Bemerkung nicht unterlassen, dass seit der mehr rationellen Fabrikation des Ultramarins tüchtige Analytiker zwar mit Recht von den Fabrikanten gesucht und geschätzt sind, dass aber für viele wichtige Fragen (wie Feststellung der Güte der Rohmaterialien u. s. w.) die praktische Erfahrung und Erprobung im Betriebe die eigentlich entscheidende Antwort bis heute noch geben muss.

Die Verluste in der Ultramarinfabrikation sind immer noch gross; allein durch den Brennprocess gehen ca. 40 Proc verloren, so dass also aus der angewandten Masse nur 60, höchstens 65 Proc. Rohbrand erhalten werden, welch' letzterer dann an auswaschbaren Salzen 20—25 Proc., ja mitunter bis zu 30 Proc. verliert. Die Ausbeute an fertigem Blau von der Masse beträgt im Durchschnitt nach 50jährigen Erfahrungen 48—50 Proc.

Dass diese Verluste jedoch verringert und eine höhere Ausbeute wird erzielt werden können — sei es auf technischem, sei es auf chemischem Wege — unterliegt wohl keinem Zweifel. Für den Ultramarintechniker und Analytiker liegt hier immer noch ein weites Feld offen, wie auch die Verwerthung der entweichenden schwefligen und schwefelsauren Gase angestrebt werden muss.

Durch die in der neuesten Zeit stattgefundene Vereinigung fast sämtlicher deutscher Ultramarinfabriken wird durch Austausch der gegenseitigen Erfahrungen die ganze Fabrikation in technischer Beziehung sicherlich einen bedeutenden Aufschwung nehmen; für die Wissenschaft dagegen wird diese Vereinigung wenig Werth haben, denn der Schleier des Geheimnisses wird über alle Neuerungen und Verbesserungen so dicht als möglich gewebt sein. So sehr wir nun auch diese Vereinigung begrüßen,

indem sie der so sehr gedrückt gewesenen Lage des ganzen Ultramarin-geschäftes ein Ende macht, so hat dieselbe das Monopol der Darstellung von Ultramarin doch nicht erworben; im Auslande wird diese Industrie neuen und festeren Fuss fassen, und für alle die ausserhalb der Vereinigung stehenden Fabriken gilt dann doppelt die Ermahnung, nicht stehen zu bleiben, sondern rüstig vorwärts zu arbeiten an der Verbesserung und Vervollkommnung der Fabrikation.

I. Prüfung der Rohmaterialien.

Es kommen hier in Betracht: Thon, Kieselsäure, Schwefel, Soda, Glaubersalz, Harz und Pech.

1. **Thon.** Derselbe bildet die Basis der Ultramarinfabrikation. Von seiner Güte und richtigen Beschaffenheit hängt sozusagen alles ab. Er wird im rohen Zustande oder fein geschlämmt (in beiden Fällen entweder calcinirt oder nicht calcinirt) verwendet. Meistens zieht man wohl den geschlämmten Thon vor, weil derselbe reinere Farben giebt. Auch von dem vorhergehenden Calciniren (schwachen Brennen) des Thones hängt die Nüance der Farbe ab. Der calcinirte Thon lässt sich durch die Soda leichter aufschliessen; zugleich aber auch wird die freie Kieselsäure bei einem vorher calcinirten Thon leichter actionsfähig, indem sich das spec. Gew. des Quarzes durch das Brennen verringert, da sich amorphe Kieselsäure bildet, wodurch das Volumen dieser nicht gebundenen Kieselsäure sich vergrössert, dieselbe also gleichsam aufgelockert wird und eine grössere Oberfläche für die chemische Wirkung bekommt. Bei einem zu scharfen Brennen des Thones jedoch geht dieser Vortheil der leichteren Aufschliessbarkeit durch die dann erfolgende Schwindung resp. Sinterung verloren.

Thone, welche sich beim Glühen stark rothbrennen, sind entschieden zu verwerfen, indem dieselben unklare Farben geben.

Die physikalische Prüfung des Thones¹⁾ erstreckt sich auf Schlämmanalysen (zur Feststellung des Gehaltes an beigemengtem Sand), Bestimmung des specifischen Gewichtes²⁾ und der Feuerbeständigkeit resp. Schmelzbarkeit, sowie auf die Untersuchung des Schwindevermögens.

Bei der chem. Analyse des Thones kommt es hauptsächlich auf Bestimmung der freien und der chemisch gebundenen Kieselsäure an,

¹⁾ Siehe im Abschnitte „Thon“.

²⁾ Nach gütiger Privat-Mittheilung des Herrn Dr. Jul. Aron, Berlin (Lab. f. Thon-Ind.) „eignet sich das Schumann'sche Volumometer nicht zur Bestimmung des spec. Gew. von Thonen, da das Resultat von dem des Pyknometers abweicht, weil die Luft nicht gründlich entweicht. Ausserdem ist es schwierig, den Thon durch das lange Rohr in den Apparat zu bringen.“

denn das Verhältniss beider unter sich wie auch zu der Thonerde ist für die jeweilig darzustellenden Sorten maassgebend. Für säurefeste Soda-Ultramarine wird dasselbe ein grösseres sein müssen, als wie für Sulfat-Ultramarine.

Der Gang der Analyse ist nun folgender: Der betreffende Thon muss zuerst mit der grössten Sorgfalt auf das feinste zerrieben und gesiebt werden, da hiervon die Uebereinstimmung der Analysen bedingt wird. Durch Glühen bis zu constantem Gewicht bestimmt man den Wassergehalt. Eine andere Menge, ca. 1 g, wird mit concentrirter Schwefelsäure etwa 20 Stunden lang im bedeckten Platintiegel erhitzt (stets bis zum Rauchen der Schwefelsäure), dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und 2 bis 3 mal durch Decantation ausgewaschen, sodann in den Platintiegel zurückgebracht und nach Entfernung des vorhandenen Wassers abermals 12 Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure wie oben behandelt. Nun wird alles vereinigt und nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt.

Auf dem Filter bleibt Gesamt-Kieselsäure, man nimmt diese mit Wasser auf, behandelt mit Kalihydrat, verdünnt und filtrirt.

Im Filtrat befindet sich die chem. gebundene Kieselsäure, während der Rückstand die freie Kieselsäure (Sand) repräsentirt.

Das Filtrat der Gesamt-Kieselsäure wird in einer Platinschale zur völligen Trockene verdampft, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Thonerde gefällt. Den Thonerdeniederschlag dampft man im Wasserbade völlig zur Trockene ein, nimmt dann mit ammoniakhaltigem Wasser auf und filtrirt. Auf diese Weise wäscht sich der Thonerdeniederschlag leicht und bequem aus. In dem Filtrat bestimmt man in bekannter Weise noch Kalk und Magnesia und die Alkalien. Doch ist letztere Bestimmung in der Regel nicht nöthig. Durch Aufschliessen mit kohlen-saurem Alkali bestimmt man nochmals die Gesamt-Kieselsäure.

2. **Kieselsäure.** Als solche kommt in Anwendung feinstgemahlener Quarzsand, Infusorienerde, sowie die bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde resultirende Kieselsäure. Der erstere ist immer rein¹⁾. Die Infusorienerde muss gut geschlämmt sein, weil sie sonst noch zu viel lehmartige Bestandtheile enthält, und muss vor dem Gebrauch scharf getrocknet werden. Sie hat aber den grossen Nachtheil, dass sie die Mischung zu voluminös macht. Die letztgenannte Kieselsäure kann noch

¹⁾ Doch meistens nicht fein genug gemahlen. Die sehr wichtige Prüfung auf Feinheit findet in der Weise statt, dass man eine abgewogene Menge mit Wasser aufschlämmt und das Ganze durch ein mit feinsten Seidengaze No. 17 bespanntes Siebchen filtrirt. Ein Quarzsand, welcher hierbei mehr als höchstens $\frac{1}{2}$ Proc. Rückstand ergiebt, sollte keine Verwendung finden.

grössere Mengen Schwefelsäure enthalten — ein Umstand, der jedoch nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Hier die Analyse einer solchen Kieselsäure:

Glühverlust	7,45
Kieselsäure	79,14
Thonerde	7,92
Eisenoxyd	1,20
Schwefelsäure (H_2SO_4)	3,02.

Auch enthält diese Kieselsäure öfters grössere oder kleinere Mengen Arsen.

3. Schwefel. Man verwendet Rohschwefel oder regenerirten Schwefel (in Stangen oder Brocken). Den Rohschwefel prüft man auf erdige Verunreinigungen, indem man eine grössere Gewichtsmenge desselben verbrennt und den Rückstand wägt.

Einen Schwefel, der mehr als höchstens 2 Proc. Rückstand hat, soll man unbedingt verwerfen. Ebenso sollte man keinen Rohschwefel verwenden, der, anstatt schön gelb, mehr graubraun gelb gefärbt ist, indem so aussehender Schwefel der Pulverung viel länger widersteht, als schön gelb gefärbter.

Der regenerirte Schwefel enthält oft ziemliche Mengen von Cyanverbindungen, welche zwar nichts zu sagen haben, aber nach des Verfassers Ansicht die Ursache zu den im Rohultramarin öfters sich zeigenden kleinen Kryställchen sind¹⁾.

Rathsam ist es auch, den Schwefel zuweilen auf Arsen zu untersuchen. Man zieht zu dieser Untersuchung 50 g Schwefel mit Ammoniak aus, fällt mit Säure, löst das Gefällte nochmals in wenig Ammoniak und fällt wiederum mit Säure. Zeigen sich jetzt keine nennenswerthen Mengen von Schwefelarsen, so kann der Schwefel als genügend rein gelten. (Vgl. auch die Prüfung auf Arsen unter „Schwefel“ im ersten Band.

4. Soda. Sowohl die Le Blanc-Soda als auch die Ammoniak-Soda finden Anwendung.

Ueber letztere war früher vielfach die Ansicht verbreitet, dass sich dieselbe für die Ultramarinfabrikation nicht eigne. Seitdem die Solvay'schen Fabriken jedoch eine doppelt calcinirte und mithin schwere Ammoniak-Soda (spec. Gew.²⁾ 1,2 bis 1,5 gegen 0,95 der gewöhnlichen leichten) liefern, findet dieselbe ausgedehnte Verwendung. Immerhin aber kommt bei der Sodaverwendung die Darstellungsweise des Ultramarins (ob in

¹⁾ Vgl. meine Abhandlung in Dingl. 1879 Bd. 429, 433.

²⁾ Unter „spec. Gewicht“ ist hier das Gewicht der dicht geschichteten Soda verstanden (siehe bei Soda-Analyse im ersten Band).

Muffel- oder Tiegelöfen) und die Mischung selbst in Betracht. Gewisse Sorten werden schöner mit Le Blanc-, andere mit Ammoniak-Soda.

Es ist gar keine Frage, dass bei der Le Blanc-Soda ein gewisser Gehalt an Aetznatron unter Umständen sehr günstig einwirkt.

Weiter spielt auch die Grädigkeit der Soda eine Hauptrolle, und hochgrädige Soda, in der Ultramarin-Mischung mit Sulfat schwächer gemacht, zeigt ein ganz anderes Verhalten als wie ursprünglich niedergrädig erhaltene Le Blanc-Soda. In letzterem Falle ist die Lagerung der Sulfat- und Soda-Atome gewiss eine andere und innigere, als wie im ersteren Falle.

Die Prüfung der Soda wird sich nach den bei diesem Abschnitte näher angegebenen Methoden vollziehen. Liegt Ammoniak-Soda vor, so hat man dieselbe auf Schwindungsvermögen oder spezifisches Gewicht zu prüfen, um sich zu überzeugen, dass es schwere Soda ist.

Auf Schwindungsvermögen prüft man die Ammoniak-Soda dadurch, dass man einen geräumigen Platintiegel bis zu einer gewissen Stelle mit derselben anfüllt und zusieht, ob nach stärkerem Erhitzen des Tiegels eine irgendwie erhebliche Volumenverminderung eingetreten ist.

Das spezifische Gewicht der schweren Ammoniak-Soda stellt man am einfachsten nach der bei „Soda“ im ersten Bande angegebenen Methode oder auch (wiewohl viel langwieriger) dadurch fest, dass man ein Blechgefäss von etwa 1 l Inhalt, dessen Gewicht und Volumen ermittelt ist, bis zum Rande mit der Soda anfüllt. Wesentlich hierbei ist, dass man die Soda in einzelnen Portionen hineinbringt und mit einem breiten Porzellanpistill möglichst stark hineinpresst, ehe man weiter auffüllt. Schliesslich streicht man die über dem Rand des Gefässes befindliche Soda mit einer Glasplatte ab, wägt und findet hieraus auf bekannte Weise das spec. Gewicht.

Bei einiger Uebung unterscheidet man schwere Ammoniak-Soda von leichter schon durch das deutlich zu fühlende schwerere Gewicht, wenn man mit der betr. Probe seine Hand füllt. Unbedingt nöthig ist es auch, den Kochsalzgehalt der Soda titrimetrisch zu bestimmen. Eine Soda mit mehr als 2 Proc. Kochsalz ist entschieden zu verwerfen.

5. **Glaubersalz.** Viele Ultramarinfabriken gewinnen dasselbe aus ihren Laugen wieder. Seine Untersuchung findet nach bekannten Methoden statt.

Es ist rathsam, nur eine schön weiss aussehende, säurefreie, calcinirte Qualität zu verwenden.

6. **Harz und Pech** werden ebenfalls wie der Rohschwefel durch Verbrennen einer grösseren Menge auf erdige Verunreinigungen geprüft.

Neuerdings wird als Reductionsmittel auch die sogenannte Lesmahagow-Kohle angewandt, doch steht deren grosse Härte und dadurch bedingte schwierige Zerkleinerung störend im Wege. Rathsam ist es auch,

die Reductionsmittel mittelst Bleiglätte auf ihre Reductionsstärke zu prüfen. So reduciren z. B.

1 g Harz	19,2 g Blei
1 g Pech	27,5 g Blei
1 g Lesmahagow-Kohle . .	21,8 g Blei.

II. Controle des Betriebes.

Beaufsichtigung des Brennprocesses und Verarbeitung des Rohblau. Zum vollen Verständniss des hier Gesagten ist eine kurze Orientirung auf dem technischen Gebiete der Ultramarinfabrikation nothwendig. Die Rohmaterialien werden auf's feinste gemahlen, gesiebt, in genau abgewogenen Mengen mit einander vermischt und die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt (Tiegel- oder Muffelbrand).

Es ist die grösste Sorgfalt auf Erzielung einer möglichst gleichmässigen und äusserst feinen Mischung, der sogenannten „Masse“, zu richten, und für Erzielung eines guten gleichmässigen Rohbrandes ist es sehr angezeigt, das zur Füllung einer Muffel nöthige Quantum Masse in einer Operation zu mischen. Um sich von der Richtigkeit der Gleichmässigkeit und Feinheit der Masse zu überzeugen, nimmt man einmal von verschiedenen Stellen der Masse Proben und bestimmt deren Sodagehalt, das andere Mal untersucht man die Proben auf einem Seidensieb No. 15; es muss hierbei alles durch das Sieb gehen.

Für dergleichen Feinheitsproben kann ich folgende Vorrichtung als sehr praktisch empfehlen.

Das aus Weissblech bestehende Gefäss besteht aus zwei Theilen A und B, zwischen beide legt man das Seidensieb, welches alsdann durch Aufsetzen von B auf A stramm gespannt wird. Der Theil B hat einen ca. 1 cm hohen Rand und ist eventuell noch mit einem dicht schliessenden Deckel versehen. Das Ganze steht in dem Blechteller c. Die zu untersuchende Substanz bringt man nun auf das Sieb, bürstet sie mit einem etwas steifen Pinsel oder mit dem Finger durch, oder man setzt den Deckel auf und siebt durch Klopfen auf den Deckel.

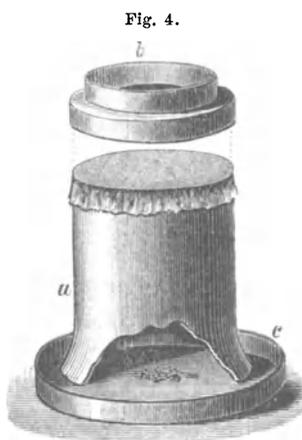


Fig. 4.

Das Brennen ist die wichtigste und difficulteste Operation in der ganzen Fabrikation. Neben einem richtig gewählten Mischungssatze und dem guten, gleichmässigen Einfüllen der Mischung bedingt vor Allem das Brennen die Erzielung eines tadellosen Productes. Die richtige Leitung des Brenn-

processes ist bis jetzt fast ausschliesslich Sache der Erfahrung, und ermittelt man die Beendigung des Brennprocesses, indem man zu bestimmten Zeiten Proben aus dem Ofen zieht. Zweckmässig ist es aber immerhin nach meiner Ansicht, den Verlauf des Processes durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man ermittelt den Gehalt an Sauerstoff mit dem Apparate von Bunte oder Orsat, die schweflige Säure mit dem Reich'schen Apparate. Für die Bestimmung des COS , welches nach des Verfassers Untersuchungen in grosser Menge bei dem Bildungsprocess des Ultramarins auftritt, fehlt eine geeignete Methode.

Auch Temperaturbestimmungen werden zweckmässig ausgeführt. Leider stossen dieselben nur auf die Schwierigkeit der Beschaffung geeigneter und zuverlässiger Pyrometer¹⁾.

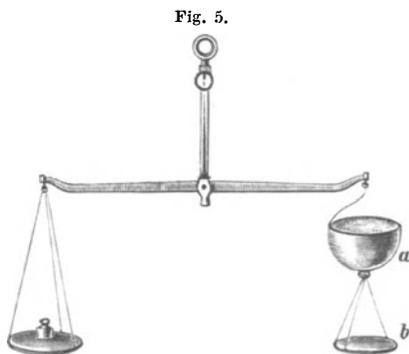
Nach dem Brennen wird das erhaltene Rohblau sortirt und jede Sorte eventuell einzeln für sich weiter verarbeitet. Man befreit das Rohblau durch Auslaugen möglichst vollständig von dem Glaubersalz, worauf das Nassmahlen und Schlämmen folgt. Sehr schwer zu entfernen

sind die bald grösseren, bald kleineren Mengen von Schwefelnatrium. Bei eisenhaltigem Waschwasser bildet sich dann das Schwefeleisen-Natrium, welches dem Rohblau fast noch fester anhaftet²⁾.

Wichtig ist es, zeitweise im Laboratorium von den verschiedenen Sorten Rohblau Bestimmungen der auswaschbaren Salze vorzunehmen. Sehr schnell und genau geschieht dies auf folgende

Weise. An einer einfachen, nicht zu grossen Wage lässt man sich an Stelle der rechten Wagschaale aus dünnem Messingblech obenstehende, aus der Skizze deutlich ersichtbare Vorrichtung machen.

Von dem in einer Reibschale zerriebenen Rohblau wägt man nun in *a* 10 g ab und giebt das Blau auf das Filter eines Hirsch'schen



¹⁾ Vgl. Dingl. 1879, 232, 429, ferner ebenda 221, 471.

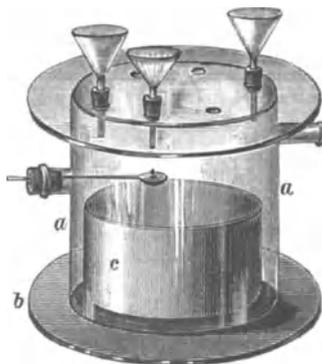
²⁾ Unter gewissen Umständen erhält man beim Muffelbrand als unerwünschtes Nebenproduct gelbes und rothes Ultramarin (Scheffer, Ber. 6, 1450). Verfasser machte die Beobachtung, dass die Waschwässer von gelbem und rothem Ultramarin mit Ammoniak eine ziemlich starke Fällung und ferner mit Rhodankalium eine starke Reaction auf Eisen geben, während beide Reactionen mit aus demselben Ofen erhaltenem blauem Ultramarin nicht stattfinden.

Trichters¹⁾, welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht ist, und wäscht alsdann mit warmem Wasser so lange aus, bis Ba Cl_2 keine Trübung mehr giebt; 500 ccm Wasser genügen in allen Fällen. Alsdann stellt man den Trichter in eine Trockenvorrichtung, bringt dann das Blau sammt Filter in a, legt einen gleichen Titer auf die linke Wagschale, wiegt das Minus in der an a anhängenden Wagschale b ab, und multiplicirt das erhaltene Gewicht mit 10. — Hat man mehrere Bestimmungen zu machen, so hat sich mir folgender Filtrirapparat sehr bewährt²⁾.

a ist ein oben und unten offener Glas-cylinder mit abgeschliffenen Rändern, der mit etwas Talg auf eine matte Glasplatte b gedichtet ist. Bedeckt wird der Cylinder mit einer starken Glasplatte mit 5—6 Löchern, in welchen mittelst Gummistopfen Trichter eingesetzt sind. Der Cylinder hat ca. 1 ccm unter dem Rand 2 Tuben; durch den einen Tubus geht der Schlauch zur Pumpe, und durch den anderen mittelst Gummistopfen ein Probelöffel. Durch Drehen der Trichterplatte kann man es so einrichten, dass man immer einen Trichter über den Probelöffel bekommt, und so während des Filtrirens Proben nehmen kann. Zum Auffangen der Flüssigkeit steht in dem Cylinder auf einer dünnen Filzplatte ein Blechgefäß c. Ich ziehe diese Vorrichtung einem unten geschlossenen Glas-cylinder desshalb vor, weil man ohne Gefahr für das Glasgefäß mit ganz heissen Flüssigkeiten arbeiten kann.

Es ist nun Sache des Analytikers, von Zeit zu Zeit ebensowohl Mahl- als Schlammproben zu entnehmen, dieselben auf Nüance und auf Deckkräftigkeit zu untersuchen und hieraus die Dauer des Nassmahlens und Schlämmens zu reguliren. Es hängt nämlich die Qualität der Farben von der körperlichen Feinheit und der Gleichmässigkeit ihres Kornes ab. Durch Mahlen allein lässt sich dieser Zweck nicht vollkommen erreichen; eine gleichmässige Feinheit lässt sich nur durch einen systematischen Schlammprocess erzielen. Diesen Schlammprocess nimmt man am besten in 5—6 (oder mehr) hölzernen Kästen vor, in welchen die Flüssigkeit, je nach dem Dunkelgrad der Sorte, die erzielt werden soll, länger oder kürzer ruhig stehen bleibt, bevor man sie in den nächstfolgenden Kasten überlaufen lässt. Bei

Fig. 6.



¹⁾ Noch besser bedient man sich eines meiner Trichter mit geraden Wänden. Chem. Z. 1888, 1277.

²⁾ Dieser Apparat wird von der Firma Max Köhler-Martini, Berlin, geliefert.

diesen Schlämmkästen selbst muss man beachten, dass man die ersten Kästen höher und schmaler, und die unteren Kästen breiter und flacher nimmt, indem die spec. schwereren und mithin dunkleren Theile eher zu Boden fallen als die leichteren helleren Theile, und für letztere bei hohen Kästen die Fallzeit mithin eine grössere sein wird als bei flachen Kästen. Es ergibt sich hieraus, dass ein und dieselbe Flüssigkeit bei gleicher Zeitdauer der Ruhe in hohen Kästen ein viel dunkleres Schlammprodukt ergibt als in flachen Kästen.

Der ganze Schlammprocess lässt sich auch, und dabei viel schneller, mittelst Centrifugen herstellen.

Die im Wasser feinst zertheilten Theile werden nun mit gewissen Stoffen niedergeschlagen und auf Filterpressen gepresst. Als Niederschlagsmittel hat man solche zu unterscheiden, die das Ultramarin nur mechanisch niederreißen und solche, welche chemische Wirkung ausüben und dasselbe coaguliren. Diese chemische Wirkung gewisser Stoffe auf das im Wasser suspendirte Ultramarin ist sehr mannigfaltiger Natur und das Studium derselben würde dem Analytiker ein interessantes Gebiet erschliessen.

Auch das Trocknen des Ultramarinschlammes erfordert eine gewisse Aufsicht, denn so lange noch freier Schwefel in dem Ultramarin enthalten ist, können mit derselben Sorte bei verschiedenen Temperaturgraden total von einander abweichende Nüancen erzielt werden.

Das Trocknen mit überhitzten Wasserdämpfen dürfte sich sehr empfehlen, indem auch hierdurch ganz überraschende Nüancirungen erzielt werden.

III. Prüfung des fertigen Ultramarins.

a) **Auf Farbekraft.** Man mischt 0,1 g der zu untersuchenden Sorte, in einer Reibschale innig (aber ohne dabei zu stark zu drücken) mit 1 g feinst gesiebttem gebranntem Thon oder sonst einem weissen Pulver. Die Mischung streicht man mittelst eines Hornspatels auf Papier aus und vergleicht sie mit der Normalmischung oder der Aufmischung einer anderen Sorte. Hauptsache bei dieser Prüfung ist gutes helles, aber nicht blendendes Licht. Zum Erkennen geringer Unterschiede bedarf es freilich einer längeren Uebung.

Es empfiehlt sich hier, sich in demselben Verhältniss von einer sehr farbreichen Sorte ein grösseres Standmischmuster zu machen, z. B. 10 g Weiss, 1 g Blau, was man als 50 Proc. bezeichnet. Nun macht man sich eine Scala aufwärts mit je 0,5 g Weiss weniger und abwärts mit je 0,5 g Weiss mehr, und bezeichnet diese Sätze mit 51, 52, 53 Proc. etc. und 49, 48, 47 Proc.

Mit diesen Normalsätzen vergleicht man dann neue Sorten, die in dem obigen Verhältniss 0,1 Blau: 1,0 Weiss, aber immer mit demselben Weiss

gemischt sind. Man kann also dann sagen, diese Sorte ist 54 Proc., die andere 40 Proc. farbekräftig.

b) **Auf Feinheit.** Ein farbekräftiges Ultramarin ist natürlich auch äusserst fein, das feinste aber nicht immer hoch farbekräftig. Auf Feinheit prüft man entweder, indem man eine kleine Probe auf ein mit feinsten Seidengaze (No. 17) überspanntes Siebchen legt und mit dem Finger verreibt. Etwaige gröbere Partikelchen fühlt man leicht heraus. — Oder man wägt 1 g der zu untersuchenden Probe ab, schüttelt in einer Flasche mit 200 ccm Wasser um und lässt ruhig stehen. Je feiner das Blau ist, desto länger blau wird das Wasser bleiben¹⁾. Diese letztere Probe gilt auch für die Löslich- resp. Vertheilbarkeit des Ultramarins in Wasser. Ultramarine, die sich bei dieser Probe nicht völlig lösen, sondern zusammengeballt bleiben, können für manche technische Zwecke nicht verwendet werden. Dieses Zusammenballen solcher Ultramarinsorten rührt dann meistens von einem unrichtigen Niederschlagsmittel her oder das flüssige Ultramarin hatte beim Eindampfen einen noch zu grossen Gehalt an Glaubersalz.

c) **Prüfung auf freien Schwefel.** Etwa 1 g Substanz wird in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen langsam erhitzt. Ein gutes Ultramarin darf hierbei an den kälteren Theilen des Röhrchens nur schwachen Schwefelbeschlag zeigen. Ist dieser Beschlag erheblich, so muss das Ultramarin, bei höherer Temperatur vorsichtig erhitzt, „entschwefelt“ werden. — Ultramarine für Kupferdruck und dergl. dürfen, auch wenn man sie auf einer blanken Kupferplatte mit etwas Wasser verreibt und eintrocknen lässt, keinen oder höchstens nur schwachen Anlauf geben.

d) **Prüfung auf Alaunfestigkeit.** Man bereitet sich eine Lösung von 100 g schwefelsaurer Thonerde auf 1 l Wasser und filtrirt diese.

0,1 g des zu prüfenden Ultramarins versetzt man in einem Reagenströhrchen mit 10 ccm dieser Lösung, schüttelt gut und öfters um und beobachtet nun die Zersetzung. Je länger ein Ultramarin der Zersetzung widersteht, desto besser ist es. Noch genauer wird diese Prüfung, wenn man 0,5 g auf 30 ccm nimmt, ca. 2—3 Stunden stehen lässt, filtrirt, wäscht, trocknet und alsdann durch Nebeneinanderstreichen die Proben vergleicht.

Eine andere, wohl etwas mehr umständliche, aber sehr übersichtliche Methode zur Erkennung der Alaunbeständigkeit ist folgende:

Man bereitet sich von Filtrirpapier einen dünnen Papierbrei, versetzt eine abgewogene Menge mit einem bestimmten Quantum des zu unter-

¹⁾ Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass ganz gleichmässig gemahlene Ultramarine, sogenannte „amorph gemahlene“, nach gutem Trocknen in Wasser aufgerührt, dasselbe nicht mehr blau färben und sich fest zu Boden setzen, und alsdann auch nicht mehr schlämmen. Dieser Zustand ist namentlich für Farben für Lithographie sehr massgebend.

suchenden Ultramarins und der schwefelsauren Thonerdelösung, rührt gut um, filtrirt auf einem Messingsieb mittelst der Saugpumpe und erhält so kleine Stückchen Papier, die man trocknet und alsdann vergleicht.

e) **Prüfung für Kattendruck.** Neben der Prüfung auf Feinheit, die hier sehr in Betracht kommt und die bereits oben angegeben wurde, kommt es bei der Verwendung zum Kattendruck darauf an zu untersuchen, wie sich das Ultramarin zu dem Verdickungsmittel, mit dem man es mischt, verhält. Es ist dies gewöhnlich das Eiweiss. Je nach seiner Darstellungsweise begünstigt das Ultramarin schneller oder langsamer die Zersetzung des Eiweisses. Diejenige Ultramarinsorte, welche am wenigsten die faule Gährung des Eiweisses veranlasst, ist in diesem Falle die brauchbarste.

Um diese Eigenschaft zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. In ein Reagensglas mit Fuss bringt man 2 g des zu untersuchenden Ultramarins, setzt 2 g Eiweiss und 10 ccm warmes Wasser zu, rührt tüchtig um und setzt diese Flüssigkeit ca. 24 Stunden lang einer ungefähren Temperatur von 25—30° C. aus. Diejenige Farbe, welche das Eiweiss am besten conservirt hat und am wenigsten Schwefelwasserstoff entwickelt, ist die beste.

f) **Prüfung für Lackirzwecke.** 1 g des zu untersuchenden Ultramarins verreibt man auf einer Glasplatte mit einigen Tropfen besten Leinölfirnisses, lässt trocknen und betrachtet dann die Proben bei durchfallendem Lichte. Man kann so mit Leichtigkeit die brauchbaren feurigen Sorten von den matten unterscheiden.

IV. Die Ultramarin-Analyse.

Die Analyse des Ultramarins im Betriebe der Ultramarinfabriken beschränkt sich auf Ermittlung des Gehaltes an freier und chemisch gebundener Kieselsäure, an Thonerde, Natron und Gesamtschwefel.

A. Vorbereitung zur Analyse des Roh-Ultramarins. Das Ultramarin wird fein gerieben (durch ein Seidensieb No. 17), dann bei 100° getrocknet (etwa 24 h.), dann 2—10 g abgewogen und zu 500 ccm gelöst, filtrirt und jedesmal 100 ccm zu einer Bestimmung genommen:

1. $Na_2S_2O_3$ durch Jodlösung mit Stärke, auf $Na_2S_2O_3 + aq.$ gestellt.
2. Na_2SO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$ in angesäuerter Lösung.
3. $NaCl$ durch Fällung mit $AgNO_3$. (Sehr selten ist $NaCl$ im Roh-Ultramarin.)

Etwa 10—20 g Ultramarin werden durch 2—3 maliges Decantiren einigermaßen ausgewaschen, wobei man, um ein klares Filtrat zu erhalten, etwas Alkohol hinzusetzt. Alsdann dampft man mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron im Wasserbade bis fast zur Trockne

ein¹⁾. Hierauf wäscht man so lange aus, bis eine trockene Probe des Ultramarins mit wenig Wasser angetzt und abfiltrirt, im Filtrate keine Spur einer Trübung mit Chlorbarium mehr giebt. Diese letztere Operation ist sehr wichtig, da sonst ein späteres Trocknen nicht ohne Aenderung der Zusammensetzung des Ultramarins zu bewerkstelligen ist. Ist das Ultramarin völlig ausgewaschen, so können Blau, Roth und Gelb ohne die geringste Aenderung bei 100—140, ja 150^o getrocknet werden.

Das nach nochmaligem Feinreiben bei 130—140^o getrocknete Ultramarin füllt man heiss in ein Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel.

B. Bestimmung der Kieselsäure, Thonrückstand und Gesamtschwefel. 1 g der getrockneten Substanz wiegt man in einer Porzellanschale ab, verrührt sorgfältigst²⁾ mit Wasser und setzt 1—2 ccm Brom hinzu.

Ist dasselbe theilweise gelöst (was an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist), so giebt man 15—20 ccm Salpetersäure hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne. Alsdann nimmt man mit Wasser auf, setzt etwa 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals ein. (Dieses zweite Eindampfen geschieht, um die Salpetersäure, welche den Barytniederschlag vermehren würde, wegzuschaffen und um die Kieselsäure sicher unlöslich zu machen.) Man übergiesst nun mit Salzsäure, lässt längere Zeit (in der Kälte 12, in der Wärme 3 Stunden) stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt ab. Auf dem Filter bleibt Kieselsäure und Thonrückstand (Sand). Dieselben werden wie bei der Thonanalyse von einander getrennt. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wird das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Chlorbarium gefällt. Sollte, was allerdings selten vorkommt, der Eisengehalt des Ultramarins ein beträchtlicher sein, so wird das Filtrat vom schwefelsauren Baryt-Niederschlage mit Zink reducirt und mit Chamäleonlösung titirt.

C. Bestimmung der Thonerde und des Natrons. 1 g des nach No. 1 ausgewaschenen und getrockneten Ultramarins wird ebenfalls mit Wasser sorgfältigst verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren wird erhitzt, bis sich die Lösung klar absetzt. Alsdann filtrirt man, wobei Schwefel, Thonrückstand und etwas Kieselsäure ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Glühen gewogen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure befeuchtet und abermals getrocknet. Alsdann übergiesst man mit Salzsäure, verdünnt nach einigem Stehen mit

¹⁾ Es geschieht dies, um den freien Schwefel zu entfernen, da durch Schwefelkohlenstoff nur etwa 40—60% desselben ausgezogen werden.

²⁾ Geschieht dieses Verrühren nicht äusserst sorgfältig, so bilden sich Klümpchen, welche nur aussen zersetzt werden, während im Innern das Ultramarin kaum angegriffen wird.

Wasser und filtrirt. Im Filter bleibt Kieselsäure, die zu dem bei der ersten Filtration erhaltenen Rückstand addirt den Gehalt an Gesamtkieselsäure und Thonrückstand ergibt, was also eine willkommene Controle der sub B. beschriebenen Bestimmung ist.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze abermals im Wasserbade vollkommen eingetrocknet. Hierdurch erreicht man, dass sich die Thonerde leicht und vollkommen auswaschen lässt. Man nimmt nun den Rückstand mit heissem Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, erhitzt und filtrirt. Die auf dem Filter bleibende Thonerde wird geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Natrons wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft. (Hierbei tritt nie ein Hinaufsteigen der Salze an den Wänden der Schale ein. Der Rückstand wird sehr stark geglüht und das erhaltene Na_2SO_4 als Natrium in Rechnung gebracht.

Die Ultramarin-Literatur ist eine ziemlich grosse, die immer noch nicht festgestellte Constitution des Ultramarins hat schon zu vielen umfangreichen Arbeiten geführt, ohne jedoch das erstrebte Ziel bereits erreicht zu haben. Für den Analytiker, der sich auch wissenschaftlich mit der Ultramarinanalyse beschäftigen will, sind namentlich die Arbeiten von

Hoffmann: Notizen für die Wiener Weltausstellung, Berichte der deutsch-chem. Gesellschaft 9, 865, Liebig's Annalen, Bd. 194;

Knapp-Ebell: Dingler pol. Jour. 229;

Heumann: Liebig's Annalen Bd. 199, 201 u. 203

hervorzuheben.

Der seiner Zeit von dem Verein deutscher Ultramarinfabrikanten ausgeschriebene Preis von 1000 Mark „für die beste Arbeit über chemische Constitution der Ultramarin-Verbindungen, insbesondere über die Bindungsweise des Schwefels in demselben“, konnte leider nie ausgetheilt werden. Durch die Auflösung dieses Vereins ist diese Preisaufgabe jetzt auch hinfällig geworden.

Die wichtigeren Mineral- und organischen Nicht-Theer-Farbstoffe.

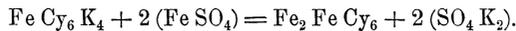
Von
Dr. Böckmann.

I. Blaue Farben.

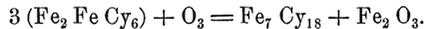
A. Mineralfarben¹⁾.

Hierher gehören verschiedene Cyaneisen-, Kupfer- und Kobalt-Farben.

1. Cyaneisen-Farben. a) Pariser Blau. (Preussisch-, Sächsisch-Erlanger-, Mineral-, Raymond-, Neu-, Oel-, Wasser-, Wasch-, Louisen-, Hortensien-Blau.) Man kann dasselbe darstellen, indem man eine siedende Lösung von reinem (oxyd- und kupferfreiem) Eisenvitriol in eine heisse (luftfreie) Lösung von Ferrocyankalium giesst, wobei sich zunächst weisses Ferro-Ferrocyanür bildet:



Dieser weisse Niederschlag geht durch oxydirende Mittel (Chlor, Brom, Salpetersäure, Eisenchlorid, chromsaures Kali etc.) und an der Luft in Berliner Blau²⁾ über:



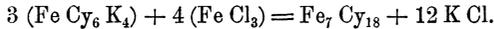
Man muss bei der Fabrikation des Berliner Blau aus dem weissen Ferro-Ferrocyanür die theilweise Bildung des ersteren durch Oxydation an der Luft vermeiden. Denn ein solches Berliner Blau liefert, selbst nachdem ihm das beigemengte Eisenoxydhydrat durch Salzsäure entzogen ist, eine wenig ausgiebige und geringe Farbe, die nicht einmal zur Fabrikation des grünen Zinnobers (Mischung von Berliner Blau mit Chromgelb) geeignet ist.

Der zweite Weg der Darstellung des Pariser Blau ist die Zersetzung von Ferrocyankalium mit Eisenoxydsalz.

¹⁾ Ultramarin siehe S. 142.

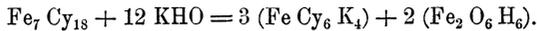
²⁾ Von dem „Berliner Blau“ im chemischen Sinne muss man unterscheiden das gleichnamige Product des Handels, welches Pariser Blau mit mineralischen Zusätzen ist (siehe unter 1b).

Fügt man Eisenoxydsalz zu überschüssiger Ferrocyaniumlösung, so ist der gebildete Niederschlag zwar in der Mutterlauge und in den ersten Waschwässern unlöslich, beginnt sich aber bei weiterem Behandeln mit Wasser zu lösen und geht nach und nach ganz in Lösung. (Lösliches Berliner Blau, $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} \text{K}_2$.) Giesst man umgekehrt Ferrocyaniumlösung zu überschüssiger Eisenoxydsalzlösung, so entsteht das auch in reinem Wasser unlösliche eigentliche Berliner Blau:



Beim Zerreiben desselben in Teigform mit Oxalsäure wird es auch löslich.

Mit Kali- oder Natronhydrat gekocht, verwandelt sich das Pariser Blau in Ferrocyanium und Eisenoxydhydrat:



Man benutzt diese Reaction, um den Gehalt des mit mineralischen Zusätzen vermengten Berliner Blaus an Farbstoff zu ermitteln, indem man entweder das auf dem Filter bleibende Eisenoxyd löst und die reducirte Lösung mit Chamäleon titrirt, oder indem man das gebildete Ferrocyanium nach der Hurter'schen, von Lunge und Schäppi modificirten Methode (siehe Rohsodalauge) ermittelt und in beiden Fällen den gefundenen Gehalt an Farbstoff mit dem Gehalt eines typischen Pariser Blaus von grosser Reinheit vergleicht.

Reines Pariser Blau ist ein tiefblauer Körper von muscheligem Bruch mit kupferähnlichem Glanz und Strich¹⁾. Je leichter und lockerer, um so besser ist es. Es enthält im lufttrockenen Zustande über 20 Proc. Wasser, ist aber auch nach dem Trocknen bei höherer Temperatur nicht ganz wasserfrei und schliesst ausserdem stets gewisse Mengen von Ferrocyanium ein, weil der voluminöse frisch gebildete Niederschlag nur schwer mit Wasser sich vollkommen auswaschen lässt.

Das Pariser und Berliner Blau findet ausgedehnte Verwendung in der Wassermalerei und als Leimfarbe, namentlich aber in der Färberei für Wolle und Baumwolle und in der Zeugdruckerei. Das auf der Seide hervorgebrachte Berliner Blau führt den Namen Bleu de France, das in der Färberei auf Garnen und Geweben erzeugte den Namen Kaliblau oder Raymondblau.

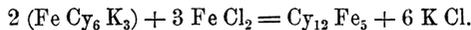
b) Berliner Blau. Seine im Vergleiche zum Pariser Blau hellere Farbe rührt von der Beimengung mineralischer Stoffe (Thon, Schwerspath, Zinkweiss, Magnesia, Gyps, Thonerde etc.) her. Je nach den wechselnden Verhältnissen, in welchen das Pariser Blau mit solchen Stoffen vermengt wird, entstehen zahlreiche verschiedene Sorten Berliner Blau.

¹⁾ Die Kupferfarbe wird dem Pariser Blau namentlich auch durch die Art des Trocknens (zuerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 75 bis beinahe 90°) ertheilt.

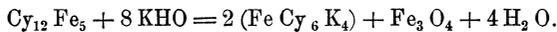
Zum qualitativen Nachweis dieser mineralischen Beimengungen zerstört man nach Bolley-Stahlschmidt¹⁾ zuerst die Cyanverbindungen, indem man 2 g Berliner Blau mit dem gleichen Gewichte salpetersauren und dem dreifachen Gewichte schwefelsauren Ammoniaks mengt und das Gemenge in einer kleinen tubulirten und mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbundenen Retorte erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniaks bleiben in der Retorte zurück. Der Rückstand wird in schwach salzsaurem Wasser unter Erwärmen gelöst. Hierbei bleiben Schwerspath, Gyps, Thon, Sand ungelöst zurück. Der Nachweis der einzelnen Bestandtheile der salzsauren Lösung und des unlöslichen Rückstandes erfolgt nach bekannten Methoden.

Sogen. „Waschblau“ ist mit Stärkemehl versetztes Berliner Blau.

c) Turnbullblau entsteht durch Zersetzen von Ferricyankalium mit einem Eisenoxydsalz:



Durch Kochen mit Kalihydrat verwandelt es sich in Ferrocyanalium und in Eisenoxyduloxydhydrat:



Das Turnbullblau kann auf dieselbe Weise wie das Pariser Blau in einer löslichen und unlöslichen Modification erhalten werden. Während schon das Turnbullblau an und für sich eine noch hübschere Farbe als das Pariser Blau ist, giebt seine lösliche Modification mit verschiedenen Metall- (namentlich Zinn-) Salzen besonders schöne blaue unlösliche Verbindungen. Ein solches ausnehmend schönes zinnhaltiges Turnbullblau erhält man auch durch Vermengen der Lösungen von Ferricyankalium und eines Eisenoxydsalzes und Zusatz von Zinnchlorür.

Der Nachweis eines Zinngehaltes des Turnbullblaus geschieht durch Schmelzen desselben mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, Auflösen der das Zinn als zinnsaures Natron enthaltenden Schmelze in Salzsäure und Behandeln der nöthigenfalls filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzinn nach und nach sich ausscheidet.

2. Kupfer-Farben. Zu erwähnen sind: a) Bergblau. Dasselbe findet sich natürlich als Kupferlasur (wasserhaltiges basisch kohlen-saures Kupferoxyd) und wird auch künstlich nach zahlreichen Methoden dargestellt, wiewohl das künstliche Product dem natürlichen an Schönheit der Farbe nachsteht und die unangenehme Eigenschaft hat, beim Trocknen leicht grün zu werden.

Das Bergblau ist eine sehr geschätzte Malerfarbe, ist unveränderlich auf Kalkgrund (Anwendung in der Stubenmalerei als Wasserfarbe mit

¹⁾ Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 5. Aufl., S. 269.

Leim), kann dagegen nicht als Oelfarbe benutzt werden, weil es hierbei schon unter dem Pinsel grün würde.

b) Bremerblau (Bremergrün). Im Wesentlichen aus Kupferhydroxyd bestehend. Seine Darstellung ist eine langwierige und geht von dem Kupferoxychlorid aus. Gleiche Theile Kochsalz und Kupfervitriol werden mit Wasser zu einem dicken Brei gemahlen, wobei theilweise Umsetzung zu Kupferchlorid und Natriumsulfat eintritt. Dieser Brei wird in Oxydirkästen mit Kupfer in Lagen gemischt, wobei sich im Laufe mehrerer Monate zunächst Kupferchlorür, dann Kupferoxychlorid bildet. Der dasselbe enthaltende Schlamm wird mit Salzsäure behandelt und das hierdurch gebildete Kupferchlorid in Kalilauge unter Umrühren gegossen, wobei Bremerblau sich ausscheidet. Beim Trocknen desselben darf die Temperatur nicht über 30—35° steigen, weil die Farbe sonst unter Verlust ihres Hydratwassers braunschwarz werden würde.

Das Bremerblau ist eine hellblaue, etwas in's Grünliche gehende, äusserst lockere Farbe, welche als Wasser- und Leimfarbe angewendet wird. Als Oelfarbe färbt sie sich nach einem Tage schon grün (Bremergrün), indem sich eine Kupferseife bildet.

3. Kobalt-Farben. a) Das Kobalt-Ultramarin (Kobaltblau, Thénard's Blau). Salpetersaures Kobaltoxyd wird mit phosphorsaurem (zuweilen arsensaurem) Natron gefällt, das violette basische phosphorsaure Kobaltoxyd mit 8 Th. Thonerdehydrat gemischt und die getrocknete Mischung calcinirt. Oder man mischt eine Alaunlösung mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes und fällt mit Natriumcarbonat oder fällt Natriumaluminat mit Chlorkobalt und glüht den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag. Die Gegenwart von Phosphorsäure (oder Arsensäure) begünstigt die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul und erhöht die Schönheit der Farbe. Dieselbe ist bei Tageslicht beinahe so schön wie die des Ultramarins, bei künstlicher Beleuchtung aber ist sie, wie die meisten Kobaltfarben, schmutzig violett.

Das luft- und feuerbeständige Kobaltultramarin findet Verwendung als Wasser-, Oel- und Porzellanfarbe und zum Drucke von Banknoten, weil die mit Kobaltultramarin gedruckte Schrift nicht photographisch reproducirt werden kann.

b) Coeruleum (Coelin). Kobalt-Stannat, gemengt mit Zinnsäure und Gyps. Seine Zusammensetzung ist durchschnittlich 50 Th. Zinnoxyd, 18 Th. Kobaltoxydul und 32 Th. Gyps. Diese neue, in der Oel- und Aquarellmalerei verwendete lichtblaue Farbe hat die werthvolle Eigenschaft, bei Lampenlicht nicht violett zu erscheinen und lässt sich mit ihr das Blau des Himmels sehr gut malen.

c) Smalte. Dieses kalihaltige Kobaltsilicat wird aus dem Zaffer (unreinem aus geröstetem Kobalterz erhaltenen Kobaltoxydul) durch Zusammen-

schmelzen mit Quarzsand und Potasche im Glasofen gewonnen. Die Potasche ist hierbei nicht durch Soda ersetzbar, weil Kobalt-Natriumgläser niemals eine rein blaue, sondern eine in's Röthliche oder Bräunliche spielende Farbe geben. Die Smalte enthält ca. 65—72 Proc. Kieselsäure, 2—7 Proc. Kobaltoxydul, 2—22 Proc. Kali und Natron und ca. $\frac{1}{2}$ —20 Proc. Thonerde.

Besonders schädlich ist ein Gehalt des Zaffers an Nickel, weil hierdurch die Smalte einen violetten Ton erhält („das Glas bekommt einen Fuchs“). Ebenso nachtheilig beinahe ist ein Gehalt an Wisnuth, wodurch das Glas grünlich-blau wird. Auch Eisen in etwas grösserer Menge ist schädlich, indem es die Farbe schmutzig macht. Arsen dagegen ist ein für die Schönheit der Farbe vortheilhaft wirkender Bestandtheil.

Die Smalte ist durch das Ultramarin sehr zurückgedrängt, obwohl sie eine ganz ausserordentlich dauerhafte Farbe ist. Sie wird zur Malerei auf gebrannte Geschirre, für Fresko- und Stubenmalerei, wohl auch zum Bläuen von Textilstoffen u. dgl. angewendet.

B. Organische Farben.

Zu besprechen sind hier Indigo, Blauholz und Orseille.

1. Indigo. Wird in Ostindien, Coromandel, Java, China, Central- und Süd-Amerika (Brasilien), West- und Nord-Afrika und an vielen sonstigen Orten aus der angebauten oder (wie u. A. in West-Afrika) auch wild wachsenden Indigopflanze gewonnen. Wichtigste Varietäten: *Indigofera tinctoria*, *I. Anil*, *I. disperma*, *I. argentea*. Ueber Anbau der Indigopflanzen und Gewinnung des Indigos vergl. Köchlin-Schwarz¹⁾, Dépierre²⁾, Rawson³⁾ und „Centralblatt für Textil-Industrie.“⁴⁾.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren lässt man die geschnittenen Pflanzen in den Einweichkufen etwa $\frac{3}{4}$ Tage (event. unter Zusatz von etwas Kalkmilch oder Ammoniak) einweichen und gähren, wobei unter reichlicher Entwicklung von Gas und eines eigenthümlichen Geruches eine grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit entsteht, welche in den Schlagküpen mit Schaufeln umgerührt wird, wodurch sich das Indigblau abscheidet, welches dann noch verschiedenen Manipulationen (Auskochen mit Wasser, Pressen und Trocknen) unterworfen wird.

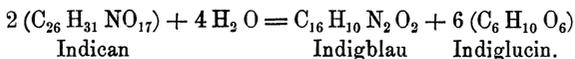
¹⁾ Bull. Mulh. **28**, 307.

²⁾ Bull. soc. ind. Rouen **1876**, 434; Dingl. **225**, 601.

³⁾ Journ. soc. of Dyers and Colorists **1886**, 140; Chem. Ind. **1887**, 110.

⁴⁾ **1890**, No. 3.

Hierbei bildet sich nach Schunk¹⁾ aus dem Indican Indigblau und Indigluclin:



Baeyer hat bei seinen bekannten Arbeiten über Indigo-Synthesen die Ansicht ausgesprochen, dass dieser Farbstoff durch die Wirkung eines einstweilen nicht bekannten Indigofermentes auf das Eiweiss der Pflanze entstehe, während Alvarez²⁾ einen Bacillus für die Ursache der Indigo-gährung hält.

Die besten Handelssorten sind Bengal-, Java- und Guatemala-Indigo, ausserdem kommen Coromandel-, Manilla-, Madras-, Senegal-, Isle de France-, Aegyptischer, Caracas-, Brasil-, Cuba-, Jamaica-, Domingo-, Louisiana- und mexikanischer Indigo im Handel vor.

Es gehört langjährige Uebung dazu, um diese zahlreichen Indigosorten nach dem äusseren Ansehen auf ihre Güte sicher oder annähernd sicher zu prüfen. Je leichter ein Indigo ist, je blauer und nur wenig in's Violette spielend seine Farbe, je lebhafter und in's Gelbe spielend der Kupferglanz beim Reiben, desto besser ist er; dagegen desto geringer, je grösser sein specifisches Gewicht, je violetter die Farbe, je dunkler und rother der Kupferglanz im Striche. Beim Einkaufen hat man namentlich auch Färbung, Form und Glanz des Bruches zu beobachten. Der Bruch eines guten Indigos muss gleichförmig, matt, reinblau oder violettblau sein und mit einem glatten Körper gerieben einen lebhaften, fast goldähnlichen Metallglanz annehmen.

I. Asiatischer Indigo. a) Bengal-Indigo kommt nach v. Cochenhausen³⁾ in allen Qualitäten und Farben in den Handel. Die besten Sorten, welche cubische oder prismatische Stücke von 5 bis 8 cm Seitenfläche mit etwa 75 Proc. Indigo bilden, sind schön dunkelblau, von feinem und gleichmässigem Korne, sie haften an der Zunge, lassen sich leicht pulverisiren und nehmen beim Reiben mit dem Finger Kupferglanz an.

Nächst dem kommt der rothviolette Indigo mit purpurfarbenem Ton und gleichmässigerem und glänzenderem Bruch; er ist dichter und härter. Der rothe Farbenton rührt von der Anwesenheit einer grösseren Menge

¹⁾ Jahresber. d. chem. Technol. 1855, 321.

²⁾ C. r. 105, 286.

³⁾ Muspratt's Chemie, Braunschweig. 4. Aufl. 1889, III, 136. Die nachfolgende Eintheilung und Charakterisirung der hauptsächlicheren Indigosorten, welche wir bei der Wichtigkeit der äusseren Prüfung und Beurtheilung derselben für den Indigohandel unverkürzt bringen, rührt von Girardin (Leçons de chim. élément. 2, 604) her.

von rothen und braunen Extractivstoffen her. Unter ihnen findet man gerade die Indigoarten, welche beim Anstellen der Küpen die besten Resultate geben. Die schlechtesten Qualitäten sind wie bei den anderen Sorten diejenigen, deren Farbe hellblau mit einem Stich in's Graue oder Grüne ist. Diese Färbung zeigt die Anwesenheit einer grossen Menge von Extractivstoffen an, welche jedoch von dem für die purpurfarbenen Arten charakteristischen Indigobraun verschieden sind und sich beim Färben vollkommen indifferent verhalten. Ein derartiger Indigo ist hart, dicht, haftet wenig oder gar nicht an der Zunge und nimmt beim Reiben keinen Kupferglanz an.

b) Coromandel- oder Oude- (Auhd-) Indigo ist den bengalischen Mittelsorten gleich und kommt in harten, schweren, wenig spröden Stücken in den Handel.

c) Manilla-Indigo stammt von den Philippinen und bildet lebhaft blaue Stücke, die aber nicht den vollen Kupferstrich zeigen; geringere Sorten sind schwerer, hart und im Bruche von mattblauer Farbe. Er ist öfter mit Thon und kohlenurem Kalk verunreinigt und wird weniger zum Färben als zum Bläuen angewendet.

d) Madras-Indigo hat einen körnigen, rauhen Bruch, geringen Kupferglanz, enthält weniger Farbstoff, ist ebenso leicht wie der Bengalindigo und haftet wenig an der Zunge. Die cubischen Stücke zeigen noch den Eindruck des Zeuges, auf welchem der Indigo zum Trocknen gelegen hat.

e) Java-Indigo zeichnet sich durch grosse Reinheit des Farbstoffes aus, da er nur sehr geringe Mengen von Extractivstoffen enthält. Der geringe Gehalt an Farbstoff rührt von der Anwesenheit thonartiger Beimengungen her.

2. Afrikanischer Indigo¹⁾. a) Aegyptischer Indigo besteht aus grossen, würfelförmigen, leichten, trockenen, dunkelblauen Stücken mit lebhaft glänzendem Strich und glattem Bruch.

b) Indigo von Isle de France kommt in kleinen Würfeln, welche dem Manilla-Indigo ähnlich sind, in den Handel.

c) Senegal-Indigo kommt selten in den Handel und ist weit mehr mit erdigen Substanzen verunreinigt als die anderen Sorten. Die nicht verunreinigten Sorten sind sehr werthvoll.

¹⁾ Der westafrikanische Indigo, welcher allerdings sehr wechselnde Mengen Farbstoff — von nur 0,5% Indigotin bis 40% und darüber — enthält und dort von wild wachsenden Indigopflanzen gewonnen wird, macht nach Rawson und Knecht (Journ. Dyers and Color. 4, 66; Biedermann's techn.-chem. Jahrb. 1890, 474) dem bengalischen und javanischen Indigo ernstliche Concurrenz, so dass das seit Jahren stattfindende Sinken der Indigopreise sich noch weiter fortsetzen dürfte. Vergl. auch Centralbl. f. Textilind. (1888, 196) über die Bedeutung des westafrikanischen Indigo.

3. Amerikanischer Indigo. a) Guatemala-Indigo bildet unregelmässige Stücke von verschiedener Gestalt und Grösse. In seinen Eigenschaften nähert er sich dem Bengal-Indigo; die besseren Sorten sind sehr oft mit geringerer Waare vermischt, so dass die Werthbestimmung sehr schwer ist.

b) Caracas-Indigo ist dem Guatemala-Indigo meistens gleichwerthig, jedoch weniger geschätzt als dieser:

c) Brasil-Indigo ist eine schlechtere Sorte, gewöhnlich schieferblau, hart, rau und ohne Glanz.

Es ist zu beachten, dass die Güte des Indigos sowie seine Farbstoffmenge weniger von seiner Herkunft, als von der mehr oder weniger sorgfältigen Art seiner Darstellung abhängt.

Indigo enthält ausser dem Indigblau Indigbraun, Indigroth, Indigleim und Mineralstoffe. Ein guter Bengal-Indigo enthält etwa:

Indigblau	61,4
Indigroth	7,2
Indigbraun	4,6
Indigleim	1,5
Mineralstoffe	19,6
Wasser	5,7
	100,0

Der Gehalt an Indigblau (Indigotin) variirt (abgesehen von ganz schlechten Sorten, wie sie beispielsweise in Westafrika zuweilen sich finden s. o.) zwischen 20 und 90 Proc. und beträgt im Mittel 40—50 Proc. Das Indigroth (Indirubin) ist in Alkohol, das Indigbraun in Alkalien löslich. Letzteres soll in Indigosorten, bei deren Herstellung Kalk verwendet wurde, in grösseren Mengen vorhanden sein. Um Indigblau von den übrigen Bestandtheilen des Indigos möglichst zu befreien, zieht man den Indigleim mit verdünnter Säure, das Indigbraun mit verdünnter Natronlauge, das Indigroth mit kochendem Alkohol der Reihe nach aus, worauf der Indigo und der unlösliche Theil der Mineralsalze zurückbleibt. Oder man scheidet Indigblau und Indigroth zusammen mittelst der von Rawson (siehe weiter unten) angegebenen Hydrosulfitküpenmethode aus, und entfernt das Indigroth durch Auskochen mit Alkohol in einem Extractionsapparate.

Das Indigblau ist mehr oder weniger löslich in Anilin, Chloroform, Eisessig¹⁾, Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Phenol, Kreosot, Amylalkohol, Aceton, Stearinsäure, Paraffin und hochsiedendem Petroleum. Nicht alle diese Lösungen zeigen dieselbe Färbung. Während z. B. Chloroform- und Anililösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung (und die

¹⁾ Vorschlag von Lenz (Z. anal. Ch. 1887, 550 u. 1890, 101).

Lösung in rauchender Schwefelsäure. D. Verf.) die purpurrothe Farbe des Indigampfes, ein Verhalten, welches gewissermaassen an dasjenige des Jods erinnert¹⁾. In heisser concentrirter Kalilauge löst sich das Indigblau mit orangegelber Farbe.

Bekannt ist das Verhalten des Indigos gegen Reductionsmittel, wie hydroschweflige Säure, Traubenzucker, Zinkstaub, Zinnoxidul, Eisenoxydul und des gebildeten Indigweisses an der Luft (Küpenbildung). Eine solche Küpe erhält man beispielsweise, wenn man 1 Th. Indigopulver mit 3 Th. Kalkhydrat, 2 Th. Eisenvitriol und 150 Th. Wasser in einer Stöpselflasche schüttelt (Eisenvitriolküpe). Neuerdings verwendet man auch Indophenol für Küpen. Nach Nölting²⁾ giebt dieser Farbstoff wegen seiner grossen Säureempfindlichkeit für sich allein keine guten Resultate, dagegen in Form eines Gemisches von 55 kg Indigo und 18—19 kg Indophenol, welche Mischung 100 kg Indigo ersetzen.

Bei der grossen Bedeutung des Indigo Handels (jährliche Gesamtproduction etwa 8 000 000 kg im Werthe von etwa 80 000 000 Mk.) sind die namentlich in letzten Jahren zahlreichen Versuche zur künstlichen Herstellung dieses Farbstoffes auch vom praktischen Standpunkte aus höchst wichtig. Die verschiedenen Vorarbeiten Baeyer's³⁾ führten ihn schliesslich im Jahre 1880 zu einem Verfahren⁴⁾, nach welchem man Indigblau fabrikmässig darzustellen hoffte. Er ging von der Zimmtsäure aus, welche durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid oder von Benzalchlorid mit essigsaurem Natron synthetisch erhalten wurde. Aus der Zimmtsäure wurde die Orthonitrozimmtsäure und aus dieser Orthonitrozimmtsäurebromid dargestellt, welche Verbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali Orthonitrophenylpropionsäure erzeugt. Letztere liefert, mit schwachen Reductionsmitteln (Traubenzucker oder xanthogensaurem Kali) und Natronlauge behandelt, Indigoblau. Die Fabrikation des künstlichen Indigos auf diesem Wege wurde in der Badis'schen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen eine Zeit lang betrieben, dann aber wieder eingestellt, weil der synthetische Indigo einstweilen noch das Doppelte des natürlichen zu stehen kam. — Neuerdings haben die Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning in Höchst a./M. (D.P. 53 671) eine wesentliche Vereinfachung der Synthese der o-Nitrophenylpropionsäure und damit des Indigos zu erreichen gesucht, indem sie Zimmtsäureäthyl-

¹⁾ Nietzki, Chemie d. organ. Farbstoffe. Berlin, Springer 1889, 194.

²⁾ Chem. Z. 1889, 191.

³⁾ Baeyer u. Knop, Ann. 1866, 295; Baeyer, Ber. 1868, 17; Baeyer u. Emmerling, Ber. 1869, 679; Baeyer u. Suida, Ber. 1878, 582, 1228; 1879, 1326; Baeyer u. Emmerling, Ber. 1870, 514; Baeyer, Ber. 1878, 1296.

⁴⁾ Ber. 1880, 2257; D. R. P. 11 858. Franz. P. v. 24. März 1880 u. Ver. Staat. P. vom 19. Oct. 1880.

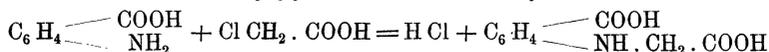
äther direct und auf glatte und billige Weise durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Essigäther darstellten, in welchem metallisches Natrium suspendirt ist. Die Darstellung der Nitrozimmtsäure erfolgt aber am besten durch Nitrirung des Aethyläthers, nicht der Zimmtsäure selber, so dass also dieser Weg immerhin gegenüber der Baeyer'schen Vorschrift Zeit und Kosten spart.

Eine zweite Synthese des Indigos von Baeyer und Drewsen¹⁾, welche auf der Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aceton bei Gegenwart von Natron beruht, hat noch weniger Aussicht, technisch lohnende Verwerthung zu finden.

Von den neuesten Synthesen ist die wichtigste die von Heumann²⁾ gefundene.

1 Th. Phenylglycocoll (Phenylamidoessigsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$), in bekannter Weise³⁾ aus Monochloressigsäure und Anilin gewonnen, wird mit 2 Th. trockenem Aetzkali bei möglichstem Luftabschluss in einer Retorte geschmolzen; bei etwa 260° , rascher bei noch höherer Temperatur, färbt sich die stark schäumende Masse gelb, dann tief orange-gelb. Während der Schmelzoperation bringt man Proben der Schmelze in Wasser, wobei sich augenblicklich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelblaue, bald kupferroth schimmernde Indigo-haut bildet. Man unterbricht rasch die Operation und fällt den Indigo aus der wässrigen Lösung der Schmelze durch Hindurchleiten eines Luftstromes oder durch Stehenlassen derselben in flachen Gefäßen.

Eine neuere und noch bessere Synthese des Indigos von Heumann⁴⁾, die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ebenfalls unter Patentschutz gestellt wurde, wurde durch Erhitzen zum Sieden von 68 Th. Anthranilsäure ($NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$) mit 47 Th. Chloressigsäure und 500 Th. Wasser während 2 Stunden am Rückflusskühler bewerkstelligt. Beim Erkalten scheidet sich Phenylglycin-o-carbonsäure krystallinisch ab:



Schmilzt man 1 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure mit 3 Th. Aetzkali und 1 Th. Wasser unter häufigem Umrühren, so färbt sich die Schmelzmasse bei $180-200^{\circ}$ gelb, dann feurig gelbroth. Man löst die erkaltete Schmelze in Wasser und fällt das Indigblau durch einen Luftstrom oder durch Salzsäure und Eisenchlorid. Die Reaction verläuft bei dieser zweiten Methode glatter und um $60-80^{\circ}$ tiefer als beim Phenylglycocoll.

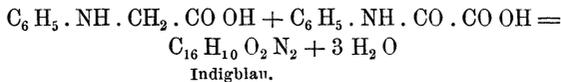
¹⁾ Ber. 1882, 2856.

²⁾ Ber. 1890, 3043; D. R. P. 54 626 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen.

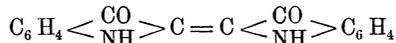
³⁾ Ber. 1877, 2047.

⁴⁾ Ber. 1890, 3431.

Hier seien auch noch kurz die anderen neuesten Indigosynthesen erwähnt: Flimm¹⁾ erhitzt rasch Monobromacetanilid mit gleichviel Aetzkali, löst die rothbraungefärbte Schmelze in Wasser und versetzt mit etwas Ammoniak, worauf der Farbstoff sich abscheidet. Ausbeute vorläufig nur 4 Proc. vom angewendeten Anilid. — Lederer²⁾ trägt 2 Th. Anilidoessigsäure unter Umrühren in 4—5 Th. geschmolzenes Aetznatron. Man löst die orangefarbig gewordene Schmelze in viel Wasser, wobei sich der Indigo sofort abscheidet. — Biedermann und Lepetit³⁾ haben — unabhängig von Heumann — durch Schmelzen gleicher Mol. Anilin und Monochloressigsäure mit der vier- bis fünffachen Menge mit Wasser angerührtem Natron reichliche Mengen Indigo erhalten. Ebenso führten sie — unabhängig von Lederer — die Synthese mittelst Anilidoessigsäure aus und versuchten endlich, zur Vermeidung der die Ausbeuten verringernden Wasserstoffentwicklung, mit Erfolg die Anwendung gleicher Moleküle Oxanilsäure und Anilidoessigsäure:



Nach Baeyer hat Indigblau folgende Constitutionsformel:



Aus dem Indigo werden verschiedene Indigopräparate (Indigblauschwefelsäure, Indigcarmin, Indigpurpur, Indigviolett) dargestellt. Die Indigblauschwefelsäure erhält man durch Behandeln von feingepulvertem Indigo mit rauchender Schwefelsäure oder einem Gemenge derselben mit englischer Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, in Wasser gebracht, dieses klar blau färbt, ohne noch einen unlöslichen Niederschlag zu geben.

Wird eine Lösung der Indigblauschwefelsäure von ca. 20° Bé. stark mit Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Soda neutralisirt oder (und billiger) mit einer gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, so entsteht indigblaudisulfosaures Natrium, $\text{C}_{16}\text{H}_8(\text{NaSO}_3)_2\text{N}_2\text{O}_2$ (Indigcarmin), welches in der sulfathaltigen Mutterlauge unlöslich, in reinem Wasser aber löslich ist. Man unterscheidet im Handel drei Sorten Indigcarmin, welche durchschnittlich (nach Girardin⁴⁾) folgende Zusammensetzung haben:

		Wasser	Indigo	Salze
Carmin	I	89	4,96	5,7
-	II	85	10,02	4,8
-	III	73,7	12,04	13,9

¹⁾ Ber. 1890, 57.

²⁾ J. pr. Ch. 42, 383.

³⁾ Ber. 1890, 3289.

⁴⁾ „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“, 1881, 216.

Um die Güte des Indigocarmins zu erkennen, genügt es nach Mierzinski¹⁾, eine kleine Menge auf nicht geleimtes Papier (Filtrirpapier) zu bringen. Ist das Product unrein, so wird sich bald ein grüingefärbter Ring um die Probe herum bilden. Der Ring entsteht aber nicht, wenn der Carmin gut getrocknet war. Um nun ein gutes Resultat zu erhalten, muss die Probe erst mit kochendem Wasser angerührt werden. Zu besseren Resultaten gelangt man durch das Ausfällen, indem man eine bestimmte Menge mit alaurirter und mit Weinstein gebeizter Wolle behandelt, welche allen blauen Farbstoff fixirt, während der grüne zurückbleibt und alsdann von Seide aufgenommen werden kann. Das unliebsame Auswittern des getrockneten Indigocarmins verhindert man durch einen Zusatz von 3 bis höchstens 4 Gewichtsprocenten Glycerin (auf trockenen Indigocarmia bezogen). Indigocarmin giebt ebenso wie Indigo Küpen.

Wird 1 Th. feingepulverter Indigo in Teigform mit der 20fachen Menge Schwefelsäure allmählich übergossen und die Temperatur durch äussere Abkühlung hierbei niedrig gehalten (damit grössere Mengen von Indigblaumonosulfosäure entstehen), so erhält man nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung ein stark rothvioletttes Product. Die Prüfung der Farbe durch Bestreichen einer Glasscheibe, welche man gegen das Licht hält, ist hinlänglich zuverlässig zur Beurtheilung, ob das Präparat recht ausgefallen. Man bringt nun den Brei in viel Wasser, filtrirt von der gleichzeitig gebildeten Indigblauschwefelsäure ab und erhält durch Waschen reinen Indigopurpur. Derselbe kann beliebige Zusätze von Orseille ertragen und giebt auf Wolle ohne jede vorherige Beize ein schönes Violett.

Auf ähnliche Weise erhält man Indigviolett, indem man bei der Einwirkung der Schwefelsäure statt zu kühlen, schwach erwärmt und dabei weniger Säure anwendet.

Wir kommen nun zur chemisch-physikalischen Werthprüfung des Indigos.

a) Das specifische Gewicht gestattet gewisse, aber keineswegs ganz sichere Schlüsse auf den Farbstoffgehalt des Indigos. G. Leuchs²⁾ stellt hierfür folgende Tabelle auf:

Spec. Gewicht.	Farbstoff.
1,324	56 — 56,5 Proc.
1,332	55 -
1,343	54,5 -
1,350	53 -
1,372	49,5—52 -
1,371	49 -

¹⁾ Leçons de chim. élément. 2, 618.

²⁾ J. pr. Ch. 4, 349.

Spec. Gewicht.	Farbstoff.	
1,351	47	Proc.
1,364	46,5	-
1,381	44	-
1,384	43	-
1,412	40	-
1,432	39	-
1,437	37	-
1,455	30,5	-

Die hier mitgetheilten Zahlen stellen, was wohl zu beachten, das Mittel aus einer Reihe erhaltener Zahlen vor.

b) Feuchtigkeit. Trocknen bei 100°. Ein guter Indigo verliert hierbei 3—7 Proc.

c) Asche. 1 g getrockneter Indigo wird im Platintiegel verascht. Der Aschengehalt des Indigos ist zwar sehr wechselnd, doch macht ein Gehalt von mehr als 10 Proc. denselben einer Fälschung mit mineralischen Stoffen (Kreide, Kalk, Bleiasche, Sand, gepulverten Schiefer, Graphit u. dgl.) verdächtig. Zum Nachweis derselben schlämmt man eine Portion feingepulverten Indigo in einem grösseren Kelchglase und prüft nach bekannten Methoden einen etwa entstehenden Bodensatz. Guter Indigo muss auf Wasser schwimmen und sich in demselben völlig zertheilen lassen, ohne einen erdigen oder sandigen Bodensatz zu geben.

d) Fremde organische Beimengungen. Mit wenig Wasser verrieben, darf Indigopulver keine schleimige Flüssigkeit (Gummi, Dextrin) geben und seine Lösung in Salpetersäure muss auf Zusatz von Jodkalium klar bleiben (Bläuung zeigt Stärke an). — Hin und wieder enthält der Indigo eine Beimengung von Blauholzlack. Sehr oft wird nach Mierzinski¹⁾ das Pulver eines guten Indigos in die Suronen einer schlechteren Sorte geschüttet, damit sie durch Umhüllung mit einem besseren Indigo dessen äusseres Ansehen gewinnen soll. Es sind sogar Fälle vorgekommen, wo man in den Suronen eines Guatemala-Indigos nachgemachten Indigo aus Erde und Indigostaub fand.

Sehr wichtig für den Praktiker ist die Werthbestimmung des Indigos durch Probefärben, wozu v. Cochenhausen²⁾ gute Anleitungen gegeben hat.

Man verwandelt 1 g reines Indigblau durch Behandeln mit 20 bis 25 g concentrirter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16,

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“, 1881, 200.

²⁾ Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 121.

17, 18, 19, 20 ccm dieser Lösung bringt man in 20 Kochgefäße, setzt 500 ccm Wasser hinzu und färbt in jedem dieser 20 Farbbäder, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen, eine Probe von Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes, welche genau 5 g wiegt und vor dem Ausfärben sorgfältig mit einer Lösung von 10 g kohlensaurem Ammonium in 1 Liter Wasser von 30—40° C. entfettet und hierauf gewaschen worden ist. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden werden die Muster aus den Farbbädern, welche nun fast vollständig entfärbt sind, genommen und, nachdem sie kalt geworden sind, mit reinem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet. Diese Muster bilden nebeneinander gelegt eine Farbenscala, welche, vor Licht und Luft geschützt, längere Zeit unverändert bleibt. Wenn man nun 1 g einer guten Durchschnittsprobe eines zu untersuchenden Indigos in Indigblausulfosäure verwandelt, das Product in 1 Liter Wasser löst und 5 g Wollengarn oder eines feinen Wollengewebes mit 20 ccm dieser Lösung ausfärbt, so kann man bei einiger Uebung leicht finden, mit welchem Muster der Farbenscala das gewaschene und getrocknete Muster eine übereinstimmende Färbung besitzt. Wenn z. B. das Muster in seiner Färbung mit No. 13 der Scala übereinstimmt, so haben 20 ccm des zu untersuchenden Indigos denselben Wirkungswerth gehabt, wie 13 ccm einer mit reinem Indigblau hergestellten Lösung; der untersuchte Indigo enthält daher 65 Proc. reines Indigblau.

Indessen wird eine solche Farbenscala, zu deren Herstellung Farbstoffmengen verwendet wurden, welche eine arithmetische Reihe bilden, nicht dasjenige vorstellen, was der Färber als eine Schattirung bezeichnet. Wenn die Scala gleichmässig schattirt sein soll, so müssen die zu ihrer Herstellung verwendeten Farbstoffmengen eine geometrische Reihe bilden. Man verdünnt eine Lösung von Indigblausulfosäure, welche aus 0,2 g Indigblau dargestellt worden ist, auf 1000 ccm und färbt ein Muster von 5 g Wollengarn mit 100 ccm dieser Lösung. Das hierbei erhaltene Farbmuster zeigt den dunkelsten Farbenton der Scala und ist mit 20 mg Farbstoff gefärbt worden. Hierauf verdünnt man 800 ccm der übrig gebliebenen Farbstofflösung auf 1000 ccm und färbt mit 100 ccm dieser Lösung ein zweites Garnmuster von 5 g Gewicht; dasselbe ist nun mit $\frac{9}{10}$ der Farbstoffmenge gefärbt, welche zur Herstellung des dunkelsten Musters verwendet worden ist. 800 ccm der übrig gebliebenen Indigolösung werden abermals mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt; mit 100 ccm dieser Lösung, welche $12,8 \text{ mg} = \frac{9}{10} \cdot 16 \text{ mg}$ Indigo enthält, wird das dritte Muster gefärbt u. s. w.

Soll entschieden werden, welche von vorliegenden Sorten Indigo mit Berücksichtigung des Preises am rentabelsten ist, so verwendet man zum Probefärben nicht gleich grosse Farbstoffmengen, sondern diejenigen Men-

gen, welche gleichen Preisen entsprechen. Wenn z. B. von folgenden vier Indigoproben

	Preis pro 1 kg
1. Java	12 Mark
2. Bengal	11 -
3. Kurpah I	7,8 -
4. Kurpah II	6,6 -

je 1 g mit concentrirter Schwefelsäure in Indigblausulfosäure verwandelt und das Product auf 1 Liter verdünnt worden ist, so müssen, wenn die Preise dem Gehalte an Indigblau entsprechen, 11 ccm Java, 12 ccm Bengal, 16,9 ccm Kurpah I und 20 ccm Kurpah II übereinstimmende Färbresultate geben. Wenn dieses nicht der Fall ist, so wird man leicht entscheiden können, welche der Proben die preiswertheste ist.

Zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes auf chemischem Wege kennt man vier Klassen von Methoden¹⁾. Die erste, der praktischen Verwendung des Indigos sich anpassende Klasse beruht auf der Abscheidung des reinen Indigblaus (mit oder auch ohne Indigroth) durch Küpenbildung; die zweite Reihe von Methoden bestimmen den Gehalt an färbenden Bestandtheilen titrimetrisch durch Oxydationsmittel; die dritte Klasse will den Indigo durch Sublimation und die vierte durch Extraction und Krystallisirenlassen des Indigblaus bestimmen.

Hiervon kommen für die Praxis vorläufig nur die beiden ersten Klassen in Betracht. Die Sublimation ist eine zu unsichere und desshalb bald zu viel, bald zu wenig finden lassende Operation²⁾ und für die Extraction des mit Bimssteinsand gemengten Indigos hat zwar neuerdings Hönig³⁾ einen besonderen Extractions-Apparat⁴⁾ und als Lösungsmittel Anilinöl oder Nitrobenzol vorgeschlagen, aus deren eingeengten Lösung er das Indigblau nahezu vollständig in Krystallen erhält und als solche unter Berücksichtigung des Lösungscoefficienten des Lösungsmittels für Indigblau und nach dem Verdünnen der concentrirten Lösung mit dem 5 bis 6 fachen Volumen starken Alkohols wägt — allein die anscheinend ganz gute Methode ist noch zu neu, um schon ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit abgeben zu

¹⁾ Voeller (*Z. angew. Ch.* **1891**, 110) ermittelt in zuvor chemisch gereinigtem Indigo den Stickstoff nach Kjeldahl und findet durch Multiplication desselben mit 9,36 das Indigblau.

²⁾ Tennant (*Journ. Amer. Chem. soc.* **6**, 185; *Chem. Ind.* **7**, 297; *Z. anal. Ch.* **1890**, 222) will zwar auf diesem Wege bis auf $\frac{1}{4}$ % genau stimmende Resultate erhalten, indessen wird man doch gut daran thun, Sublimationsbestimmungen bei Indigoanalysen thunlichst bei Seite zu lassen.

³⁾ *Z. angew. Ch.* **1889**, 280.

⁴⁾ Geliefert von der Firma J. W. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, Kärntnerstrasse 59.

können. Auch darf nicht vergessen werden, dass sie lediglich das Indigotin, nicht auch gleichzeitig das Indigroth bestimmt, das in der Lösung sammt dem Indigbraun bleibt. Nach Rawson (s. unten) kommt aber gerade dem Indirubin die grössere tinctoriale Kraft zu und darf dasselbe bei Werthschätzung eines Indigos nicht vernachlässigt werden.

Von der grossen Anzahl der Reductions- und Oxydationsmethoden¹⁾ heben wir hier nur einige wenige entweder ganz zuverlässige oder rasch ausführbare hervor.

I. Reductions-(Küpen-)Methoden. Sie lassen im Allgemeinen den Gehalt an Indigfarbstoff zu niedrig finden in Folge zu weit gehender Reduction des Indigweiss, wobei sich theilweise in Indigblau nicht zurückoxydierende Verbindungen bilden. Alle Küpenmethoden, bei welchen Alkohol (worin Indirubin löslich ist) zur Verwendung kommt (wie z. B. bei der von Rau²⁾ modificirten Fritsche'schen Methode), theilen mit der oben erwähnten Extractionsmethode von Hönig den Nachtheil, dass das Indigblau allein zur Bestimmung gelangt. Die Reductionsmethoden eignen sich aber — sofern man nur Indigblau und Indigroth zusammen bestimmt, event. kann man ja noch nachträglich das letztere durch Extraction des gewogenen Gesamtniederschlags mit Alkohol in einem Extractionsapparat bestimmen — ganz gut zur Prüfung des Indigos, der ebenfalls in Küpenform Verwendung findet. Wird er dagegen zur Herstellung von Carmin etc. benutzt, so sind die Oxydationsmethoden am Platze.

Eine rasche Bestimmung gestattet das Verfahren von Owen³⁾. Man wägt auf einem Uhrglase 1 g fein gepulverten Indigo ab, trocknet bei 100°, reibt den Farbstoff mit Wasser zu einer sehr dünnen Paste an und spült dieselbe in einen $\frac{1}{4}$ Liter-Messkolben. Alsdann fügt man 3 g Zinkstaub und 6 g Aetznatron hinzu und füllt bis wenig oberhalb der Marke auf, da das Volumen in 1 bis 2 Stunden sich etwas verringert. Man schüttelt den Kolben zeitweise. Bei zu weitgehender Reduction (die also die Bestimmung entschieden zu niedrig ausfallen lassen würde) zeigen sich in der gelben Flüssigkeit röthliche oder bräunliche Streifen. Wurde zu viel Zink genommen, so tritt Schaum auf. Nach beendeter Reduction

¹⁾ Eine sehr eingehende Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der verschiedenen Methoden zur Werthbestimmung des Indigos hat v. Cochenhausen in der Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie (1888, No. 8 bis 10) gegeben. (Vergl. auch desselben Verfassers Zusammenstellung der Indigobestimmungs-Methoden in Muspratt's Chemie, Braunschweig, Vieweg 1889, III. Bd 3. Lief. 153—162.) Auch Rawson hat eingehende kritische Besprechungen der verschiedenen Indigo-Methoden veröffentlicht. (Chem. News 1885, 255; 1888, 7, 19, 29, 34.)

²⁾ Journ. Amer. Chem. soc. 1885, 16.

³⁾ Journ. Amer. Chem. soc. 1889, 178.

hebt man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, lässt dieselben $\frac{1}{4}$ Stunde an der Luft sich oxydiren, säuert dann mit Salzsäure an, filtrirt durch ein bei 100° gewogenes (resp. mit einem gleich schweren anderen tarirte) Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt.

Will man den Indigo mittelst einer Küpenmethode möglichst genau bestimmen, so wendet man das Verfahren von Rawson in seiner neueren Modification¹⁾ an. Man bedarf hierzu zunächst einer Hydrosulfitlösung. Man füllt eine Flasche von etwa $\frac{1}{10}$ Liter Inhalt mit gedrehtem Zinkblech, das man mit einer Natriumbisulfitlösung vom spec. Gewicht 1,30 übergiesst. Nach etwa einstündigem Stehen der verkorkten Flasche ist der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, worauf man die Flüssigkeit decantirt und in einer Flasche mit 1 Liter Wasser, das ungefähr 10 g frisch gelöschten Kalk suspendirt enthält, gut mischt. Die geklärte Flüssigkeit hebert man ab und überschichtet sie mit Petroleum.

Nun bringt man 1 g mit Wasser zu einer dünnen Paste verriebenen Indigos in einen Glaskolben und fügt 500—600 ccm Kalkwasser zu. Der Kolben ist mit einem vier Durchbohrungen tragenden Kautschukstopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht ein mit Quetschhahn verschliessbarer Heber, durch die zweite die Röhre eines Hahntrichters und die beiden anderen dienen zum Ein- und Ableiten von Steinkohlengas. Nachdem man mit dem Zuleiten des Gases begonnen hat, erhitzt man die Flüssigkeit auf etwa 80°, lässt durch das Trichterrohr 100—150 ccm Natriumhydrosulfitlösung zufließen und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei einer dem Siedepunkt nahe liegenden Temperatur. Hierauf lässt man absitzen, hebert 500 ccm ab und ermittelt genau das Volumen der rückständigen Flüssigkeit.

Die 500 ccm Flüssigkeit werden nun in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und 20 Minuten Luft hindurch gesaugt, welche das überschüssige Hydrosulfit zu Sulfit, das Indigweiss zu Indigblau oxydirt. Man fügt noch Salzsäure hinzu, um etwa gebildeten kohlen sauren Kalk in Lösung zu bringen, filtrirt den aus Indigotin und Indigrubin bestehenden Niederschlag auf einem bei 100° gewogenen, resp. mit einem gleich schweren zweiten Filter tarirten Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet und wägt.

Enthält die mit Hydrosulfit zu titrende Indiglösung Eisenoxyd, so fallen die Resultate zu hoch aus. Die Methode giebt sehr gute Resultate, erfordert aber besondere Aufmerksamkeit.

Ebenfalls von Rawson²⁾ rührt die zuverlässigste Oxydationsmethode zur Werthprüfung des Indigos her. Derselbe hat die ursprünglich von Mohr³⁾ angegebene Titrationsmethode mit Chamäleon wesentlich ver-

¹⁾ Chem. News 1888, 7, 19, 29 u. 34.

²⁾ Chem. News 1885, 255.

³⁾ Dingl. 132, 363.

bessert, indem er den die Resultate beträchtlich erhöhenden schädlichen Einfluss der auf Chamäleon ebenfalls einwirkenden Verunreinigungen des Indigos durch Ausfällen und Auswaschen der Indigblausulfosäure mit Kochsalzlösung möglichst zu beseitigen suchte.

$\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{4}$ g des fein gepulverten Indigos wird zunächst mit der gleichen Gewichtsmenge von gemahlenem Glase gemischt. Alsdann trägt man die Mischung allmählich und unter beständigem Umrühren in 20 ccm conc. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,845 ein, wobei man den Mörser noch mit etwas gemahlenem Glase nachspült. Nach einstündigem Erhitzen auf 90 — 95° verdünnt man die gebildete Indigosulfosäure auf 1 Liter, filtrirt und mischt 50 ccm des Filtrates in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz. Nach zweistündigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, alsdann in heissem Wasser gelöst, 1 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, auf 300 ccm verdünnt und mit einer Chamäleonlösung titirt, welche 0,5 g $K Mn O_4$ im Liter enthält. Zunächst bemerkt man keine Aenderung der dunkelblauen Farbe, nach und nach geht sie aber durch Grün in Lichtgelb über. Dieses (und nicht etwa die beginnende Rothfärbung) ist der scharf und deutlich zu erkennende Endpunkt der Titration. Man hat dann noch eine Correctur anzubringen für die geringe Löslichkeit des indigosulfosauren Natriums in gesättigter Kochsalzlösung, welche nach Rawson 0,0008 g beträgt. Wesentlich ist, dass die Titrirung stets unter möglichst denselben Umständen und namentlich nahezu mit denselben Mengen wirksamen Farbstoffes ausgeführt wird. Verf. giebt an, dass die Resultate dieser Oxydationsmethode und seiner oben beschriebenen Reductionsmethode mit einander übereinstimmen.

Erwähnt sei hier noch die zwar nur annähernde Resultate gebende, aber häufig (namentlich von Empirikern) angewendete Chlorprobe Schlumberger's¹⁾. Man löst gleiche Gewichtsmengen der mit einander zu vergleichenden Indigosorten in der 10 bis 12fachen Menge rauchender Schwefelsäure und verdünnt jede Lösung mit der gleichen Menge Wasser. Alsdann fügt man so lange zu der in einem Cylinderglase befindlichen blauen Flüssigkeit eine frisch bereitete Chlorkalklösung von bekanntem Gehalte, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist. Die erhaltenen Resultate vergleicht man mit den Zahlen, welche man für reines, durch Sublimation von Indigo gewonnenes Indigblau erhält.

Es seien schliesslich noch folgende auf Indigo bezügliche Prüfungen von praktischem Werthe mitgetheilt.

Die Werthbestimmung der Hydrosulfitlösung, welche von Indigofärbereien zur Herstellung der Hydrosulfitküpe verwendet wird, be-

¹⁾ Dingl. 84, 369.

wirkt Dawson¹⁾ mit Hilfe einer Indigosulfosäure, welche man erhält, indem man 1 Th. gereinigten Indigo in 10 Th. bester rauchender Schwefelsäure löst, etwa 2 Stunden lang auf 50—60° erwärmt (bis eine Probe der Mischung sich völlig in Wasser löst) und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, so dass die Lösung 1 Proc. Indigo enthält. Diese Lösung hält sich unverändert. Man verdünnt 5 ccm derselben (0,05 g Indigo) mit Wasser, macht mit Ammoniak stark alkalisch und lässt nun aus der Bürette Hydrosulfidlösung zufließen, bis die Farbenveränderung anzeigt, dass aller Indigo reducirt ist. Hieraus berechnen sich leicht die für den Grossbetrieb passenden Mengen Indigo und Hydrosulfit.

Von praktischem Werthe ist auch die von Renard²⁾ angegebene Bestimmung des Indigos auf der Faser. Man bereitet sich zunächst eine reducirende Lösung durch Vermischen von 100 ccm Natriumhydrosulfidlösung, welche aus Natriumbisulfit von 35° B. hergestellt wurde, mit 100 ccm Kalkmilch und Verdünnen der Mischung auf 2 l. 10 g des Stoffes werden nun mit dieser Lösung auf 60—70° erwärmt, wobei der Indigo rasch reducirt und Stoff und Flüssigkeit gelb gefärbt werden. Alsdann leitet man auf die im Kölbchen befindliche Flüssigkeit Leuchtgas unter zeitweiligem Umschütteln ein, decantirt die farblose Lösung unter beständigem Einleiten von Leuchtgas schnell in einen Messcylinder, misst das Volumen der Flüssigkeit nach dem Erkalten (etwa 100 ccm), versetzt mit Salzsäure, filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag auf ein kleines Filter, wäscht aus und trocknet. Hierauf löst man Niederschlag sammt Filter in ungefähr 10 ccm rauchender Schwefelsäure und titirt den Indigfarbstoff nach Müller³⁾.

Renard fand auf diese Weise in mit Indigo gefärbten Baumwollproben 1,1 bis 3,6 Proc. an Indigfarbstoff vom Gewichte des Gewebes.

Auf gleiche Weise lässt sich der Indigogehalt von solchen Stoffen bestimmen, welche mit Anilingrau grundirt oder mit Anilinblau oder Anilinviolett aufgefärbt sind.

Untersätze von Blau- oder Sandelholz auf indigblau gefärbten Tüchern erkennt man nach Philipps durch Erwärmen derselben mit verdünnter Salpetersäure (1:6). Die mit reinem Indigo gefärbten Stoffe nehmen dabei eine strohgelbe, die mit Untersatz behandelten eine mehr oder weniger bräunliche Färbung an.

Neuerdings hat man nach E. Ullrich⁴⁾ im Indaminblau, welches die Fähigkeit besitzt, ungebeizte und zwar mit besonderer Leich-

1) Journ. of the soc. of dyers and colorists 5, 93; Z. anal. Ch. 1890, 629.

2) Bull. soc. Ch. 1887, 41.

3) Jahresber. f. Chem. 1874, 1019.

4) Chem. Z. 1890, 375.

tigkeit die ungebleichte, rohe Baumwolle bis zu den dunkelsten Nüancen auszufärben, einen bedeutend billigeren Ersatz des Indigos zur Herstellung von Unifarben auf loser Baumwolle, Baumwollstrang und Geweben gefunden.

2. Blauholz (Campecheholz, Blutholz) besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Stammholz des Blutholzbaumes, Haematoxylon Campechianum, welcher sich in Centralamerika und auf den Antillen findet. Das Hämatoxylin ist eine blassgelbe Substanz, an und für sich kein Farbstoff, seine Lösung geht aber durch die geringste Menge Ammoniak in purpurrothes Hämatein über. Das Blauholz wird auch in Form eines dickflüssigen Extractes von circa 20° B. und des durch Eindampfen im Vacuum erhaltenen Trockenrückstandes des Extractes (in Stücken) in den Handel gebracht. Auf Thonerdebeize erzeugt das Hämatoxylin eine grauviolette Färbung, offenbar von dem durch Oxydation an der Luft gebildeten Thonerdelack des Hämateins herrührend. Durch Anwendung von Kupfersalzen wird ein tiefes Blau, durch Eisenoxydverbindungen sowie durch Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz erzeugt. Die Färberei und Druckerei mit Campecheholz ist ziemlich complicirter Natur, und es werden häufig mehrere dieser Beizmittel gleichzeitig angewendet. Man fixirt z. B. zur Erzeugung von Schwarz den Farbstoff häufig durch Thonerdebeize und lässt die bedruckten Zeuge nachträglich durch eine Lösung von Kaliumbichromat oder Kupfersulfat passiren. Offenbar beruht die schwarze Färbung auf der Bildung höherer Oxydationsstufen des Hämateins, welche bis jetzt in chemischer Hinsicht noch nicht studirt sind¹⁾.

Die mit Blauholz gefärbten Tuche werden — zum Unterschiede von den mit Indigo gefärbten — durch Reibung und längeren Gebrauch nicht weiss. Dagegen darf hier wohl daran erinnert werden, dass das Jäger'sche Wollregime die mit Blauholz gefärbten Tuche aus hygienischen Rücksichten entschieden verwirft und statt dessen den Indigo wählt.

Die Güte des Blauholzes ist je nach seiner Herkunft verschieden. Das beste ist das Campecheholz, von der Campeche-Bai, von mittlerer Güte ist Domingo- und Honduras-Blauholz, auch Jamaica-Blauholz²⁾, während Martinique- und Guadeloupe-Blauholz die geringsten Sorten bilden. Gutes Blauholz soll ca. 15 Proc. trockenen Extract³⁾ liefern. Das gemahlene Blauholz, welches als solches ebenfalls im Handel vorkommt,

¹⁾ Nietzki, „org. Farbstoffe“ 1886, 12; derselbe „Chemie der Farbstoffe“ 1889, 216.

²⁾ Nach Brühl (Chem. Z. 1890, 767) sind Jamaica-Wurzeln entschieden das schlechteste Blauholzmaterial.

³⁾ Brühl (ebenda) macht darauf aufmerksam, dass die Angaben über Extract-Rendements der Blauhölzer im Allgemeinen zu hoch gemacht werden.

wird zur Vermeidung des Verstäubens zuweilen mit Wasser befeuchtet, wodurch es eine lebhaft rothe, später blasser werdende Färbung annimmt. Durch Benetzen mit Kalkwasser, was auch geschieht, um die Farbe zu verschönern, wird der Farbwerth verringert¹⁾.

Als der die Farblacke bildende Stoff ist das Hämatein, nicht das Hämatoxylin anzusehen. Die zur Bildung des ersteren erforderliche Oxydation wird theils vor der Verwendung des geraspelten Holzes zur Herrichtung einer Farbflotte oder zur Gewinnung von flüssigen und festen Extracten, theils während des Färbeprocesses (bei Wolle durch das Kaliumbichromat, bei Baumwolle und Seide durch ein Eisenoxydsalz) bewirkt. Das geraspelte Holz aber wird vor seiner Extraction nach Anfeuchten mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser ungefähr 2 Monate unter öfterem Umschaukeln dem sogen. „Fermentiren“ (einem oxydirenden Gährungsprocess) unterworfen, wobei unter Mitwirkung des Ammoniaks der Luft (event. unter gleichzeitigem Befeuchten des Holzes mit verdünntem Ammoniak oder mit gefaultem Urin) die Bildung des Hämateins eintritt.

Das Blauholz und sein flüssiger und fester Extract spielen trotz Anilinfarben auch heute noch eine wichtige Rolle in der Färberei (Schwarz, Braun, Grau und Modifarben auf Baumwolle, Wolle und Seide), weniger in der Kattundruckerei.

Blauholzextract und Farbholzextracte überhaupt. Das Blauholz²⁾ wird auch in bedeutenden, jährlich sich steigenden Mengen auf Extract³⁾ verarbeitet und als solcher in den Färbereien (weniger in den Kattundruckereien) angewendet.

Die Reaction eines Blauholzextractes giebt sich nach Schreiner (l. c. sub Fussnote 3) in der Lösung desselben zu erkennen. Neutrale Lösungen sind tiefroth, alkalische blauroth und saure bei unfermentirten (s. o.) hellgelb, bei fermentirten orangegeb. Bei Extracten, welche Zusatz von Gerbstoff enthalten, ist die Reaction stets sauer, und im Gegensatz zu den natürlich sauren, unter Druck hergestellten Extracten schlägt die Farbe beim Verdünnen mit kalkhaltigem Wasser oder beim Schütteln und Erwärmen mit einer kleinen Menge Calciumcarbonat nicht sofort in das neutrale Roth um. Charakteristisch sind ferner die Reactionen mit Zinnchlorid, wenn man dieselben mit ca. 0,5^o B. starker Extractlösung und gleichen, nicht überschüssigen Zusätzen von Zinnchlorid ausführt. Bei fer-

¹⁾ v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 193.

²⁾ Ueber die mikroskopische Untersuchung des Blauholzes und der übrigen Farbhölzer (in gemahlenem Zustande) siehe v. Höhnel, Dingl. **235**, 74.

³⁾ Ueber Farbholzextracte (speciell Blauholzextract, um den es sich meistens in der Technik handelt) vergl. v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 183; J. H. Soxhlet (Chem. Z. **1890**, 667), L. Brühl (ibid. **1890**, 767), Schreiner (ibid. **1890**, 961).

mentirten Extracten fällt ein dunkelbrauner, bei unfermentirten ein hellvioletter, bei gerbstoffhaltigen ein schmutziger, oft gelber Niederschlag.

Zur Erkennung eines Gerbstoffzusatzes im Blauholzextracte ist endlich die Schwefelammoniumreaction sehr zu empfehlen. Setzt man zu einer Lösung von 5 g Trockensubstanz in 1 l ein Drittel des Volumens an gelbem Schwefelammonium, so fällt bei reinen Extracten unter Dunkel-färbung der Lösung ein schwacher, brauner, flockiger Niederschlag; bei gerbstoffhaltigen sofort unter Hellfärbung ein dichter, hellgrauer, milchiger Niederschlag. Bei Lösung von ca. 1 g in 1 l entsteht bei reinen Extracten nur eine gelinde, dunkle Trübung, bei gerbstoffhaltigen eine helle, starke Trübung, die sich in kurzer Zeit zu grossen, hellen Flocken zusammenballt. (Ueber Gerbstoffextracte siehe Abschnitt „Leder“ von Simand.)

Zur Werthbestimmung des Blauholzes und der Blauholz-extracte dient (falls nicht etwa bei den Extracten Fälschungen mit färbenden Stoffen, wie Kastaniextract, Sumachextract etc. vorliegen) eine Probefärbung¹⁾. 20 g Holz, resp. 5 g Extract werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit Wasser aufgeköcht, die Flüssigkeit durch ein Leinentuch in einen Literkolben gegossen und das Auskochen so lange wiederholt, bis keine gefärbte Lösung mehr resultirt. In gleicher Weise stellt man sich Typenlösungen her. Sodann schneidet man sich so viele, 5 g schwere Wollenstücke aus dünnem Wollengewebe, als man Färbungen ausführen will, legt sie einige Stunden in eine lauwarne Lösung von kohlen-saurem Ammonium (5 g auf 1 Liter), wäscht sie alsdann sorgfältig aus und siedet sie noch feucht in einem Beizbade, das für jedes Wollmuster 10 ccm einer 8,0 g Kaliumbichromat und 2,0 g englische Schwefelsäure im Liter enthaltenden Lösung zugesetzt bekommt. In dieses Beizbad werden alle Muster gleichzeitig gelegt; man erwärmt langsam über freiem Feuer oder besser in einem Glycerinbade bis zum Kochen und setzt das Kochen eine halbe Stunde lang fort. Die Muster bleiben vor Licht geschützt in dem Beizbade liegen, bis dasselbe erkaltet ist, werden hierauf gespült und ohne zu trocknen ausgefärbt.

Von jedem zu untersuchenden und ebenso von dem zum Vergleiche dienenden Farbmaterial stellt man eine helle und eine dunklere Ausfärbung her und verwendet für jedes Wollmuster (5 g) 10 ccm und 20 ccm der in der beschriebenen Weise bereiteten Lösungen. Man verdünnt die abgemessenen Farbstofflösungen mit der erforderlichen Menge Wasser in einem Porzellankochbecher, legt das angesottene Wollmuster ein, erwärmt in einem Glycerinbade langsam bis zum Kochen und unterhält das Kochen eine halbe Stunde lang. Nachdem die aus dem Farbbade genommenen

¹⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 198.

Muster erkaltet sind, werden dieselben gewaschen, an der Luft getrocknet und miteinander verglichen.

Wenn man den Werth eines Blauholzextractes im Vergleiche zu dem eines guten Extractes durch Zahlen ausdrücken will, so färbt man zehn Wollmuster von 5 g mit solchen Mengen der Lösung eines mustergültigen Extractes, welche in einer arithmetischen Reihe abnehmen, also in dem vorliegenden Falle:

2—4—6—8—10—12—14—16—18—20 ccm

und bestimmt unter diesen Mustern dasjenige, welches mit dem Farbenton des mit 20 ccm der zu untersuchenden Extractlösung gefärbten Musters übereinstimmt.

Um den Preis der Blauholzextracte zu vermindern, werden demselben nach Brühl¹⁾ Melasse, Dextrin, Quebrachoextract, Kastanienextract, Sumachextract, Quercitronextract, Glaubersalz und sonst noch alle erdenklichen Drogen beigemischt und zwar bei Primasorten oft nicht unter 20 Proc., bei Secunda bis zu 40 Proc., bei Tertia, besonders bei dem sogen. Façon Sanford, bis zu 70 Proc.! Mit den Tertiasorten werden namentlich Japan und China erfreut. Nach Brühl hatten Extracte, welche im Preise der amerikanischen Dey Wood und Sanford von europäischen Fabriken offerirt wurden, um 20—30 Proc. weniger Farbwerth als die amerikanischen (wie denn überhaupt die amerikanische Farbholzfabrikation entschieden rationeller und solider im Allgemeinen zu nennen ist als ihre europäische, oft noch die Extraction in offenen Batterien anwendende Concurrrenz in Frankreich, Deutschland und der Schweiz).

Bei den europäischen Producten fand Brühl stets Melassenverfälschung, selten unter 15 Proc., nebenbei in verschiedenen Mengen Kastanien-, Quebracho- und Quercitronextract, öfter noch Glaubersalz. Eine derartige Verfälschung mit Melasse (oder Dextrin) kann man nach Schweisinger²⁾ durch vollkommene Ausfällung der Lösung des Extractes mit Bleiessig und Prüfen des Filtrats mit Fehling'scher Lösung oder im Polarisationsapparate leicht nachweisen, indem reines Blauholzextract (sowohl flüssiges als festes) gar keine polarisirenden oder die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanzen besitzt.

Zum Nachweis von Kastanienextract zieht Houzeau³⁾ 1 g oder 0,1 g des vorher bei 110° getrockneten Extractes mit Aether aus und bestimmt das Gewicht der hierin löslichen Substanz. Der in Aether unlösliche Rückstand wird hierauf bis zur Erschöpfung mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Gewicht der von diesem aufgelösten Stoffe ebenfalls

¹⁾ Chem. Z. **1890**, 767.

²⁾ Ind. Bl. **1887**, 337.

³⁾ Dingl. **190**, 242.

bestimmt. Die Vergleichung dieser Gewichte mit denjenigen, welche die Untersuchung eines guten, unverfälschten Blauholzextractes ergab, lässt erkennen, ob eine Verfälschung stattgefunden hat; z. B. 100 Th. Extract gaben:

	In Aether lösliche Stoffe.	In Alkohol lösliche Stoffe.
Echtes Extract	87,1	14,3
Verdächtiges Extract	76,9	19,5

Da nämlich Kastanienextract in Aether fast unlöslich, dagegen bedeutend löslich in absolutem Alkohol ist, so muss man natürlich in einem verdächtigen Extract mehr in Alkohol und weniger in Aether lösliche Stoffe finden als in einem echten Extract. Zur Ergänzung kann man noch folgenden Versuch anstellen. Die in Alkohol und Aether löslichen Stoffe beider obiger Extracte müssen in gleichem Gewichte eine gleiche Fläche Kattun in gleicher Weise färben, wenn sie dieselbe Zusammensetzung haben; die Färbung muss dagegen eine verschiedene sein, wenn sie nicht dieselben Bestandtheile in denselben Mengenverhältnissen enthalten. Man wird in unserem Falle also finden, dass die Aetherextracte beim Probefärben sich gleich, die Alkoholextracte aber ganz verschieden verhalten.

Die Liste der Verfälschungen des Blauholzextractes ist hiermit noch nicht erschöpft, auch Sand, Thon, Erde, Sägespäne, ausgezogene Gerberlohe u. s. w. müssen nicht selten zur „Verbesserung“ dieses vielangewendeten Extractes herhalten.

Als aus Blauholz oder Blauholzextract gewonnene Präparate erwähnen wir hier kurz:

Das Hematine, kommt von Lyon in den Handel, hat nach E. Dollfuss¹⁾ fast die analogen Eigenschaften wie das von Erdmann²⁾ zuerst dargestellte Hämatein und wird vermuthlich durch Extraction des fermentirten Holzes mit Aether gewonnen.

Indigoersatz ist eine violettblaue, in der Färbereitechnik jetzt vielfach angewandte Flüssigkeit, welche aus Blauholzextract mit Hülfe von Kaliumbichromat und saurem schwefligsaurem Natrium hergestellt wird. Es dürfte daher nach v. Cochenhausen³⁾ aus der Bisulfitverbindung eines Oxydationsproductes des Hämatoxylin und einem Chromoxydsalz bestehen. Einige Präparate scheinen auch in der Weise dargestellt zu sein, dass der Chromfarblack, welcher durch Behandeln von Blauholzextract mit Kaliumbichromat erhalten wird, in Salzsäure oder Oxalsäure aufgelöst worden ist.

Directschwarz, Kaiserschwarz oder Nigrosaline ist nach Breinl⁴⁾ eine Mischung von Blauholzextract mit Eisenvitriol und Kupfer-

¹⁾ Dingl. 237, 464.

²⁾ J. pr. Ch. 26, 205.

³⁾ Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 206.

⁴⁾ Dingl. 263, 487.

vitriol, welches in dunkelgefärbten Broten oder als dunkelbraunes, an der Luft zusammenbackendes Pulver in den Handel kommt oder eine schwarze teigartige Masse, welche durch Fällen einer Blauholzabkochung mit einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol erhalten wird. Die in der ersten Form in den Handel kommenden Präparate bestehen aus 2—6 Th. Blauholzextract, 2 Th. Eisenvitriol und 1 Th. Kupfervitriol. Da die von verschiedenen Fabrikanten gelieferten Waaren nach v. Cochenhausen¹⁾ nie eine gleiche Zusammensetzung haben, so erhält man bei Verwendung derselben Menge Farbstoff niemals denselben Farbenton. Dieselben fallen grünlich aus, wenn der Kupfervitriol vorwiegt, und erscheinen röthlich oder violett, wenn viel Eisenvitriol zugegen ist. Man kann daher durch Aenderung der Mengen dieser beiden Stoffe alle möglichen schwarzen Farbentöne erzeugen.

Ein unter dem Namen Directschwarz für Baumwolle in den Handel kommendes Präparat bildet eine braune, dickflüssige Masse und besteht nach v. Cochenhausen aus etwa 50 Proc. Wasser, 45 Proc. einer in Alkohol und Aether löslichen Substanz (Hämatoxylin und Hämäteïn) und 3,5—7 Proc. Kupfervitriol.

Allgemeines über Werthbestimmung der Farbholzextracte.

Die Benutzung von flüssigen oder festen Farbholzextracten in Färbereien und Druckereien²⁾ nimmt jährlich zu und verdrängt, Dank auch der augenblicklichen starken Verfälschung der geraspelten Hölzer, immer mehr die an Ort und Stelle bereiteten Farbholzabkochungen. Trotz der zu bezahlenden Kosten der Extractfabrikation spart man bei Benutzung von Farbholzextracten, die immer billiger werden, dennoch beträchtlich an Frachtkosten. Für den Drucker, welcher stets mit concentrirten Brühen zu arbeiten hat, ist es vortheilhafter, Extracte anzuwenden, welche durch Auflösen leicht in concentrirte Brühen umzuwandeln sind. Ebenso ist es für den Färber in manchen Fällen fast geboten, Extracte anzuwenden, wo nämlich die Farbflotten eine Concentration erfordern, welche beim gewöhnlichen Auskochen nur mit Materialverschwendung zu erzielen ist. Umgekehrt giebt es auch Fälle, wo man die Hölzer nicht durch Extracte ersetzen kann. So geben beim Färben der Wolle die Holzabkochungen im Allgemeinen reinere und bessere Farben, als die Auflösungen von Extracten. Auch geben Farbholzabkochungen, besonders von Blauholz, lufttechtere Farben als Extracte. Für manche Zwecke, z. B. für Aufsatzblau auf Baumwolle (als Nachahmung von Küpenblau) kann eine frisch bereitete Blauholzabkochung durch Extract nicht ersetzt werden. Im Allgemeinen

¹⁾ l. c. S. 207.

²⁾ Vergl. v. Cochenhausen l. c. S. 183.

aber ist in der Baumwollfärberei bei Blauholz, Gelbholz und Quercitron die Anwendung des Extractes vortheilhafter als die der Späne.

Schädlich wirken oft beim Färbeprocesses Harztheilchen, welche in die Extracte vom ausgekochten Holze — zum Unterschiede der gewöhnlichen Farbholzabkochungen — übergehen und auf den gefärbten Stoffen kleine dunkle Punkte verursachen¹⁾.

Schreiner²⁾ stellt für die Beurtheilung des Werthes eines Farbholzextractes, speciell des Blauholzextractes, um den es sich in den meisten Fällen handeln wird, folgende Prüfungspunkte auf: 1. Gehalt an Farbstoffen, 2. Zusatz von fremden Farb- und Gerbstoffen, 3. Zusatz von Beschwerungsmitteln, 4. Fermentation und Reaction (über letzteren Punkt ist bereits auf S. 175 berichtet worden).

Bei der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens der Farbstoffe der Farbhölzer (speciell von Hämatoxylin und Hämatein) mit Gerbstoffen, übertrug Schreiner die von Weiss veröffentlichte sog. „Wiener gewichtsanalytische Gerbstoffbestimmungs-Methode“ (siehe Abschnitt „Gerbstoffe“ von Coucler) auf die Bestimmung der Farbholzextracte. 50 g gemahlene Farbholz werden in einem besonders construirten, sehr praktischen Extractions-Apparate vollständig ausgelaugt, die Lösung auf 1 l verdünnt, filtrirt und ein Theil derselben durch Hautpulver in einen besonderen Filtrirapparat³⁾ mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln laufen gelassen. Das Hautpulver muss zu diesem Zwecke von ganz reiner Qualität und wolliger Form sein. Das Filtrat ist bei regelrechtem Verlaufe der Operation absolut farblos und bleibt es auch nach Zusatz von Ammoniak, da es nur noch diejenigen Substanzen enthält, welche weder färbende, noch gerbende Eigenschaften besitzen. Alsdann werden von diesem Filtrate und ebenso von der Originallösung je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet. Die Gewichts-differenz zwischen beiden entspricht dem Gehalt an Farbstoffen.

Bei Extracten stellt man eine Lösung dar, welche ca. 10 g Trockensubstanz in 1 l enthält. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Marke aufgefüllt, erwärmt man im Wasserbade auf 50° C., filtrirt, wenn nöthig unter Zusatz von Kaolin, und verfährt mit dieser klaren Lösung wie oben. Ferner trocknet man 1—2 g Extract in einem Platingefässe bei 100° C. zur Wasserbestimmung und verascht nachher zur Ermittlung der mineralischen Bestandtheile.

Aus der Differenz zwischen Trockensubstanz und der Summe der Farbstoffe und Nichtfarbstoffe, also des Löslichen, berechnet sich der Ge-

¹⁾ v. Cochenhausen l. c. S. 186.

²⁾ Chem. Z. 1890, 961.

³⁾ Z. angew. Ch. 1888, 717.

halt an unlöslichen Substanzen. Der Gehalt an mineralischen Substanzen wird von dem Gehalt an Nichtfarbstoffen in Abzug gebracht. (Der Fall, dass sich im „Unlöslichen“ mineralische Bestandtheile als mechanische Verunreinigung finden, ist äusserst selten und dann in die Augen fallend!)

Schreiner theilt folgende Analysenbeispiele mit:

	Frisches Blauholz.			IV.	
	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.	Frisch. Proc.	Fermentirt. Proc.
Farbstoffe	12,06	10,56	8,16	9,70	9,26
Nichtfarbstoffe	2,22	1,72	1,04	2,05	1,10
Wasser	10,86	12,80	10,80	10,02	16,00
	Extracte: flüssig, 30° Bé.			Fest.	
	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.	IV. Proc.	V. Proc.
Farbstoffe	52,52	41,39	33,52	79,77	54,36
Nichtfarbstoffe	6,06	11,91	14,39	9,08	18,14
Unlösliches bei 50° C.	0,45	2,87	6,99	1,05	9,20
Asche	0,14	1,81	3,47	0,22	6,04
Wasser	40,83	42,02	41,63	9,88	12,26

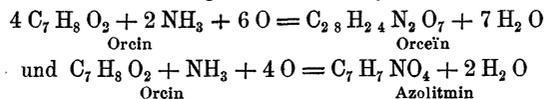
Die angeführten Extract-Analysen sind aus extremen Fällen zusammengestellt: No. I ist ein normaler Extract aus gutem Holze, ebenso No. IV. No. II enthält ca. 20 Proc., No. III ca. 10 Proc. Zusatz eines starken kalkhaltigen Extractivstoffes (Syrup), und No. V enthält Zusätze von Extractivstoffen und Salzen (Natriumsulfat).

Ein Blick auf die angeführten Beispiele der Farbhölzer genügt zur Erkenntniss der Bedeutung der Analyse beim Einkaufe des Farbholzes, zumal wenn man weiss, dass No. I—III Hölzer gleicher Marke sind! Leider ist der Extractfabrikant nur zu selten in der Lage, sich im Voraus ein richtiges Durchschnittsmuster des Holzes verschaffen zu können. Auch der Gehalt an Nichtfarbstoffen ist, speciell für die Wollfärberei, von wesentlicher Bedeutung, da mit dem Wachsen derselben eine leichtere und gründlichere Fermentation in directem Zusammenhange steht. Diese Substanzen sind es, welche unter theilweiser Bildung flüchtiger Producte den Fermentationsprocess bedingen und durch ihre Thätigkeit den Blauholzfarbstoff an die Oberfläche der Holztheilchen bringen, wo er Gelegenheit findet, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

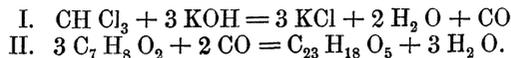
Bei dieser neuen Methode von Schreiner bleibt nur ein Uebelstand, dass man nämlich nicht Farbstoffe und etwa vorhandene Gerbstoffe getrennt nebeneinander bestimmen kann. Doch verliert dieser Nachtheil wesentlich an Bedeutung durch den Umstand, dass man da, wo solche gerbstoffhaltigen Farbstoffextracte überhaupt Anwendung finden können, nämlich in der Baumwollschwarzfärberei, den Farbstoff kaum als minderwerthig betrachten darf, vorausgesetzt, dass der Preis des Productes damit in Einklang steht.

3. Orseillepräparate. Rohmaterial sind verschiedene, unter dem gemeinschaftlichen Namen „Kraut-Orseille“ bekannte Flechtenarten, vor-

zugswise Lecanora und Roccella tinctoria, deren beste Sorten von Angola, Ceylon, Madagascar, Mozambique und Sansibar kommen. Die mit mineralischen Stoffen stark verunreinigte „Erd-Orseille“ dient hauptsächlich zur Herstellung von Lackmus. Der wichtigste Bestandtheil dieser Flechten, das farbstoffbildende Orcin, welches ein erst während der chemischen Behandlung der Flechten aus den Flechtensäuren entstehendes Zersetzungsproduct derselben ist, verwandelt sich unter der Einwirkung von Ammoniak (faulem Harn u. dgl.) und Luft in Orcein, einen prächtig rothen, krystallinischen Farbstoff, der wahrscheinlich zu den Azinen zu zählen ist und die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ hat. Ausserdem entstehen noch nach Zulkowski und Peters¹⁾ ein gelber, krystallinischer und ein amorpher, lackmusartiger, vielleicht mit Lackmus identischer Farbstoff²⁾. Die Lösungen des reinen Orceins in Weingeist, Essigsäure und Aceton zeigen prächtige Carminfarbe und werden durch Zusatz von Ammoniak und fixen Alkalien prächtvoll blauviolett. Reines Orcein hat die 150- bis 200fache Färbekraft des Orseilleextractes. Die Bildungsweise des Orceins und des Lackmusfarbstoffes aus Orcin veranschaulichen folgende Gleichungen:



Das Orcin färbt sich mit Chlorkalklösung tief violett und in alkalischer Lösung, mit etwas Chloroform erwärmt, giebt es eine purpurrothe, nach dem Verdünnen mit Wasser stark grünlichgelb fluorescirende Flüssigkeit (Natriumsalz des Homofluoresceins³⁾). Es gehen dabei folgende Reactionen vor sich:



Diese empfindliche Reaction benutzt man zur Erkennung von orcinhaltenden (also für die Orseille- oder Lackmusfabrikation geeigneten) Flechten, indem man ein Stückchen der Flechte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht, die klare Flüssigkeit abgiesst und sie nach Zusatz von einem Tropfen Chloroform zehn Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf man mit Wasser verdünnt. Enthielt die Flechte Orcin oder orcingebende Stoffe, so ist die grünlichgelbe Fluorescenz deutlich wahrzunehmen⁴⁾.

¹⁾ Monatsh. Ch. 1890, 227.

²⁾ Setzt man die gemahlene Flechte nicht nur mit Ammoniak, sondern auch noch mit Potasche vermischt der Luft aus, so entsteht ein sauerstoffreicherer Farbstoff (siehe obige Gleichung) als das Orcein, mit schwach saurem Charakter (das Azolitmin) und das bei Gegenwart des Alkalis entstandene Zersetzungsproduct der Flechten ist dann nicht mehr violett, sondern blau.

³⁾ Schwarz, Ber. 13, 543.

⁴⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 230.

Die farbstoffgebenden Flechtensäuren sind meistens an der Oberfläche der Flechten abgelagert und können durch mechanische Mittel (schwaches Reiben mit Wasser auf Kornsieben) davon abgelöst werden, was für die Darstellung von Orseilleextract beachtenswerth ist.

Den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Flechtensäuren, welcher etwa zwischen 2 und 12 Proc. variirt, bestimmt man nach Stenhouse¹⁾, indem man die Flechte (100 g) mit Kalkmilch rasch²⁾ auszieht, mit Essigsäure den filtrirten Auszug fällt, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter sammelt, ihn bei gewöhnlicher Temperatur trocknet und wägt. Da diese Methode zwar gut, aber langwierig ist, verfährt man rascher wie folgt:

100 g in sehr kleine Stückchen zerschnittene Flechten werden durch zweimalige Maceration mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron erschöpft und dem Filtrate aus einer Bürette eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron von bekanntem Gehalte zugesetzt. In dem Augenblicke, wo letztere Lösung in den alkalischen Flechtenauszug einfließt, tritt eine blutrothe Färbung ein, welche 1 oder 2 Minuten später verschwindet, worauf die Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe zeigt. Hierauf setzt man von Neuem Bleichflüssigkeit hinzu und wiederholt dies unter sorgfältigem Umrühren so lange, als ein weiterer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt (also noch unoxydirte Farbstoff gebende Substanz anzeigt).

Die Orseillepräparate (s. u.) oder Orceinfarbstoffe finden noch vielfache Anwendung zum Violettfärben (ohne Beize) von Wolle und Seide (niemals von vegetabilischen Fasern) und zu Braun und Modifarben auf Wolle (weniger auf Seide). Verschiedene Theerfarbstoffe, wie das Aecht Roth der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen, haben die Orseillepräparate theilweise verdrängt.

Man unterscheidet im Handel: Orseille in Teig, Orseilleextract, französischer Purpur und Persio als Hauptorseillepräparate.

Am einfachsten ist die Bereitung von Orseille in Teig, auch kurzweg Orseille genannt, zu welchem Zwecke die zerkleinerten Flechten mit einer Lösung von Ammoniak einige Wochen bei Luftzutritt unter Umrühren behandelt werden. Bei kurzer Dauer des Processes erhält man eine mehr rothe, im anderen Falle eine mehr violette Orseille. Man unterscheidet „Kraut-Orseille“ und die geringere „Erd-Orseille“.

Orseilleextract. Orseille in Teig enthält gemäss seiner Bereitungsweise holzige Flechtentheile, unzersetzte Flechtensäure und Mineralbestand-

¹⁾ J. pr. Ch. 45, 180; Ann. 68, 55; Pharm. Centralbl. 1848, 316.

²⁾ Nimmt die Behandlung mit Kalkmilch längere Zeit (über eine viertel bis halbe Stunde) in Anspruch, so geht ein Theil der Flechtensäuren in Orcin über und entgeht so der Fällung mit Essigsäure.

theile neben dem Orcein als für gewisse Anwendungen in der Färberei unbequeme Verunreinigungen. Deshalb bringt man die Flechtensäuren durch Behandeln mit Kalkmilch¹⁾ in Lösung und setzt die klare Lösung entweder direct mit Ammoniak der Luft aus oder man fällt aus ihr zuerst die Flechtensäuren mit Salzsäure oder Schwefelsäure, welche in diesem gereinigten Zustande alsdann in Ammoniak gelöst der Luft ausgesetzt werden. Je nach dieser verschiedenen Behandlung und den hiermit wechselnden Concentrations- und Reinheitsgraden heissen die gewonnenen Extracte Orseilleextract einfach, doppelt, concentrirt oder Orseillecarmin.

Französischer Purpur (Orseilleviolett) wird nach Spence und Guinon²⁾ auf folgende Weise erhalten. Man zieht zunächst die Flechtensäure wie gewöhnlich mit Kalkmilch aus, fällt sie mit einer Säure, löst in Ammoniak und setzt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, wobei man aber nicht bis zur violetten, sondern nur bis zur kirschrothen Färbung stehen lässt. Alsdann erhitzt man einige Zeit zum Sieden und stellt die Flüssigkeit in 5—6 cm hohen Schichten in grossen flachen Schalen bei 70—75° so lange hin, bis sie purpurviolett geworden ist. Aus dieser Lösung fällt man den festen Farbstoff durch Schwefelsäure oder Chlorcalciumlösung. Im letzteren Falle bildet sich ein in Wasser unlöslicher Kalklack, der, wenn er zum Färben verwendet werden soll, in Wasser vertheilt durch kohlen-saures Ammoniak oder durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Schwefelsäure und darauf folgenden Zusatz von Ammoniak löslich gemacht wird.

Persio (rother Indigo, Cudbear) ist wie der französische Purpur eine trockene Massé, welche durch Eintrocknen von Orseilleextract oder von Kraut- und Erdorseille erhalten wird. Im Handel kommt Persio O, I, II, extra, fein, violett, rothviolett, blauviolett, roth vor³⁾. Ein sehr farbstoffreiches Product wird Orchelline genannt.

Orseillecarmin und Orseillepurpur enthalten die Orseillefarbstoffe im Zustande grosser Reinheit.

Wie oben schon erwähnt, findet sich eine blauviolette und rothe Orseille im Handel, deren verschiedene Farbentöne von der Dauer der Einwirkung von Ammoniak und Luft bedingt werden.

Versetzt man erstere mit einer kleinen Menge von Ferridcyanalium, so erhält sie alle Eigenschaften der rothen Orseille. Die unter dem Namen „französischer Purpur“ bekannte purpurviolette Orseillefarbe unterscheidet sich von Orseille dadurch, dass letztere durch Salz- oder Schwefelsäure roth gefärbt wird, während der violette Farbton des französischen

¹⁾ Jahresber. d. chem. Techn. 1859, 490.

²⁾ Ibidem 1859, 492.

³⁾ v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 233.

Purpurs selbst durch ziemlich starke Salz- oder Schwefelsäure nur wenig in's Röthliche gezogen wird. Wird dagegen französischer Purpur in mässig starker Natronlauge gelöst und diese prachtvoll violette Lösung mit Salzsäure übersättigt, so wird sie roth.

Französischer Purpur und Anilinviolett unterscheiden sich dadurch, dass der erstere durch ziemlich starke Salzsäure nur etwas mehr in's Rothe gezogen, nach vorheriger Behandlung mit Natronlauge aber entschieden roth wird, während das Anilinviolett sich mit Salzsäure um so reiner blau färbt, je stärker die Säure ist¹⁾.

Die Güte der Orseillepräparate kann man einzig und allein durch Probefärben ermitteln. Man löst 1 g Orseillepräparat in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, bringt in das Bad ein gewogenes oder gemessenes Wollstück und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden. Die gewaschene und getrocknete Probe wird mit einer aus einer guten Orseillesorte erhaltenen verglichen.

Exacter ist die von v. Cochenhausen²⁾ angegebene Methode. Man löst 5 g der zu untersuchenden Orseille oder des Orseillepräparates in 1 Liter Wasser und verwendet 50 ccm dieser Lösung zum Färben von je 1 g Wolle. Dem Farbbade setzt man 10 Proc. (vom Gewichte der Wolle) Alaun oder 10 Proc. Alaun und 2 Proc. Weinstein zu. Man kann den Werth einer Orseille im Vergleich zu einem mustergültigen Präparate in Zahlen ausgedrückt annähernd ermitteln, wenn man das gefärbte Muster mit einer Scala von Mustern von 1 g vergleicht, welche mit

5—10—15—20—25—30—35—40—45—50 ccm

der Lösung von 5 g des mustergültigen Präparates in 1 Liter Wasser unter denselben Bedingungen gefärbt worden sind.

Zum Nachweis einer Verfälschung des Orseilleextractes mit Blauholz- oder Rothholzextract werden nach Leeshing³⁾ 50 Tropfen Extract mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt; die Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert, hierauf 50 Tropfen Zinnchlorürlösung (1:2) hinzugesetzt und zum Sieden erhitzt. War die Orseillelösung rein, so findet sogleich fast vollständige Entfärbung statt, während man bei Zusatz von Blauholzextract eine blaugraue⁴⁾, von Rothholzextract eine rothe Lösung erhält.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Fuchsin in Orseille und Persio hat Rawson⁵⁾ eine sehr empfindliche Methode bekannt ge-

¹⁾ Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“, 1881, 354.

²⁾ L. c. 234.

³⁾ Dingl. **137**, 142.

⁴⁾ Die blaugraue bis graue Färbung tritt bei Gegenwart von mindestens 3—4 Proc. Blauholzextract ein.

⁵⁾ Chem. N. 1888, 165.

geben, welche gestattet, noch 1 Th. Magenta in 100 000 Th. Persio nachzuweisen. 1—2 g Persio (oder eine entsprechende Menge Orseilleflüssigkeit) werden mit 50 ccm Alkohol gekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 15—20 ccm einer starken Lösung von basischem Bleiacetat (spec. Gewicht 1,25) und dann nach vorhergehendem Umrühren mit einer gleichen Menge von starkem Ammoniak versetzt. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag, falls man das Fuchsin zugleich auch quantitativ bestimmen will, mit einer Mischung von 1 Th. Ammoniak, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Wasser aus. Bei reinem Persio ist das Filtrat farblos, bei Gegenwart von Fuchsin farblos oder rosa je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks. Nun säuert man mit Essigsäure an, welche bei Gegenwart von Fuchsin die Flüssigkeit roth färbt.

Rawson benutzt ferner folgendes colorimetrische Verfahren zur annähernden quantitativen Bestimmung des nachgewiesenen Fuchsin. Man bereitet sich eine mit Essigsäure versetzte reine Fuchsinlösung, die im Liter 0,01 g Fuchsin enthält. Die zu prüfende Lösung wird auf 250 ccm verdünnt und ein aliquoter Theil davon nach dem Verdünnen auf 100 ccm nesslerisirt. Von der typischen Fuchsinlösung lässt man aus einer Bürette so viel in eine zweite Nessler'sche Röhre fließen, bis die Intensität der Färbung in beiden Röhren gleich ist.

Ein ähnliches, aber weniger empfindliches Verfahren zum Nachweis von Fuchsin hat Schweissinger¹⁾ angegeben. Es beruht darauf, dass Orseillefarbstoff durch Bleiessig in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nach $\frac{1}{2}$ Stunde vollständig gefällt ist, während das Fuchsin gelöst bleibt und im Filtrate sich zu erkennen giebt. Man zieht etwa 0,25 g Orseille mit Spiritus aus, verdunstet im Wasserbade, löst den Rückstand in 50 ccm Wasser, fällt mit 10 ccm Bleiessig und filtrirt nach $\frac{1}{2}$ Stunde.

Kertész²⁾ weist Fuchsin oder Säurefuchsin in Orseilleextract nach, indem er eine geringe Menge des Extractes mit ziemlich viel Wasser aufkocht und filtrirt und zwar so lange, bis die Lösung ganz klar ist. Von dieser Lösung wird ein Theil in einem Reagensglas gut mit Benzaldehyd (Bittermandelöl) gemischt und hierauf Zinnsalz und Salzsäure hinzugefügt. Nach tüchtigem Umschütteln und einigen Minuten Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere im Falle der Anwesenheit von Fuchsin fuchsinroth gefärbt erscheint, sonst aber farblos ist. Es lassen sich auf diese Weise noch 1 Th. Fuchsin S in 1000 Th. Orseilleextract nachweisen.

Das Verfahren von Liebmann und Studer³⁾ lässt zugleich auch ermitteln, ob die Verfälschung mit Fuchsin oder Fuchsin S (vgl. S. 89)

¹⁾ Pharm. Centr. 1887, 95.

²⁾ Dingl. 256, 281.

³⁾ Jahresber. d. chem. Techn. 1886, 456.

bewirkt wurde. Man sättigt die erkaltete Lösung von 1 Th. Cudbear (Persio) in 100 Th. Wasser mit schwefliger Säure. Hierdurch werden die Orseillefarbstoffe grösstentheils gefällt, während die Fuchsine gelöst bleiben und auf Zusatz von Aceton eine starke Violettfärbung der Flüssigkeit verursachen. Wird nun bei gelungenem Nachweis von Fuchsinfarbstoff in der mit schwefliger Säure gesättigten und filtrirten Lösung Baumwolle, welche mit Gerbsäure und Brechweinstein gebeizt worden ist, gefärbt, so wird nur Fuchsin (nicht auch Fuchsin S) auf der Faser befestigt.

Breinl¹⁾ hat die Zuverlässigkeit des eben genannten Prüfungsverfahrens bestätigt und eine ausführliche Tabelle der Reactionen von Orseille und der als Verfälschungsmittel derselben dienenden Theerfarbstoffe, mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Bleiessig (30° Bé.), Kochsalz, Natronlauge, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure mitgetheilt²⁾.

II. Gelbe Farben.

A. Mineralfarben.

1. Chromfarben. Die Chromsäure giebt drei Verbindungen mit dem Blei: das Chromgelb (neutrales Bleichromat), das Chromroth oder den Chromzinnober [basisches Bleichromat, $\text{Pb Cr O}_4 + \text{Pb (O H)}_2$] und das Chromorange (ein Gemenge von neutralem und basischem Chromat).

Bei der Herstellung des Chromgelbes ist die Neigung der Bleioxydsalze, basische Verbindungen einzugehen, ein Uebelstand. Der anfangs hellkanariengelbe Niederschlag zeigt grosse Neigung, theilweise sich in Chromroth zu verwandeln, d. h. einen Stich in's Orange zu bekommen. Man muss deshalb den Niederschlag im Dunkeln stehen lassen. Stellt man Chromgelb durch Fällen von Kaliumchromat mit essigsaurem Bleioxyd her, so neigt die Farbe unter allen Umständen zu dieser unliebsamen Veränderung hin. Dagegen tritt sie nicht ein, wenn man salpetersaures Bleioxyd anwendet und diese Salzlösung in die Chromatlösung unter Belassung eines kleinen noch unzersetzen Theiles der letzteren eingiesst.

Das Chromroth (Chromzinnober), welches jetzt vielfach als Anstrichfarbe angewendet wird, entsteht durch Fällen von essigsaurem Blei mit einer Lösung von Kaliumchromat, zu welchem Aetznatron gefügt wurde. Man kennt zahlreiche Sorten Chromrothe vom dunkelsten Zinnoberroth bis zur matten Mennigfarbe, deren Färbung indessen lediglich durch die Grösse der Krystalle bedingt wurde.

¹⁾ Mitth. techn. Gew. 1887, 37; Z. angew. Ch. 1888, 175.

²⁾ Siehe 3. Band der „Untersuchungs-Methoden“ unter Special-Tabellen.

Durch geeignete Begünstigung der Krystallbildung stellt man die unter den Namen „Chromgranat“ und „Chromcarmin“ im Handel vorkommenden prächtigen Chromrothsorten dar.

Das Chromorange erhält man durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch oder durch Behandeln von Chromgelb mit einer zur Ueberführung in Chromroth nicht hinreichenden Menge Aetznatron.

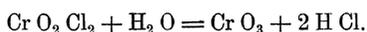
a) Prüfung des chromsauren Kali. Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Kalium- und Aluminiumsulfat, Kaliumnitrat und Chlorkalium.

α) *Kaliumsulfat*. Man kocht die Chromatlösung mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und versetzt die grüne Flüssigkeit mit Chlorbarium.

β) *Aluminiumsulfat*. Etwa 10—15 g Chromat werden in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure und Alkohol gekocht, bis gleichmässig grüne Färbung eingetreten ist. Alsdann übersättigt man mit Aetznatron im Ueberschuss, kocht und weist im Filtrate die Thonerde wie gewöhnlich nach.

γ) *Kaliumnitrat*. 10—20 g gepulvertes chromsaurer Kali werden in einer Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und Wasser erwärmt und die in einer gekühlten Vorlage condensirte Flüssigkeit auf Salpetersäure (Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigolösung beim Erwärmen) geprüft.

δ) *Chlorkalium* erkennt man gleichzeitig bei der vorhergehenden Prüfung an den gelbrothen Dämpfen von Chromoxychlorid, welche sich zu einer orangegelben Flüssigkeit in der Vorlage unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure condensiren.



Die gebildete Salzsäure kann man überdies noch in der Vorlage nachweisen.

b) Untersuchung des Chromgelb. Die (selten nöthige) vollständige Analyse wird in bekannter Weise vorgenommen, indem man die mit Salzsäure und Alkohol reducirte Lösung des Salzes nach dem Erkalten mit starkem Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Bleichlorid auf einem bei 120° getrockneten Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht und nach dem Trocknen bei 120° wägt. Im Filtrate wird das Chromoxyd mit Ammoniak unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses des Fällungsmittels ausgeschieden. Meistens indessen wird die maassanalytische Bestimmung der Chromsäure nach der Bunsen'schen Chlormethode (Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkalium und Titiren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat) genügen.

Von den Verfälschungen des Chromgelb sind namentlich zu nennen: Thon, Schwerspath, Bleisulfat, Gyps und Kreide. Man weist die-

selben qualitativ nach Wittstein¹⁾ wie folgt nach. Man übergiesst in einem Glaskölbchen 1 g der Probe mit 7 g reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gewichte. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kreide an. Man erwärmt hierauf solange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiss erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 g Weingeist von 90 Proc. hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Farbe der Lösung rein grün geworden ist, fügt dann noch 100 ccm Wasser hinzu, filtrirt und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf freie Säure noch auf Sulfate mehr eine Reaction giebt. Der Filterinhalt kann aus Schwerspath und Thon bestehen, die in bekannter Weise getrennt werden. Das Filtrat prüft man mit Chlorbarium. Bei erfolgter Reaction auf Sulfate (Bleisulfat oder Gyps) giebt man zu dem Filtrat 1 g schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und lässt absitzen. Ein Niederschlag zeigt Bleisulfat an. Letzteres wird event. abfiltrirt, aus dem Filtrat das Chrom mit Ammoniak gefällt und im zweiten Filtrate auf Kalk (Gyps) geprüft.

Eine Verfälschung mit Bleisulfat findet man nach Löwe²⁾ auch leicht, indem man das fein gepulverte Chromgelb (oder Chromroth) mit einer mässig starken kalten Auflösung von Natriumthiosulfat schüttelt, wodurch sich das Bleisulfat leicht löst. Im Filtrate erkennt man das Blei durch neutrales chromsaures Kali und bestimmt es quantitativ, indem man es aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das gereinigte Schwefelblei in bekannter Weise in Bleisulfat überführt.

c) Chromorange (und Chromroth). Hier handelt es sich — abgesehen von den mit dem Chromgelb gemeinsamen Prüfungen — noch um die Bestimmung des basischen Bleioxydes. Eine feingepulverte Probe wird mit Essigsäure behandelt, wodurch nur das basische Bleioxyd gelöst wird. Das zurückbleibende neutrale Bleichromat wird nach dem Trocknen gewogen und die Menge des basischen Bleioxydes aus der Differenz gefunden.

2. Kasseler Gelb. Basisches Chlorblei, von wechselnder Zusammensetzung, häufig der Formel $Pb Cl_2 + 7 Pb O$ entsprechend. 10 Th. Mennige und 1 Th. Salmiak werden bis zum Schmelzen erhitzt, wobei sich auf dem Boden des Tiegels metallisches Blei abscheidet, während darüber sich das gelbe Bleioxyd-Chlorblei befindet. Für die Emailmalerei bereitet man sich ein thonerdehaltiges Kasseler Gelb, indem man gleiche Theile Bleiweiss, Salmiak und Alaun in einem Schmelztiegel erhitzt. Das Kasseler Gelb ist sehr durch das Chromgelb verdrängt.

¹⁾ Dingl. **210**, 280.

²⁾ Polyt. Notizbl. **1873**, 369.

Das (häufig wechselnde) Verhältniss des Chlorbleis zum Oxyd bestimmt man, indem man die Farbe unter Vermeidung von Chlorentwicklung in verdünnter Salpetersäure und sehr viel warmem Wasser löst, mit Silberlösung fällt und aus dem Chlorsilber das vorhandene Chlorblei berechnet.

B. Organische Farben.

1. Quercitron. Die von der Oberhaut befreite, gemahlene Rinde der in Amerika heimischen, aber auch in Frankreich und Süddeutschland angepflanzten Färbereiche, welche in Form eines gelblichen oder rehfarbenen Pulvers im Handel vorkommt. Je feiner und je gelber das Pulver, desto geschätzter ist es. Der hellgelbe Farbstoff der Rinde, das Quercitrin, spaltet sich mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Quercetin.

Die rothbräunliche Abkochung der Rinde ist nicht haltbar, darf also nur für den unmittelbaren Gebrauch hergestellt werden. Im Handel findet sich ein 10—20° B. starker Quercitronextract, der feste Eindampfungsrückstand dieses Extractes, sowie die Producte Flavin und Quercetin. Im Flavin ist nach Ganswindt ein saures, im Quercetin ein basisches Farbstoffprincip anzunehmen. Zur Darstellung des bisher allein in Nordamerika fabricirten Flavins zieht man nach Soxhlet¹⁾ 1000 kg Rinde mit 2½ cbm Wasser, das zum besseren Lösen des Quercitrins 5—7 Proc. Krystallsoda oder der entsprechendenden Menge Borax oder Ammoniak vom Gewichte der Rinde erhält, in geschlossenen Batterien aus, oder man verdünnt Quercitronextract entsprechend mit Wasser und behandelt ihn dann kochend mit alkalischen Körpern und erhitzt (welche Operation von wesentlichster Bedeutung für die Qualität des Productes ist) mit einem verdünnten Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Salzsäure, welches zweckmässig bestimmte Antheile von metallischem Zinn in Lösung erhält, 1 Stunde zum Kochen. Man nimmt an, dass hierbei eine ziemlich glatte Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Isodulcit stattfindet. Nach beendetem Kochen wird durch Filterpressen gedrückt und das Pressproduct getrocknet. Die Ausbeute beträgt nur 4—10 Proc. Flavin in sehr wechselnden Qualitäten. Gutes Flavin hat das etwa 12—18fache Färbvermögen von Quercitronrinde und Quercitronextract, giebt dabei viel reinere Nüancen und enthält auch keinen Gerbstoff.

Auf gerade umgekehrtem Wege wird das „Quercetin industrielle“ hergestellt, nämlich durch Extrahiren der Rinde, resp. Versetzen des verdünnten Extractes mit dem Gemisch von Schwefel- und Salzsäure und Fällen des Filtrates mit Alkalien. Ein noch stärker als Flavin und anders

¹⁾ Chem. Z. 1890, 1345.

färbendes Product erhält man durch Behandeln desselben mit concentrirter Salpetersäure (von 36° Bé.).

Neben der Pikrinsäure ist Quercitron einer der am häufigsten verwendeten gelben Farbstoffe, nicht nur weil es eine schöne Farbe liefert, sondern namentlich auch, weil sein Färbevermögen sehr stark (3 mal so stark wie das des Gelbholzes und 8 mal so stark wie das des Waus) ist.

Es findet Verwendung zum Schwarzfärben von Baumwolle und Seide mit Blauholz, auch zum Gelbfärben der (mit Thonerde oder Zinnoxid gebeizten) Baumwolle. Für gelbe, Misch- und schwarze Farben auf Wolle wird fast ausschliesslich Flavin (nicht Quercitron) verwendet, obwohl auch hier vielfach Naphtholgelb S als Ersatz des Flavins dient.

Gute Quercitronrinde ist blassgelb. Neben dieser äusseren, schon einen gewissen Anhalt gewährenden Prüfung ermittelt man von Rinde oder Extract den Gehalt an Wasser und an Asche (Verfälschung mit Thon oder Sand). Der Extract wird mit Dextrin und Leim, das Flavin oft mit bis zu 25 Proc. calcinirtem Glaubersalz oder mit Kochsalz verfälscht und fühlt sich im letzteren Falle stets feucht an. Gutes Flavin darf sich nach Soxhlet (l. c.) nicht vollständig in kochendem Wasser lösen, die Lösung soll trübe und blass sein; bei Zusatz von schwefelsaurer Thonerde darf kein Präcipitat entstehen, die Farbe der Flüssigkeit muss sich aber sofort in ein lebhaftes Gelb verwandeln. Die wässrige Lösung des Flavins, in offenen Gefässen aufbewahrt, verliert binnen wenigen Tagen das ganze Färbevermögen.

Der Farbstoffgehalt der Rinde oder des Extractes, sowie eine Verfälschung des letzteren mit Dextrin, Leim etc. oder der ersteren mit Gelbholz wird durch Probefärben¹⁾ ermittelt. Man siedet Wolle mit 1,5 Proc. Zinnsalz und 3 Proc. Oxalsäure an, wäscht und färbt je 1 g Wolle mit 20 ccm einer Lösung von 10 g Quercitronextract oder der entsprechenden Menge Quercitronrinde in 1000 ccm Wasser. Um den Farbstoffgehalt im Vergleich mit reinem Flavin oder einem guten Extracte oder einer guten Rinde annähernd mit Zahlen auszudrücken, färbt man Proben Wollengarn von 1 g mit 1, 2, 3 ccm . . . 8, 9, 10 ccm . . . 18, 19, 20 ccm der in gleicher Weise dargestellten Lösungen der Vergleichsmaterialien.

2. Gelbholz. Das glänzend gelbe, sehr harte, gewöhnlich in Scheiten im Handel vorkommende Stammholz des Färbermaulbeerbaumes (*morus tinctoria*), welcher in Westindien, Brasilien, Mexico wächst. Die beste Sorte ist das Cuba-Gelbholz, eine sehr häufig im Handel vorkommende das Tampico-Gelbholz, ausserdem kennt man Brasilien-, Portorico- und Jamaica-Gelbholz. Das Gelbholz soll ein lebhaft citronengelbes, häufig von rothen Adern durchzogenes Gefüge haben. Es wird entweder ge-

¹⁾ v. Cochenhausen in Muspratt's Chemie 3. Aufl. III, 259.

mahlen oder in Form von Spänen oder von Extract (Cubaextract) angewendet. Enthält die Kalkverbindung des an und für sich farblosen Morins und Moringersäure (Maclurin). Wegen des Gehaltes an letzterer wird es auch zum Schwarzfärben benutzt. Man muss das Gelbholz mit Dampf extrahiren und dem Färbebad etwas Gelatine¹⁾ zusetzen, weil beide Manipulationen einen günstigen Einfluss auf die Lebhaftigkeit und Schönheit der Farbe haben.

Unter dem Namen „Morin“ fabriciren J. Nowak Söhne und K. Benda in Smichow-Prag²⁾ ein Product, das durch Auskochen von geraspelttem Gelbholz mit Wasser und 2 Proc. Soda und Concentration der Lösung auf 1,041 spec. Gewicht erhalten wird.

Zur Werthbestimmung des Farbstoffes des Holzes oder des Extractes wird nach v. Cochenhausen³⁾ Wolle mit 10 Proc. Alaun $\frac{3}{4}$ Stunden lang angesotten und gewaschen; je 1 g Wolle wird mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Gelbholzextract oder der Abkochung einer entsprechenden Menge von Gelbholz in 1000 ccm Wasser bei 80—90° $\frac{3}{4}$ Stunden lang gefärbt. Um den Farbstoffgehalt im Vergleiche mit einem guten Extracte oder einem guten Holze annähernd in Zahlen auszudrücken, färbt man zehn Proben gebeiztes Wollengarn mit 1, 2, 3 . . . 8, 9 10 ccm einer in gleicher Weise dargestellten Lösung des Vergleichsmaterials.

Das Gelbholz findet in der Wollen- und Seidenfärberei (gleichzeitig mit anderen Farbhölzern) Anwendung zur Erzeugung von Mischfarben (Braun, Olive) und zum Nüanciren von Blauholzschwarz.

3. Wau. Die getrockneten Stengel und Blätter der wild wachsenden, aber auch cultivirten geruchlosen Färberreseda. Sie enthalten den Farbstoff Luteolin. Je rascher der Wau getrocknet wurde, desto ausgiebiger ist sein Färbevermögen. Er liefert sehr schöne und echte Farben, besonders in Verbindung mit Alaun auf Wolle und Seide, ist aber trotzdem durch das viel ausgiebigere Quercitron zurückgedrängt. Seine Hauptanwendung ist zur Herstellung von Schüttelgelb (No. 6), auch erzeugt man durch Zusatz von Indigcarmin und Schwefelsäure zur Waufflotte auf Seide das bekannte Waugrün. Man unterscheidet französischen, deutschen und (geringwerthigen) englischen Wau.

4. Gelbbeeren (Kreuzbeeren). Die unreifen, noch grün gesammelten Früchte einiger Rhamnusarten, welche getrocknet von grünelber Farbe

¹⁾ Dieselbe — etwa 5 Proc. des angewandten Gelbholzes — scheidet die Moringelsäure aus, welche bei zu langem Kochen in der Flotte trübe und bräunliche Farben verursacht. Aus ganz ähnlichem Grunde reinigt man die Quercitronfarbflotte mit Leim oder Alaun.

²⁾ D. R. P. 2552; Ber. **11**, 1951.

³⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 262.

sind. Am werthvollsten sind die persischen Kreuzbeeren. Die Beeren dürfen weder gleich nach dem Einsammeln, noch länger als nach einem Jahre verwendet werden, weil in beiden Fällen der Farbstoff wenig ausgiebig ist. Die wässerige Abkochung der Gelbbeeren hat eine grünlich braune Farbe, welche durch Alkalien sich in Orange verwandelt. Sie liefert ein schönes und auch ziemlich widerstandsfähiges Gelb, welches in der Papierfabrikation, namentlich aber zur Herstellung des Schüttelgelb (No. 6) Verwendung findet. Gelbbeerenextract wird vielfach im Kattundruck zur Herstellung des Applicationsgelb, Dampforange, Grün und Olive gebraucht.

Schwarze Gelbbeeren nimmt man nicht gern, weil diese Färbung beweist, dass die Beeren feucht lagerten oder in schon reifem Zustande gesammelt wurden. Man bestimmt den Werth der Gelbbeeren durch Probefärben auf die bei Gelbholz angegebene Weise.

5. Orlean. Ein gegenwärtig fast nur noch zum Färben der Butter und von Firnissen verwendeter, aus der Frucht von *Bixa Orellana* gewonnener Farbstoff¹⁾. Er findet sich im Handel in Form eines knetbaren, aussen bräunlichrothen, innen rothen Teiges von nicht angenehmem Geruch, welcher viele Verunreinigungen, wie Blätter, Stärke, Holzstückchen, Gummi, Ziegelmehl, Colcothar, Bolus enthalten kann.

Alle Prüfungen von Orlean müssen wegen seines sehr variirenden Wassergehaltes mit bei 100^o getrockneten Proben vorgenommen werden. Zur Aschenbestimmung äschert man 5 g getrockneten Orlean ein. Gute Orleansorten enthalten 8—13 Proc. Asche. Ein Aschengehalt über 15 Proc. weist entschieden auf Verfälschung mit Mineralstoffen, die übrigens auch schon beim Zerreiben des Orleans mit Wasser leicht zu erkennen sind.

Die vergleichenden Färbeversuche mit Orlean führt man wie folgt zweckmässig aus²⁾. Man nimmt zu einem Bad

	für Baumwolle	für Seide
bei 100 ^o getrockneten u. gepulverten Orlean	5 g	0,5 g
Weinstein	10 „	1,0 „
destillirtes Wasser	200 „	200 „

erhitzt bis zum Kochen und taucht hierauf in die Bäder einen Strahn, enthaltend 12 g Baumwolle und 2 g weisser Seide. Man kocht 15 Minuten lang, entfernt vom Feuer und zieht nach einer Stunde die Strähne aus

¹⁾ Nach v. Cochenhausen (*Muspratt's Chemie*, 3. Aufl. III, 272) findet Orleans ausser einer geringen Verwendung in der Seidenfärberei auch noch in der Baumwollfärberei zur Herstellung des sogenannten „Orleanschamois“ und zum Grundiren von Ponceau (ähnlich der Curcuma) Anwendung.

²⁾ Mierzinski, „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 344.

den Bädern heraus, wringt sie aus, wäscht in einer grossen Menge Wasser und lässt im Schatten trocknen. Man vergleicht die Tiefe der Nüance der einzelnen Proben. Jene Orleansorte ist die bessere, welche dem als Typus angenommenen Orlean am nächsten steht.

Im Orlean finden sich zwei Farbstoffe: das Bixin und das Orellin. Das erstere wird durch concentrirte Schwefelsäure tiefblau gefärbt, ohne Beimischung von Grün und Braun. Unreiner oder verdorbener Orlean dagegen giebt eine grünliche oder schwärzliche Färbung.

6. Schüttelgelb. Ist mit Wau oder Gelbbeeren gefärbte Kreide oder thonhaltige Erde, welche im Handel gewöhnlich in kugelförmigen Stücken vorkommt. Man kann statt der Erde auch Bleiweiss, Zinkweiss, Wismuthweiss etc. als Grundlage des Schüttelgelb wählen.

III. Grüne Farben.

Wir haben es hier mit Mineralfarben zu thun.

1. Kupferfarben. a) Schweinfurter Grün (Neuwieder-, Wiener-, Mitis-, Kirchberger-, Kaiser-, Papageigrün etc.). Eine Doppelverbindung von neutralem essigsäurem Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer von der Formel $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. Annähernd gleiche Theile arsenige Säure und neutralen Grünspans werden jeder für sich in Wasser gelöst und die siedend heissen concentrirten Lösungen in einen Fällungsbottich fliessen gelassen. Der sich bildende anfänglich olivengrüne Niederschlag wird nach einigen Stunden intensiv grün oder man mischt siedende Lösungen von Kupfervitriol und arsenigsaurem Natron, setzt etwas Essigsäure zu und lässt dann stehen.

Der Glanz und das Feuer der Farbe wird um so grösser, je grössere Krystalle gebildet werden. Je reicher der Grünspan an Essigsäure ist, ein desto schöneres Grün erhält man. Der deutsche Grünspan, welcher in Kugeln vorkommt, steht nach Mierzinski¹⁾ dem französischen in Säcken nach, und unter den letzteren ist die grüne Sorte von Grenoble der blauen von Montpellier vorzuziehen, nicht nur wegen des grösseren Gehaltes an Essigsäure, sondern auch wegen der Reinheit und Abwesenheit von Traubenkernen.

Das Schweinfurter Grün wird häufig noch mit Gyps, Schwerspath, schwefelsaurem Blei, Chromgelb etc. getönt und führen derartige Mischungen dann jene Namen, wie Neuwiedergrün, Kaisergrün etc. etc. Reines Schweinfurter Grün löst sich vollständig in Aetzammoniak und

¹⁾ Die Erd-, Mineral- und Lackfarben 1881, 282.

Säuren. Beim Erhitzen in einer Probirrhöhre entwickelt es den Kakodylgeruch. Je heller die Farbe des Schweinfurter Grüns, desto mehr Arsen enthält es.

Mineralische Beimengungen werden wie folgt nachgewiesen. Aufbrausen beim Lösen in Säure weist auf kohlenensaures Kupferoxyd hin. Ein hierbei verbleibender unlöslicher Rückstand kann Thon, Schwerspath und Gyps enthalten. Wird die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so kann ein entstehender Niederschlag Thonerde, Kalk und Magnesia enthalten. Zum Nachweis von Chromgelb¹⁾ löst man in Salzsäure (wobei oft schon ein weisser, durch viel Wasser verschwindender Niederschlag erfolgt), verdünnt mit Wasser, setzt Schwefelsäure zu, filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, kocht das Filtrat unter Zusatz von Weingeist und versetzt alsdann mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Chromoxydhydrat gefällt wird.

Zur *Bestimmung des Kupfergehaltes* löst man das Schweinfurter Grün in Salzsäure, versetzt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, filtrirt vom etwa gebildeten Niederschlag (Thonerde, Kalk, Magnesia) ab und fällt im kochenden Filtrat das Kupferoxyd mit Natronlauge.

Beachtung verdient auch die mikroskopische Prüfung des Grüns. Zur Untersuchung verwendet man das Grün am besten, indem man es mit einem Tropfen Glycerin auf dem Objectträger, ohne zu reiben, mischt und ein Deckglas auflegt (Vergrößerung bei dunkleren Grünen etwa 200, bei helleren 400—500). Sehr leicht lassen sich durch mikroskopische Prüfung Schwerspath und Leichtspath (natürlich vorkommender, gemahlener Gyps) erkennen. Das Vorkommen von Arsenik-Octaëdern (Fig. 7) zeigt an, dass man es mit einem (nach der Grünspan-Methode bereiteten) Grünspan-Grün zu thun hat (vgl. Z. angew. Ch. 1888, 47).

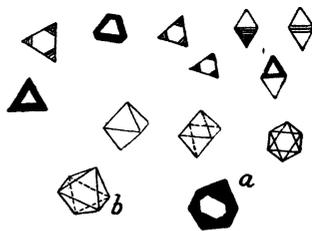


Fig. 7.

b) Casselmann's Grün. Nach dem Schweinfurter Grün entschieden die schönste aller Kupferfarben. Eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol wird mit einer siedenden Lösung von essigsäurem Alkali vermischt. Der Niederschlag ist ein basisches Kupferoxydsalz von der Formel $\text{Cu SO}_4 \cdot 3 \text{ Cu (OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2 \text{ O}$ und giebt getrocknet und gerieben eine hellgrüne Farbe von ausserordentlichem Feuer.

c) Braunschweiger Grün. Basisch kohlensaures Kupferoxyd, $\text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu (OH)}_2$. Kupfervitriol oder (durch Zersetzen von diesem mit Kochsalz erhaltenes) Kupferchlorid wird mit kohlensaurem Alkali gefällt,

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen 1879, 319.

der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Erhöhung des Farbtones mit grösseren Mengen von Wasser behandelt und mit Permanentweiss, Schwerspath, Zinkweiss, Gyps, Schweinfurter Grün getöut.

d) Scheele's Grün (Mineralgrün), eine grasgrüne selten mehr angewendete Verbindung von arsensaurem Kupfer mit Kupferhydroxyd, von der Formel $\text{Cu}_2 \text{As}_2 \text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$.

2. Kobaltgrün (Rinman'sches Grün, Zinkgrün, Sächsisch Grün). Die dem Kobaltultramarin (S. 158) entsprechende grüne Verbindung, in welcher die Thonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Ein Gemenge von Zinkvitriol- und Kobaltoxydul-Lösung wird mit Soda gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag geglüht. Oder man mischt Chloroseokobaltiak ($\text{CO}_2 \text{Cl}_6 + 10 \text{NH}_3$) mit Zinkweiss und erhitzt das Gemisch bei schwacher Rothglut, so lange noch Chlorzinkdämpfe entweichen. Mittlere procentige Zusammensetzung 88 Th. Zinkoxyd und 12 Th. Kobaltoxydul.

3. Chromfarben. a) Mischungen von Chromgelb mit blauen Farben. Von letzteren wird am häufigsten Berliner Blau, aber auch Ultramarin und Kupferfarben angewendet. Man übergiesst mit kalter Salzsäure. Bleibt das Chromgrün unverändert, so enthält es Berliner Blau; wird es schwarz, so besteht die blaue Farbe aus Ultramarin; scheidet sich gelbes Bleichromat über der grün gefärbten Lösung ab, so weist dies auf eine blaue Kupferfarbe hin. Das aus Chromgelb und Berliner Blau erhaltene Chromgrün färbt sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in der Kälte schon gelb oder roth und beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol blau.

b) Guignet's Grün. $\text{Cr}_2 \text{O}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$. Kann dargestellt werden, indem man ein Gemenge von Kaliumbichromat und krystallisirter Borsäure vorsichtig bei Rothglühhitze calcinirt. Das gebildete grüne borsaure Chromoxyd-Kali zersetzt sich mit Wasser unter gleichzeitiger Aenderung der Farbennüance und beträchtlicher Auflockerung in sich lösende Borsäure und borsaures Kali, während Chromoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Dasselbe hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, in kochender Salzsäure so gut wie unlöslich zu sein.

c) Chromhydrat (Smaragd-, Mittler-, Schnitzer-, Pannetier's-, Arnaudon's-, Mathieu-Plessy's-Grün) von der Formel $2 \text{Cr}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ (oft in Verbindung mit Borsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure). Kommt neuerdings als Ersatz des Schweinfurter Grüns in den Handel.

Auch d) das wasserfreie Chromoxyd wird vielfach (in der Buntglasfabrikation, Porzellan- und Glasmalerei und gleich dem Kobaltultramarin als auf photographischem Wege nicht reproducirbare Druckfarbe für Banknoten) angewendet.

IV. Rothe Farben.

A. Mineralfarben.

1. Eisenfarben. a) Caput mortuum (Colcothar, Englischroth, Polir-roth). Als Nebenproduct bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure gewonnen, aber auch direct dargestellt durch Calciniren von Eisensulfat oder aus dem Alaunschlamm. Das bei der rauchenden Schwefelsäurefabrikation gewonnene Caput mortuum wird, nachdem es aus dem Thonretorten gezogen, mit wechselnden Mengen Kochsalz bei verschiedenen Temperaturen geglüht, wodurch die Nüancen gelb, braun, violett etc. erhalten werden. Indem man diese Nüancen wieder mit neuem Caput mortuum vermischt, erhält man die zahlreichen (weit über 20) Farbenüancen, in welchen das Caput mortuum im Handel sich findet.

Es ist eine sehr billige, dauerhafte Farbe von enormer Deckkraft. Ihr Uebelstand ist der Gehalt an freier Schwefelsäure.

b) Eisenmennige. Ein Gemisch aus 75 Th. gepulvertem Blutstein (Varietät des Rotheisensteins) und 25 Th. geschlämmtem rothen Bolus (eisenoxydhaltigem Thon). Diese neuere Farbe wird vielfach, namentlich als erster Anstrich auf Eisen, Holz und Töpferwaaren angewendet. Sie hat vor Colcothar den Vorzug, keine freie Säure zu enthalten und das damit bestrichene Eisen völlig vor Rost zu schützen. Vor Mennige hat sie den Vorzug, halb so billig und nicht giftig zu sein. Die Eisenmennige kommt bis jetzt frei von Verfälschungen im Handel vor.

2. Mennige. Dargestellt durch Erhitzen von Bleiglätte in einem Flammenofen bei Luftzutritt oder durch Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Natronsalpeter und Soda und Auslaugen der Masse mit Wasser, wobei Mennige zurückbleibt, während schwefelsaures und salpêtresaures Natron gelöst werden. Die sogen. Orange-Mennige, welche lockerer als die gewöhnliche Mennige ist und eine weit lebhaftere Farbe hat, wird durch Rösten von reinem Bleiweiss bei oxydirender Flamme und einer kaum zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur dargestellt.

a) *Prüfung der Bleiglätte*¹⁾. Dieselbe ist unreines Bleioxyd, während das Massicot reines Bleioxyd sein soll. Beide Producte sollen sich ganz in Salpetersäure auflösen, aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure Alles ausfällen, so dass beim Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. S. 321.

bleiben soll. Zum Nachweis von Kalksalzen löst man in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Ueberschusses, verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet in dieselbe Schwefelwasserstoffgas ein, bis dieselbe stark darnach riecht. Nach dem Filtriren darf durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag entstehen. Entweichende Kohlensäure beim Uebergiessen mit Säure weist auf kohlen-sauren Kalk oder kohlen-saures Bleioxyd hin. Letzteres ist vorhanden, falls im vorhergehenden Versuche kein Kalk gefunden wurde. Die Kohlensäure bestimmt man in einem Kohlensäureapparat (am besten wohl in dem Bunsen'schen). Erdige Theile, Ziegelmehl, Röthel, rother Ocker sind entweder unlöslich in Salpetersäure oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure; das Nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Theil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten. Kupfer weist man durch Digestion einer kleinen Probe mit Aetzammoniak nach, dies wird bei nur einigermaassen beträchtlichem Kupfergehalt bläulich. Glätte und Mennige, welche für die Glasfabrikation verwendet werden, müssen durchaus frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sein (siehe den genauen Nachweis derselben im Abschnitte „Glas“).

Nach Salzer¹⁾ kommt zuweilen salpetrige Säure und Gyps in der Bleiglätte vor.

b) *Prüfung der Mennige.* Dieselbe ist zwar reiner als Bleiglätte, kann aber doch alle bei dieser angeführten Verunreinigungen haben, auf welche genau wie bei Bleiglätte geprüft wird.

Die Mennige ist ein scharlachrothes, beim Erhitzen violett und schwarz werdendes Pulver, löslich in Eisessig und unter Kohlensäure-Entwicklung in einem Gemisch von Salpetersäure mit Oxalsäure oder Zuckerlösung, wobei Verfälschungen, wie Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w. zurückbleiben, sowie ferner nach Opificius²⁾ leicht löslich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und etwas metallischem Kupfer. Salpetersäure, wässrige Essigsäure bilden Bleisalze unter Abscheidung von Superoxyd. Wenig concentrirte Salzsäure wirkt ebenso; concentrirte überschüssige Salzsäure liefert Bleichlorid und Chlor. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Bleisulfat. Natronlauge ist ohne Einwirkung.

Nach Frühling³⁾ soll der beim Behandeln der Mennige mit verdünnter Salpetersäure und einer Lösung von Zucker verbleibende unlös-

¹⁾ Pharm. Centr. **29**, 645; Z. anal. Ch. **1889**, 734.

²⁾ Chem. Z. **1888**, 477.

³⁾ Z. angew. Ch. **1889**, 68.

liche Rückstand nicht mehr als 1 Proc. betragen, wenn die Mennige für pharmaceutische Zwecke (Pflaster) verwendet werden soll; er kann dagegen unbedenklich bis 10 Proc. steigen, wenn es sich um eine Verwendung der Mennige zur Herstellung von Oelfarben, Metallanstrichen, Dichtungen für Dampfrohren u. dgl. handelt. Ein noch wesentlich höherer unlöslicher Rückstand beeinträchtigt aber die Bindefähigkeit der Mennige und ihre Deckkraft als Farbe.

Maassanalytisch bestimmt man den Werth der Mennige (Gehalt an Superoxyd) nach A. Lux. Die Mennige wird in einer Porzellanschale mit nicht zu wenig verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis das Bleioxyd gelöst ist. Hierauf setzt man 50 ccm einer $\frac{1}{5}$ -Normaloxalsäure hinzu und titrirt in der siedenden Flüssigkeit den Ueberschuss von Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurück. In derselben Flüssigkeit kann man den Gesamtbleigehalt durch Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von essigsaurem Ammoniak und Titiren mit Chromatlösung bestimmen, oder man löst die geglühte Mennige in Salpetersäure und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol.

Glüht man Mennige im bedeckten Tiegel, so verlieren gute Sorten 2,4—2,6 Proc. Sauerstoff, schlechtere weniger bis herab zu 1,3 Proc. Eine Werthbestimmung der Mennige kann auch mittelst der Bunsen'schen Chlormethode erfolgen, indem man etwa $\frac{1}{2}$ g mit Salzsäure destillirt und das ausgeschiedene Jod titrimetrisch ermittelt (siehe aber die Bemerkung im Folgenden).

Eine sehr einfache, elegante und genaue Methode zur Bestimmung des rothen Bleioxydes Pb_3O_4 in der Mennige ist diejenige von Topf¹⁾, welche wieder eine Modification des Verfahrens von Diehl²⁾ ist. Etwa 5 g Substanz werden mit ca. 12 g Jodkalium, Essigsäure³⁾ und ca. 100—120 g essigsaurem Natron⁴⁾ versetzt, die (ohne Mitwirkung von Wärme rasch erhaltene) Lösung auf 250 oder 500 ccm gebracht und mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod zurücktitrirt. Es ist ein besonderer Vortheil dieser Methode, dass ein Gehalt an Salpetersäure, bezw. salpetersauren Salzen, wie er namentlich bei aus Mennige dargestelltem Bleisuperoxyd vorkommen kann, ohne Einfluss ist, während die Bunsen'sche Methode der Destillation (s. o.) Differenzen von 2—5 Proc. Bleisuperoxyd in diesem Falle geben kann.

¹⁾ Z. anal. Ch. 1887, 296.

²⁾ Dingl. 246, 196.

³⁾ Es darf nicht stärkere als 50 proc. Essigsäure verwendet werden.

⁴⁾ Dasselbe löst das gebildete Jodmetall, hier Jodblei, auf. Wegen der bedeutenden Abkühlung der Flüssigkeit beim Lösen dieser reichlichen Menge von essigsaurem Natron taucht man den Kolben einige Male in warmes Wasser.

3. Zinnober. Diese schönste hochrothe Mineralfarbe kommt im Handel entweder in ganzen, selten verunreinigten Stücken oder als pulverförmige Masse vor. Er wird entweder durch Sublimation oder (weit häufiger) auf nassem Wege erhalten. Am Lichte wird der Zinnober mit der Zeit dunkel, zuletzt schwarz; es ist nicht gewiss, ob diese Umänderung einem Uebergang der krystallinischen Modification in die amorphe oder einer Zersetzung des Sulfids in Sulfür und Schwefel zuzuschreiben ist. Bei manchen Sorten Zinnober tritt diese Farbenänderung schon nach Wochen, bei anderen erst nach Jahren ein. Die Grösse der Krystalle bedingt die verschiedenen Nüancen in der Farbe. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober (Vermillon) besitzt mehr Feuer in der Farbe als der sublimirte, welchem wieder mehr chemische Beständigkeit zukommt.

Der Zinnober ist löslich in Königswasser und besonders leicht in Bromsalzsäure. Beim Erhitzen geht seine Farbe der Reihe nach in's Bläuliche, Braune und Schwarze über, worauf er mit blauer Flamme verbrennt und sich gänzlich verflüchtigt. Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, Chromroth bleiben hierbei zurück, während Drachenblut (S. 207) sich durch brenzlichen Geruch und dadurch zu erkennen giebt, dass der Zinnober mit Weingeist erwärmt eine rothe Lösung giebt. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober kann metallisches Quecksilber oder (in Folge der vorgenommenen Entfernung desselben mit verdünnter Salpetersäure) salpetersaures Quecksilber enthalten. Der Gehalt an ersterem begünstigt die oben erwähnte missliche Farbenänderung am Lichte. Zur Erkennung desselben erwärmt man eine Probe mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Eine beim Uebergiessen mit kalter Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung eintretende dunklere Färbung weist salpetersaures Quecksilberoxyd nach. Freier Schwefel hinterlässt einen schwarzen Fleck, wenn man eine Probe auf Messingblech befeuchtet. Zum Nachweis von Schwefelarsen kocht man mit Natronlauge, säuert schwach mit Salpetersäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. (Gelber in Schwefelammonium löslicher Niederschlag.) Salmiak erkennt man, indem man mit warmem Wasser den Zinnober behandelt und die wässrige Lösung in bekannter Weise auf Ammoniaksalz prüft.

4. Antimonzinner (Antimonoxysulfurat, $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{O}_3$) wird durch Einwirkung von Natrium- oder Calciumthiosulfat auf Antimonchlorür und Wasser bei Siedehitze dargestellt. Carminrothes, zartes, licht- und luftbeständiges Pulver von sammetähnlicher, Beschaffenheit, welches als Oelfarbe vielleicht das reinste Roth (ohne Nüancen in Orange, Rosa oder Carmoisin, dagegen mit schwachem Stich in's Bräunliche) liefert. Kaustische Alkalien und Kalk zerstören die Farbe, auch als Wasserfarbe zeigt sie nur wenig Glanz.

B. Organische Farben.

1. Cochenille. Farbstoff von auf Kaktusblättern lebenden, meist in Plantagen gezüchteten und sich äusserst rasch vermehrenden Schildläusen. Die in Plantagen gezüchtete Cochenille (Mesteca) ist weit besser als die Wald- oder Feld-Cochenille (Silvestre). Auch die Art der Behandlung der eingesammelten Insecten ist von grösstem Einfluss auf die Qualität. Die beste Qualität erhält man, wenn man die gesammelten Insecten den directen Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch sie bald getödtet werden und den geschätzten silbergrauen Glanz erhalten (Mesteca jaspeada). Die dunkelbraune oder schwarzbraune Cochenille (Mesteca negra) wird durch Darren in Oefen auf heissen Platten oder in irdenen Pfannen gewonnen. Tödtet man die eingesammelten Insecten durch rasches Eintauchen in heisses Wasser und lässt sie hierauf langsam trocknen, so erhält man die schlechteste (braunrothe) Qualität (Mesteca renegrida). Auch die Zeit der Einsammlung beeinflusst sehr die Qualität. Die erste Brut, wo blos trächliche Weibchen genommen werden, ist am besten; bei der zweiten Einsammlung nimmt man auch junge Insecten und bei der dritten, welche wegen der bevorstehenden Regenzeit meist zeitig und eilig geschehen muss, gelangen neben vielen sehr jungen Insecten viele Unreinigkeiten in die Ernte. Die Cochenille wird in Mexiko, Süd-Amerika, Algier, auf den Canarischen Inseln und Java gezüchtet. Im Handel finden sich vier Hauptsorten: Vera-Cruze-, Hondouras-, Canarische und Java-Cochenille.

Eine gute Cochenille besteht nach Mierzinski¹⁾ aus 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ mm langen, länglich halbrunden, schwärzlichen oder bläulich dunkelrothen, ein silbergraues Ansehen besitzenden, leicht zerreiblichen, bitter und schwach zusammenziehend schmeckenden Insecten, welche auf der flach gewölbten Rückseite parallel laufende Querstreifen zeigen, auf der Bauchseite flach oder concav sind, und gepulvert ein schön dunkelrothes Pulver geben. Zwölf bis fünfzehn Stunden im Wasser gelegen, schwellen sie auf und lassen sich dann mittelst Loupe der Saugrüssel, sowie die an der Bauchseite sitzenden Füsse erkennen. Das Wasser nimmt gleichzeitig eine intensiv carmoisinrothe Farbe an. Nachgemachte Cochenille zerfällt bei dieser Operation zu einem Brei und es kommt der Klebstoff, womit die künstliche Masse verbunden wurde, zum Vorschein.

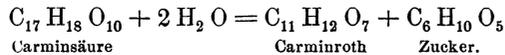
Ueber Carminsäure, den Farbstoff der Cochenille, haben namentlich Warren de la Rue²⁾, Hlasiwetz und Grabowski³⁾, Liebermann⁴⁾ v. Kostanecki⁵⁾ und Will⁶⁾ und Leymann gearbeitet.

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“ 1881, 151.

²⁾ Ann. 64, 1; ³⁾ Ann. 141, 329; ⁴⁾ Ann. 163, 97; Ber. 4, 655.

⁵⁾ Ber. 18, 250; ⁶⁾ Ber. 18, 3180.

Mit verdünnter Säure gekocht, verwandelt sich die Carminsäure in Carminroth und Zucker.



Diese Zersetzung der Carminsäure in Carminroth dürfte vielleicht auch während des Färbens vor sich gehen.

Aus der Cochenille werden verschiedene Handelspräparate fabrikmässig hergestellt:

1. Die Kuchen-Cochenille, d. h. in Kuchenform gestampfte Cochenille, enthaltend etwa 80 Proc. des Farbstoffes der gewöhnlichen Cochenille.

2. Carminlack (Florentiner, Pariser, Wiener Lack). Eine alkalische Cochenilleabkochung wird mit Alaun oder mit Alaun und Zinnsalz gefällt. Die Carminlacke werden als Wasser- und Oelfarben im Tapetendruck und in der Steindruckerei verwendet.

3. Carmin. Der aus fein gemahlener Cochenille (mit oder ohne Zusatz von Soda) erhaltene wässrige Auszug wird durch eine schwache Säure oder ein saures Salz gefällt. Details der verschiedenen Verfahren sind Fabrikationsgeheimniss. v. Cochenhausen¹⁾ giebt das Princip verschiedener Verfahren an, wovon wir folgendes hier mittheilen. Man lässt 500 g fein zerriebene Cochenille mit dem 30fachen Gewichte destillirten Wassers $\frac{1}{4}$ Stunde lang kochen, fügt 30 g Weinstein hinzu, kocht noch zehn Minuten, setzt hierauf 15 g Alaun hinzu und lässt abermals zwei Minuten lang kochen. Die geklärte Flüssigkeit lässt man in flachen Glasgefässen stehen. Der ausgeschiedene Carmin wird mit Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Wahrscheinlich ist der Carmin keine gewöhnliche Verbindung eines Farbstoffes mit Thonerde, sondern ein Thonderdekalkalbuminat des Carminfarbstoffes.

4. Cochenille ammoniacale. Auf 1 Th. gemahlene Cochenille werden 3 Th. Ammoniak vier Wochen lang bei vollkommenem Luftabschluss einwirken gelassen, hierauf fügt man 0,4 Th. frisch gefälltes Thonerdehydrat hinzu und verdampft in einem kupfernen Kessel bis zum Verschwinden von Ammoniakgeruch. Sie wird in Täfelchen und Teigform verkauft.

Die Cochenille ist wegen ihres hohen Preises sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt, namentlich mit Bleistückchen, Bleifeilspänen, Sand u. dgl. Man zerreibt etwa $\frac{1}{2}$ g Cochenille in einem Porzellanmörser und schlämmt mit Wasser, wobei die genannten Verunreinigungen leicht entdeckt werden. Oft wird auch der Farbstoff der (nicht zerkleinerten)

¹⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 247.

Cochenille extrahirt, letztere alsdann in eine Lösung von Rothholzextract gebracht und der künstlich wieder gefärbten Cochenille durch Schütteln mit Talk oder Bleiweiss das Ansehen der natürlichen, guten (silbergrauen) Cochenille gegeben. Letztere Procedur nimmt man in derselben Absicht auch häufig mit der schlechtesten Qualität (*Mesteca renegrída*) (siehe oben) vor. Wird derartige Cochenille zwischen den Händen gerieben, so fällt ein weisses Pulver ab und Schwefelwasserstoff bewirkt eine Schwärzung, falls Bleiweiss angewendet worden. Kalkwasser wird die Farbe des wässerigen Extractes einer solchen Cochenille nicht verändern, während dieselbe bei echter Cochenille hierdurch in Violett übergeht. Auch Verfälschung mit gepulverter Orseille und Drachenblut (siehe unten) kommt vor. Ein abnormer Aschengehalt weist auf Verfälschung mit rothen Farbstofflacken hin.

Die *Werthbestimmung der Cochenille* kann erfolgen durch Colometrie, durch Probefärben oder endlich durch volumetrische Ermittlung des Farbstoffgehaltes.

a) Colorimetrie. Man erschöpft 1 g Cochenille mit 1 l kochendem Wasser, setzt, falls die Lösung einen Stich in's Orangefarbene zeigt, einige Tropfen Alkali zu und prüft in dem Colorimeter von Houton-Labillardière, von Salleron, von Collardeau oder von Müller¹⁾ oder man wendet am einfachsten zwei neben einander stehende Büretten von gleichen Dimensionen an, von welchen die eine die Normalflüssigkeit, die andere die Versuchsflüssigkeit enthält und verdünnt die stärker gefärbte, bis die Farbenintensität beider gleich ist.

b) Probefärben. Man kocht nach v. Cochenhausen²⁾ 1 g gepulverte Cochenille mehrmals mit Wasser aus und verdünnt die vereinigten Lösungen mit Wasser auf 1 l. Für je 1 g des zum Färben verwendeten Wollengarnes verwendet man 100 ccm dieser Lösung, verdünnt dieselbe mit Wasser und setzt 3 Proc. Oxalsäure und 1,5 Proc. Zinnsalz (Procent des Wollengewichtes) hinzu. In dem so hergestellten Farbbade erwärmt man das vorher gut angefeuchtete Garn nach und nach innerhalb einer halben Stunde bis zum Kochen und setzt das Kochen noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang fort. Man kann auch die Wolle vorher mit Zinnsalz und Oxalsäure ansieden, hierauf waschen und in einem neuen Bade mit der gleichen Menge der Cochenilleabkochung ausfärben. Wenn man die zu untersuchende Cochenille mit einer mustergültigen Waare vergleichen will, so stellt man sich von 1 g der letzteren in der angegebenen Weise eine Abkochung her und färbt in 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ccm

¹⁾ Sämmtliche genannten Colorimeter sind beschrieben in Bolley-Stahlschmidt's Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., S. 503—506.

²⁾ Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 251.

derselben unter Zusatz von Oxalsäure und Zinnsalz je 1 g Wolle. Mit Hilfe der so hergestellten Scala kann der Werth einer Cochenille im Vergleich zu einer Musterwaare in Zahlen ausgedrückt werden.

c) Volumetrische Werthbestimmungen. Als beste derselben ist die von Löwenthal¹⁾ zu bezeichnen. 2 g ganze Cochenille wird zunächst mit 1½ l destillirtem Wasser eine Stunde gekocht, der Extract durch ein gewöhnliches Theesieb gegossen und die im Siebe zurückgebliebene Cochenille noch einmal mit 1 l destillirtem Wasser ¾ Stunden gekocht. Man bringt nach dem Erkalten auf 2 l, entnimmt 100 ccm, verdünnt dieselben auf 1 l, setzt ein bestimmtes Volumen Indigocarminlösung hinzu und titirt mit Chamäleonlösung. In gleicher Weise wird eine gute Vergleichscochenille behandelt und titirt. Hat man beispielsweise für letztere + Indigolösung 25,6 ccm Chamäleon, für die zu prüfende Cochenille + Indigolösung 21,0 ccm Chamäleon, für das angewendete Volumen Indigolösung aber 11,2 ccm Chamäleon gebraucht, so verhalten sich die Farbstoffwerthe bei den Cochenillesorten wie 25,6—11,2 zu 21,0—11,2 oder wie 14,2 zu 9,8 oder wie 100 zu 68,05.

Oder man benutzt nach Penny²⁾ eine titirte Lösung von rothem Blutlaugensalz zur Werthbestimmung. 1 g feingepulverte Cochenille wird mit 50 g verdünnter Kalilauge gekocht und nach Zusatz von noch 25 ccm Wasser lässt man tropfenweise eine Lösung von 5 g Ferridcyankalium in 1 l Wasser hinzufliessen, bis die Lösung statt der purpurrothen Farbe eine gelbbraune angenommen hat. Den Wirkungswerth des Ferridcyankaliums stellt man durch eine Lösung von 1 g mustergültiger Cochenille in verdünnter Kalilauge fest.

Ueber Cochenilletinctur siehe Bd. I unter Indicatoren.

2. Lac-Dye. Die durch die Stiche der Lackschildlaus veranlassten harzigen, durch den Farbstoff der Schildlaus gefärbten Ausschwitzungen der Zweige gewisser Feigenbäume Ostindiens bilden den sog. „Stocklack“, aus welchem man zunächst durch warmes Auspressen das Harz, sodann durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Sodalösung den Farbstoff gewinnt. Seine Lösung wird concentrirt, mit Alaun gefällt und der Niederschlag event. noch mit Thon, Gyps, Kreide u. dgl. gemischt.

Das beste Prüfungsmittel des Lac-Dye ist das Probefärben, welches wie bei Cochenille ausgeführt wird.

Lac-Dye in seinen besseren Sorten ähnelt sehr den schlechteren Sorten Persio. Zur Unterscheidung beider erwärmt man eine kleine Probe mit Spiritus. Persio giebt eine schön kirschrothe Lösung, während sich von

¹⁾ Z. anal. Ch. 1877, 179. Vergl. auch die Löwenthal'sche Methode der Gerbstoffbestimmung im Abschnitte „Gerbstoffe“ von Councler.

²⁾ J. pr. Ch. 71, 119.

Lac-Dye nur das Harz zu einer alkoholischen Schellackflüssigkeit ähnlichen Lösung löst. Von dem Farbstoff der Cochenille unterscheidet sich Lac-Dye hauptsächlich nur durch seine geringe Auflöslichkeit in Wasser, während die mit beiden erzeugten Lacke fast identisches Verhalten zeigen.

3. Rothholz. (Brasilienholz.) Findet sich in mehreren Varietäten (Brasilien-, St. Marthen-, Nicaragua-, Japan-, Lima-, Brasilien-, Californien-, Columba-Holz) in Brasilien, Centralamerika, auf Jamaica und den Antillen, Ostindien, Japan etc. und in Form von derben Stücken, gerspelt oder als Pulver oder endlich als flüssiger oder fester Extract (wozu namentlich Lima- und St. Marthenholz verwendet wird) im Handel. Das schmutzig rothbraune bis blauschwarze Holz ist geruchlos, schmeckt süßlich und färbt beim Kauen den Speichel roth. Gemahlenes Rothholz ertheilt — zum Unterschied von Blauholz — kaltem Wasser nach etwa einer Viertelstunde eine lebhaftere Färbung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind schön, aber keineswegs dauerhaft. Rothholzpulver, ein Jahr lang dem Licht ausgesetzt, enthält keinen Farbstoff mehr. Dagegen wird eine im Dunkeln und Kühlen aufbewahrte Rothholzabkochung (unter Gährung, Desoxydation einiger hinderlicher Stoffe und Abscheidung von Gerbstoff) mit der Zeit viel besser. Gut ist es auch, während der Abkochung etwas abgerahmte Milch zuzusetzen. Vorherige Gährung des feuchten Farbhholzpulvers (auf 100 kg Wasser etwa $\frac{1}{2}$ kg Gelatine gelöst und mit der Lösung das Rothholz einige Tage befeuchtet) bewirkt eine leichtere und bessere Extraction des Farbstoffes.

Der farbstoffbildende Körper des Rothholzes ist das (farblose) Brasilin, welches durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft in Brasileïn übergeht. Letzteres giebt beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Substitutions-Producte, welche viel stärker als das ursprüngliche Brasileïn oder als Rothholz färben und auch viel beständiger sind, indem sie Seife und auch einer verdünnten Lösung von Bleichpulver widerstehen. (Ganz ebenso stellt man aus dem aus Campecheholzextract abgeschiedenen Hämatoxylin Hämateïn und die entsprechenden Derivate dar.)

Das Brasilin fixirt sich auf der Faser nur in Form eines (meist Thonerde-) Lackes. Es findet fast nur noch zur Nüancirung anderer Farben auf Baumwolle und zur Herstellung von Holzbraun auf Wolle Anwendung. Die mit Rothholz erzeugten Farben sind sehr wenig beständig. Man kann bei der Werthprüfung von Rothholz oder seinem Extracte folgende Bestimmungen vornehmen:

1. Wasser- und Aschenbestimmung mit 5 g Extract, resp. 10 g Spänen.

2. Colometrische Prüfung (namentlich des Extractes). Man wendet das einfache Verfahren von Trimble¹⁾ an. Auf Grund der vorhergegangenen Wasserbestimmung des Extractes löst man von demselben so viel auf, dass 1 l der Lösung gerade 1 g trockenen Extract enthält. Andererseits löst man 2 g reines umkrystallisiertes Kupfersulfat zu 1 l. Man versetzt nun 1 ccm einer Extractlösung (von obiger Concentration und bereitet aus bestem käuflichen Extracte oder reinem Hämatoxylin) mit 10 ccm Wasser und 1 ccm der Kupfervitriollösung, erhitzt schnell zum Sieden und verdünnt die in einen graduirten Cylinder gegossene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 100 ccm. Der zu prüfende Extract wird genau in derselben Weise behandelt und seine gefärbte Lösung in einem gleichen graduirten Cylinder so lange mit Wasser verdünnt, bis beide Flüssigkeiten, von oben betrachtet, genau gleiche Färbung haben. Die Typenflüssigkeit muss wegen der raschen Veränderlichkeit der Färbung alle 10—15 Minuten erneuert werden.

3. Das Probefärben²⁾ nimmt man mit auf 1 l verdünnten Abkochungen von 5 g Extract oder 20 g Holz vor. Soll zur Probefärbung Wolle verwendet werden, so siedet man dieselbe mit 3 Proc. Kaliumbichromat, jedoch ohne Zusatz von Schwefelsäure an und färbt je 1 g Wolle mit 10 ccm der Farbstofflösung aus. Baumwolle wird vor dem Ausfärben in eine Lösung von essigsaurem Aluminium (5^o B.) gelegt, ausgedrückt und einige Zeit in feuchter, warmer Luft aufgehängt oder zuerst mit einer Lösung von 3 Proc. Gerbsäure und hierauf, ohne zu spülen, in Lösungen von essigsaurem Aluminium oder Zinnsalz oder einer Mischung beider (5^o B.) gelegt und alsdann gewaschen. Zum Ausfärben verwendet man 20 ccm der Farbstofflösung für je 1 g Baumwolle.

4. **Safflor.** Die getrockneten Blumenblätter der namentlich in Aegypten in guter Qualität wachsenden Färberdistel, welche einen in Wasser löslichen gelben und einen unlöslichen rothen Farbstoff (das Carthamin) enthalten. Zur Darstellung des letzteren zieht man eine grössere Menge Safflor so lange mit kaltem Wasser aus, bis dasselbe kaum mehr gelb gefärbt wird. Die stark abgepresste Masse wird einige Stunden mit einer 0,15 procentigen Lösung von Soda macerirt, wieder abgepresst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt, das Carthamin durch Essigsäure ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Das Carthamin findet sich im Handel unter dem Namen Safflorroth in fester Form, als Safflorextract oder Safflorcarmin in flüssiger Form.

1) Journ. Soc. of Dyers and Colorists. 1885, 92 durch Chem. Z. Rep.

2) v. Cochenhausen, Muspratt's Chemie, 3. Aufl. III, 211.

Die Güte des Safflors erkennt man an der feurig rothen Farbe. Mattfarbiger Safflor wurde spät geerntet oder schlecht getrocknet. Guter Safflor soll keine Stückchen von Holz, Blätter, Sand, schwarze Blüten enthalten.

Mit gepulvertem Talk gemengt wird das Carthamin als rothe Schminke angewendet. Sein Gebrauch in der Seidenfärberei ist durch Farben wie Safranin und Eosin sehr vermindert worden, zumal Carthamin nicht nur eine vergängliche, sondern auch eine sehr theure Farbe ist. Zusatz von etwas Orlean erhöht das Feuer der Farbe. Zu sehr dunkeln Nüancen setzt man $\frac{1}{3}$ Orseille.

5. Drachenblut wird gewonnen durch Auskochen des rothen harzigen Saftes mehrerer Calmusarten. Das beste kommt in kugelförmigen, dunkelbraunen Stücken vor, welche zerrieben ein schön hochrothes Pulver geben. Beim Erhitzen riecht es nach Benzoësäure, welche es in kleiner Menge enthält. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und Oelen mit rother, in Alkalien mit mehr violetter Farbe. Wird wegen seiner tief blutrothen Farbe häufig zu Firnissen u. dgl. verwendet.

V. Braune Farben.

1. Umbra (Umbraun, Kölnische Erde, Sicilianische Umbra, Kesselbraun). Eine sehr gute, aus stark eisenockerhaltiger, leicht abfärbender Braunkohle bestehende Farbe, welche ungebrannt oder gebrannt als Maler- und Anstrichfarbe Verwendung findet. Ungebrannt enthält sie bituminöse Stoffe.

2. Türkische Umbra. Eine aus verwitterten Eisenerzen entstandene, ockerähnliche, geschlämmt hellbräunliche, gebrannt rothbraune bis dunkelbraune Masse. Wird in den Eisensteingruben in Thüringen gefunden. Dient zum Färben des Schnupftabacks und Handschuhleders, auch als Malerfarbe, steht aber an Güte der eigentlichen Umbra nach.

3. Kasseler Braun. Ist eine gepulverte und geschlämte Braunkohle, welche als Oel- und Wasserfarbe angewendet wird, aber bei Weitem nicht die Deckkraft von Umbra hat.

VI. Schwarze Farben.

Wir haben hier nur den Graphit zu besprechen. Der amorphe Graphit wird als Farbe, der blätterige, welcher vermöge seiner Structur hoher Temperatur besser widersteht, zur Schmelztiagelfabrikation verwendet. Letzterer hat ein grösseres specifisches Gewicht als der amorphe. Dasselbe kann je nach der Varietät zwischen 2,1 und 2,5 betragen.

Der Graphit ist als Kohlenstoff gemischt mit eisenhaltigem Sand anzusehen. Seine Werthbestimmung geschieht nach H. Schwarz¹⁾ dadurch, dass man eine abgewogene Menge mit überschüssigem Bleioxyd in einem Schmelztiegel mischt, diesen gut bedeckt und zum Schmelzen des Bleioxydes erhitzt. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht des am Boden sich findenden Bleiregulus und rechnet auf 207 Th. Blei 6 Th. reinen Graphit (oder 34,5 Th. auf 1 Th. Kohlenstoff). Diese Methode ist sehr genau.

Nach Wittstein wird die Untersuchung des Graphits wie folgt ausgeführt. 1 g fein gepulverter Graphit wird bis zur schwachen Rothglut erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Die getrocknete Substanz wird alsdann mit 3 g eines Gemenges von gleichen Aequivalenten kohlensuren Natrons und kohlensuren Kalis innig verrieben und das Ganze in einen Tiegel geschüttet. Hierauf legt man auf die Oberfläche der Mischung 1 g Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei in's Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte hinuntergestossen werden muss. Nach halbstündigem Schmelzen lässt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei $\frac{1}{4}$ Stunde lang fast bis zum Kochen, filtrirt, wäscht gut aus und stellt die gesammte Flüssigkeit bei Seite. Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet, in ein Kölbchen gethan, die Filterasche hinzugefügt und etwa 3 g Salzsäure von 1,18 spec. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten bemerkt man eine schwache Gelatinirung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Alkalisilicat. Fügt man noch ein wenig mehr Salzsäure hinzu, so verschwindet die Gallerte wieder und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und hat jetzt den reinen Kohlenstoff im Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird. Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, verdampft zur Trockene und bestimmt Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd in bekannter Weise.

VII. Weisse Farben.

1. Bleiweiss. In reinem Zustande blendend weiss, geruch- und geschmacklos, von der Zusammensetzung $2 \text{Pb CO}_3 + \text{Pb (OH)}_2$. Käufliches Bleiweiss enthält im Durchschnitte 1— $2\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, $83\frac{1}{2}$ —87 Proc.

¹⁾ Polyt. Centralbl. 1863, 1448.

Bleioxyd und 11—16 Proc. Kohlensäure. Es wird nach der holländischen, deutschen oder (meist) nach der französischen Methode dargestellt. Bei ersterer werden spiralförmig gewundene Bleibleche und Essig enthaltende Töpfe in Pferdedünger eingesetzt. Der Essig wird durch die Wärme des Düngers verdampft und bildet im Verein mit der aus letzterem entwickelten Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft bei der Einwirkung auf das Blei Bleiweiss. Dieses holländische Bleiweiss zeigt zuweilen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche durch eine dem Bleisuboxyd sehr nahe stehende Verbindung verursacht wird und eine Folge fehlerhafter Darstellung (Mangel an Kohlensäure, ungenügend lange Einwirkung der Essigsäure auf das Blei) ist. Die färbenden Suboxyde verschwinden übrigens beim Auswaschprocess. Nach dem deutschen (Kammer-) Verfahren hängt man in Kammern auf Latten dachförmig gebogene Bleiplatten auf und leitet Luft, Kohlensäure, Wasser- und Essig-Dämpfe ein. Bei dem französischen Verfahren wird Bleiglätte in Essigsäure gelöst, das gebildete neutrale Bleiacetat durch Behandeln mit Bleiglätte in basisches verwandelt und aus letzterem durch Einleiten von Kohlensäure unter Regeneration von neutralem Acetat Bleiweiss ausgefällt, welches ausgewaschen, auf mit Leinwandsäcken belegten Horden abtropfen gelassen, gepresst und getrocknet wird. Bei allen diesen Operationen müssen zur Vermeidung von Bleivergiftungen die entsprechenden Schutzvorrichtungen durch Ventilation etc. getroffen sein.

Die Darstellung des neutralen Bleiacetats nach dem französischen Verfahren erfolgt durch Einleiten von Essigdämpfen in eine Batterie von Fässern, welche etwa je vier durchlöcherter, mit einer Schicht von Bleiglätte bedeckte Siebböden haben. Die Essigdämpfe treten von unten in die Fässer. Zur Erkennung der erreichten Neutralität benutzt man nach Pfund¹⁾ eine einprocentige Lösung von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Lösung von krystallisirtem Bleizucker, von durchaus beliebiger Concentration und Temperatur, mit etwa dem gleichen Raumtheile dieser Lösung, so bleibt das Gemisch vollkommen klar. Löst man aber in der Bleiflüssigkeit auch nur eine Spur von Bleiglätte oder versetzt man sie mit einem Tropfen Bleiessig, so entsteht auf Zusatz der Sublimatlösung sofort eine bedeutende weisse Trübung oder Fällung. Nimmt man den Versuch in der Art vor, dass man die Sublimatlösung zu einer kleinen Probe der Lauge allmählig etwa in Tropfen zusetzt, so tritt eine beim Umschütteln bleibende Trübung um so eher ein, je weiter die betreffende Lauge vom Neutralisationspunkte entfernt ist. Eine warme Lauge, die sich bei Zusatz des ersten Tropfens trübt, ist noch stark alkalisch, weniger, wenn dies etwa auf den sechsten Tropfen geschieht. Bleibt sie klar, wenn

¹⁾ Dingl. **216**, 336.

Böckmann. 3. Aufl.

man etwa $\frac{1}{2}$ Volumen der Lösung zugesetzt hat, so erleidet sie auch bei beliebigem weiteren Zusatz keine Trübung mehr, d. h. die Flüssigkeit enthält nur neutrales Acetat. Die Prüfung ist am zuverlässigsten, wenn man gleiche Raumtheile anwendet und die Sublimatlösung aus einer Bürette hinzufliessen lässt. Die Acetatlösung wird den Fässern mittelst eines etwas über dem Boden angebrachten Rothgusshähnchens entnommen und zu der Prüfung etwa 1 ccm in ein Probirglas direct filtrirt. Da bei dem französischen Verfahren gleichzeitig mit der Fällung des Bleiweisses durch Kohlensäure neutrales Acetat regenerirt wird, so hat man also ein nur einziges Mal nöthig, letzteres darzustellen.

Je reiner das Blei ist, desto leichter wird es nach R. Hasenclever¹⁾ von Säuren angegriffen. Man wird desshalb zur Bereitung von Bleiweiss möglichst ein reines, weiches Blei anwenden. Ein Blei, welches etwa 0,003 Proc. Zink, 0,003 Proc. Eisen, 0,005 Proc. Antimon, 0,0006—0,0008 Proc. Silber und Spuren von Kupfer enthält, ist als ein zur Bleiweissfabrikation geeignetes zu bezeichnen. Wismuth macht insofern eine Ausnahme, als es nicht nur nicht schädlich ist, sondern die Oxydation des Bleies begünstigt und ein ausgezeichnetes Product von grosser Weisse und Deckkraft liefert. Der Wismuthgehalt von amerikanischem Weichblei beträgt etwa 0,75 bis 1,00 Proc., der Silbergehalt ca. 0,0002 Proc. Lässt man bei dem holländischen Verfahren auf für die Bleiweissfabrikation zu hartes Blei die gewohnte Zeitdauer (d. h. in diesem Falle also zu kurz) die Essigdämpfe einwirken, so bilden sich die oben erwähnten rothen Suboxyde.

Schädlich für die Bleiweissfabrikation ist ein Gehalt des Bleies an Eisen und Kupfer. Zur colorimetrischen Schätzung derselben löst Neujean²⁾ 20 g Blei (bei sehr reinem 40 g, bei sehr unreinem 10 g) in verdünnter Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, decantirt oder filtrirt, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ab, versetzt die eine Hälfte derselben mit Rhodankalium, die andere mit überschüssigem Ammoniak und vergleicht die erhaltenen Färbungen mit in verschlossenen Röhren aufbewahrten „Normal-Färbungen“ von bekanntem Gehalte an Eisen und Kupfer.

Man mengt dem Bleiweiss verschiedene Stoffe bei, theils um seine Farbe zu nüanciren, theils um es billiger zu machen. „Venetianerweiss“ enthält gleiche Theile Bleiweiss und Schwerspath oder Blanc fixe. „Hamburgerweiss“ besteht aus 1 Th. Bleiweiss und 2 Th. Schwerspath und „Holländerweiss“ aus 1 Th. Bleiweiss und 3 Th. Schwerspath, „Kremserweiss“ ist mit Gummiwasser vermengtes und in Täfelchen ge-

¹⁾ Wagner's Jahresbericht 1872, 239.

²⁾ Chem. CBL. 1870, 642.

formtes Bleiweiss. Perlweiss ist mit etwas Berliner Blau oder Indigo oder vielleicht auch blauen Theerfarben versetzt.

Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweisses mit dem grösseren Gehalt an Hydroxyd zu- und mit dem wachsenden Gehalt an Bleicarbonat abnehme, so dass also eine Kohlensäurebestimmung im Bunsen'schen Kohlensäureapparate einer Werthschätzung des Bleiweisses gleichkommt. Weise fand in

Bleiweiss bester Qualität (sogenannter Blume)	11,16	Proc. Kohlensäure
- zweiter Qualität (noch sehr gut)	11,68	- -
- dritter Qualität, noch vollkommen brauchbar	12,28	- -
Trommelrückstand, sehr schlechte Sorte	14,10	- -
anormalen Producten der Kammern, ganz unbrauchbar	16,15	- -

Zur Kohlensäurebestimmung trocknet man eine feine zerriebene Probe bei 100° und wägt dann ab.

Das Bleiweiss wird versetzt oder gestreckt mit Schwerspath (Blanc fixe), schwefelsaurem Blei, Zinkweiss, Knochenasche, mit Witherit, Gyps, Kreide, Thon. Zum Nachweise solcher Beimengungen übergiesst man mit verdünnter Salpetersäure, der Rückstand kann die Sulfate von Barium, Calcium und Blei und Thon enthalten, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. In der salpetersauren Lösung wird das Blei ausgefällt und im Filtrate Zink, phosphorsaurer Kalk (Knochenasche), Barium, Calcium wie gewöhnlich nachgewiesen.

Die Ermittlung des (dem Gehalte an kohlensaurem Bleioxyd proportionalen) Glühverlustes dient zur Werthschätzung des Bleiweisses. Er wird bei unvermischten Sorten zwischen 13 und 16 Proc. variiren und durchschnittlich 14,5 Proc. betragen.

Einen Gehalt an Essigsäure findet man durch Uebergiessen mit Schwefelsäure und Zusatz einiger Tropfen Weingeist (Geruch nach Essigäther). Da das essigsäure Blei am wenigsten deckt, wird man nicht selten den Essigsäuregehalt bestimmen wollen. Man übergiesst hierzu nach Stahlschmidt¹⁾ etwa 100 g Bleiweiss allmählich mit verdünnter Schwefelsäure in einer tubulirten und mit bis in die Flüssigkeit reichendem Trichterrohr versehenen Retorte, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und die übergehende Flüssigkeit, die keine übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft.

Zur Ermittlung des Bleigehaltes löst Storer²⁾ 2—3 g Bleiweiss in einem Becherglase in 100 bis 150 ccm verdünnter Salzsäure bei 40—50°

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. I, 322.

²⁾ Chem. N. 1870, 137.

und bringt sofort ein blankes Stück reines Zink hinein. Dann wird auf ein glattes Filter decantirt, in dem ein Stückchen metallisches Zink liegt. Der Rückstand im Becherglase (aus metallischem Blei bestehend) wird rasch mit heissem Wasser ausgewaschen und in einen Tiegel gebracht; das auf dem Filter gesammelte Blei spült man in eine Porzellanschale und vereinigt es nach Entfernung des Zinks mit dem Blei im Tiegel. Schliesslich trocknet man im Leuchtgasstrom.

Das nach der französischen Methode durch Fällung erhaltene, körnigkrystallinische, an Bleicarbonat reichere Bleiweiss deckt weniger als das nach dem holländischen Verfahren bereitete, dichtere. Von Tissandier untersuchte Sorten französisches Bleiweiss enthielten:

	I.	II.	III.
Bleiweiss	85,25	73,17	44,33
Zinkweiss	—	2,12	5,30
Blanc fixe	10,12	19,50	40,25
Calciumcarbonat	4,63	—	10,12
Thon	—	5,21	—

Das Bleiweiss findet Anwendung als Maler- und Anstrichfarbe, zur Herstellung von Leinölfirnis und Kitt, zur Fabrikation von Mennige. Als ein Ersatzmittel desselben wurde von Pattinson das basische Chlorblei, Pb Cl_2 , Pb (OH)_2 , empfohlen, welches zwar nicht ganz schneeweiss, sondern von etwas bräunlicher Nüance, aber von ausgezeichneter Deckkraft und daher namentlich für dunklere Farbenanstriche sehr zu empfehlen ist. Es wird durch Vermischen einer heissen Lösung von Chlorblei mit gesättigtem Kalkwasser dargestellt.

2. Zinkweiss wird seit Anfang dieses Jahrhunderts als Bleiweiss-surrogat angewendet. Die bei seinem Gebrauche anfänglich vorhandenen Uebelstände der geringeren Deckkraft und des langsameren Trocknens der Anstriche hat man durch Comprimiren der Farbe und Anwendung eines eigenthümlichen Siccatives beseitigt. Zinkweiss hat vor Bleiweiss den Vorzug, an der Luft vollkommen beständig zu sein (sich nicht zu schwärzen). Man grundirt meist mit Bleiweissanstrich und giebt einen letzten Anstrich von Zinkweiss.

Das Zinkweiss ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Dasselbe soll sich in Essigsäure leicht und völlig auflösen und der in der Lösung durch Aetzkali bewirkte Niederschlag soll im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen löslich sein. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf sich Zinkoxyd weder dunkel (Blei oder Eisen), noch gelblich (Cadmium) färben. Es muss bei Abschluss der Luft aufbewahrt werden, weil es sonst unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser körnig wird und an Deckkraft verliert. Derartig verändertes Zinkweiss kann durch einfaches Ausglühen regenerirt werden. Man prüft das

Zinkweiss, da es oft absichtlich mit Wasser angefeuchtet wird, auf seinen Wassergehalt, welcher nicht mehr als 2—3 Proc. betragen soll. Das Trocknen bei der Wasserbestimmung ist in sehr niedriger Temperatur vorzunehmen.

Neben Zinkweiss wird zuweilen auch Zinkcarbonat als Anstrichfarbe benutzt.

3. Blanc fixe. (Permanentweiss, Barytweiss, Mineralweiss.) Eine blendend schneeweisse Farbe, hergestellt durch Ausfällen von Chlorbariumlauge mit verdünnter Schwefelsäure. Die Körperfinesse des Blanc fixe hängt zumeist von der richtig gewählten Verdünnung der Chlorbariumlauge und der Säure ab. Es kommt im Handel meist en pâte mit circa 30 Proc. Wasser vor. Zeigt der Teig Risse, so ist das ein Zeichen, dass der zulässige höchste Grad der Entwässerung überschritten wurde und muss dann neues Wasser zugeknetet werden, weil zu stark entwässertes Blanc fixe an Deckkraft und Feinheit einbüsst und sich schwierig mit Wasser mischt. Gewöhnliches Blanc fixe ist an und für sich nur als Wasserfarbe, nicht als Oelfarbe verwendbar, da es mit Leinöl gemengt eine klumpende Masse bildet. Wird jedoch Blanc fixe völlig entwässert, dann schnell zur hellen Rothglut in einer Muffel erhitzt, die glühende Masse in kaltem Wasser abgeschreckt und der erhaltene Schlamm gemahlen, getrocknet und gepulvert, so hat es jene unangenehme Eigenschaft verloren und kann dann als Oelfarbe verwendet werden.

Zur Prüfung der Güte des Permanentweisses bereitet man sich nach Mierzinski¹⁾ eine Leimlösung aus 20 g Leim in 1 l Wasser, macht einen kleinen Theil des zu prüfenden Blanc fixe mit diesem Leimwasser zu einer der Oelfarbe ähnlichen Consistenz an und bestreicht damit Papierstreifen. Nach dem Trocknen muss dasselbe, wenn es gut ist, fest auf dem Papier haften und darf sich durch mässiges Knittern nicht abreiben lassen. Hält es diese Probe nicht aus, so ist es nicht mit der gehörigen Vorsicht bereitet (zu sauer oder grobkörnig abgeschieden oder beides zugleich). Ein gutes Permanentweiss bildet bei der Leimprobe eine schöne, weisse, gleichförmige Decke, die verhältnissmässig fest auf dem Papier haftet.

Anhang: Bronzefarben.

Ihre Fabrikation ist Specialität von Fürth und Nürnberg. Man stellt sie her aus den Abfällen der Metallschlägerei oder Schaumgoldfabrikation (der sogen. Schawine) durch feines Zerreiben und passend geleitete Erwärmung mit etwas Oel, Paraffin, Wachs, Talg, wodurch die verschiedensten schönen Anlauffarben erzielt werden. Oft werden diese Farben, deren grob-

¹⁾ „Die Erd-, Mineral- u. Lackfarben“ 1881, 375.

körnigere Sorten Brocate heissen, nicht aus der Schawine, sondern aus besonders hierzu ausgewaltem und geschlagenem, dann durch Metallsiebe mittelst Bürsten unter Zusatz von heissem Fett getriebenem Metallblech hergestellt. Bayrische Bronzefarben zeigten folgende Kupfergehalte: Kupferroth 98,92 Proc; Violett 98,82, Orange 95,30, Speisegelb 82,34 und Hochgelb 81,55 Proc. Ihre Untersuchung wird wie die einer zinkhaltigen Kupferlegirung ausgeführt.

Als Surrogate der Bronzefarben hat man Wolframbronze (wolframsaures Wolframoxyd-Natron) vorgeschlagen. Dieselbe besitzt eine prachtvoll goldgelbe Farbe, das entsprechende Kalisalz ist violett, im Sonnenlichte kupferglänzend und das Lithionsalz zeigt die Farbe des blau angelaufenen Stahles. Diese Surrogate decken jedoch nicht so gut als die Bronzefarben, weil sie deren charakteristische, zum intensiven Reflectiren der farbigen Lichtstrahlen nöthige Spaltbarkeit in den Lamellen nicht besitzen¹⁾.

Ein weiteres Surrogat ist die Zinnbronze oder Musivgold (Zinnsulfid), welche durch die Bronzefarben allerdings sehr zurückgedrängt ist und jetzt noch namentlich zum Bronziren der Lampenfüsse verwendet wird. Zinnbronze ist dauerhafter, aber weit weniger schön als Bronzefarbe.

¹⁾ A. W. Hofmann in seinem „Reports of the Juries“, London 1863, 83.

Einiges über die Prüfung der Gespinnstfasern.

Von

Dr. Böckmann.

Es soll hier auch nicht im Entferntesten daran gedacht werden, eine eingehende Anleitung zur chemischen und mikroskopischen Prüfung der Gespinnstfasern zu geben. Wer als analytischer Chemiker häufiger in die Lage kommt, derartige Untersuchungen zu machen, wird ausführliche Monographien über diesen Gegenstand¹⁾ ohnehin zu Rathe ziehen müssen. Wir denken vielmehr lediglich an die grosse Zahl technischer und analytischer Chemiker, welchen sporadische Prüfungen von Gespinnstfasern unterlaufen und welche wegen einer einzigen solchen Untersuchung nicht gleich ganze Werke durchstudiren wollen.

1. Die bei der Prüfung der Gespinnstfasern angewendeten wichtigeren Reagentien und Operationen.

Bei allen chemischen Reactionen ist auf's Genaueste die angegebene Concentration etc. der Reagentien innezuhalten, da man sonst durchaus unsichere Resultate erhalten wird.

1. Jodlösung und Schwefelsäure-Mischung. α) Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1 g Jodkalium in 100 g destillirtem Wasser und Zusatz von Jod bis zur Sättigung, d. h. bis Jod ungelöst am Boden des Gefässes sich abscheidet. Man belässt diesen ungelösten Ueberschuss an Jod in der Flüssigkeit, um dieselbe stets gesättigt zu erhalten. Indessen muss die Jodlösung nach einiger Zeit trotzdem erneuert werden. β) Die Schwefelsäure-Mischung. Zu einer Mischung von 2 Vol. reinstem Glycerin und 1 Vol. destillirtem Wasser setzt man

¹⁾ Vergl. H. Schacht „Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien“, Wiesner's mikroskopische Untersuchungen, Hager's „Mikroskop“ und von Höhnel's Publicationen, namentlich seine „Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe“ (1887).

langsam und vorsichtig unter steter Abkühlung 3 Vol. conc. Schwefelsäure. Um diese Mischung stets in der richtigen Concentration zu erhalten, setzt man ihr zeitweise etwas concentrirte Schwefelsäure zu.

Beide genannte Reagentien werden stets zusammen angewendet und zwar zur Prüfung auf Cellulose (Pflanzenfasern) und verholzte Fasern. Die zu prüfende Faser oder ihr Querschnitt (siehe No. 6) wird auf dem Objectträger mit einigen Tropfen der Jodlösung versetzt. Nachdem man letztere einige Zeit einwirken liess, wird der von der Faser nicht aufgenommene Ueberschuss derselben mit etwas Fliesspapier sorgfältig weggenommen, worauf man 1—2 Tropfen der Schwefelsäuremischung hinzusetzt. Bei Vorhandensein reiner Cellulose tritt (ohne Quellung) eine rein blaue Färbung ein, während verholzte Fasern gelb gefärbt werden.

Diese beiden Reagentien werden nach von Höhnel¹⁾ sehr leicht auf ihre Wirksamkeit geprüft, indem man einige Flachsfasern auf die eben angegebene Art mit ihnen behandelt. Dieselben dürfen nach Zusatz der Schwefelsäure nicht quellen (also keine Formveränderung erleiden) und müssen rein blau erscheinen. Wenn die Flachsfaser anquillt, so ist die Schwefelsäure zu concentrirt; wenn die blaue Farbe nicht sofort auftritt (oder mehr violett oder rosa erscheint), so ist die Schwefelsäure zu sehr verdünnt. Im ersteren Falle muss man etwas Glycerin, im letzteren etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzen.

2. Chlorzinkjod kann statt der Jodlösung und Schwefelsäuremischung zu demselben Zwecke gebraucht werden. Es färbt Cellulose röthlich bis blau violett und wird hergestellt, indem man zu einer Lösung von Jod in Jodkalium eine concentrirte Lösung von Chlorzink setzt. Die Flüssigkeit muss nach von Höhnel¹⁾ 1 Th. Jod, 5 Th. Jodkalium, 30 Th. Chlorzink und 14 Th. Wasser enthalten, wenn sie sicher wirksam sein soll.

3. Reagentien auf verholzte Fasern sind die allbekanntesten, wie wässrige Lösung von Indol und hierauf Salzsäure (Rothfärbung), schwefelsaures oder salzsaures Anilin und (zwar nicht nothwendiger, aber sehr zweckmässiger) nachträglicher Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure (goldgelbe Färbung), Phloroglucin und Salzsäure (rothe Färbung), salzsaures Naphtylamin (Orange-Färbung). Beachtenswerth ist, dass Querschnitte von Jute (mit den meisten dieser sub 3 genannten Reagentien) die zu erwartende Farbenreaction nicht geben, während sie durch die sub 1 erwähnte Behandlung mit Jod und Schwefelsäure schön gelb werden.

4. Kupferoxydammoniak. Soll dasselbe die bekannten chemischen Reactionen geben, so muss es genau nach bestimmten Vorschriften bereitet sein (vgl. von Höhnel, l. c. S. 23 und 27). Eine Lösung von Kupfervitriol wird mit Ammoniak versetzt. Der entstehende bläuliche

¹⁾ „Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe“ S. 22.

Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und dann durch Pressen zwischen Fliesspapier von der überschüssigen Flüssigkeit möglichst befreit. Hierauf wird derselbe noch feucht in möglichst wenig concentrirtem Ammoniak aufgelöst. Die entstehende, heftig nach Ammoniak riechende dunkelblaue Flüssigkeit wird in einem besonders gut schliessenden Fläschchen im Dunkeln aufbewahrt. Kupferoxydammoniak zersetzt sich im Lichte und durch Entweichen des Ammoniaks. Wenn es richtig dargestellt ist, so löst es trockene Baumwolle sofort auf. Fasern, die aus reiner Cellulose bestehen, oder welche vorher durch Behandlung mit Salpetersäure von dem Holzstoffe befreit sind, sowie schwach verholzte Fasern (z. B. Hanf) quellen in gutem Kupferoxydammoniak stark auf oder lösen sich darin. Stark verholzte Fasern quellen wenig oder gar nicht.

5. Die Trennung von Faserbündeln in ihre Elemente ist nöthig, wenn man die Einzelbast- oder Sklerenchymfaser untersuchen will und geschieht durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, dem Schulze'schen Gemische (mit chlorsaurem Kali versetzte Salpetersäure), mit Kalilauge oder endlich auf dem Objectträger selbst mit kalter Chromsäurelösung, welche man einige Minuten einwirken lässt, dann durch Wasser ersetzt, worauf man die Faserelemente von einander vollends durch Quetschen mit dem Deckglase trennt. Diese Methoden leiden an dem Uebelstande, dass sie den Holzstoff herauslösen und (mit Ausnahme der letztgenannten) auch eine Quellung der Fasern bewirken, wodurch ihre mikrochemischen Eigenschaften geändert werden.

Die Methode von Vétillard vermeidet diesen Uebelstand. Die betreffende Faser wird eine halbe Stunde in einer 10proc. Sodalösung gekocht, nach dem Kochen gut mit Wasser ausgewaschen und zwischen den Fingern zerrieben, wodurch die Trennung vervollständigt wird.

6. Die Herstellung von dünnen Querschnitten geschieht nach von Höhnel¹⁾ in der Weise, dass man ein aus möglichst parallel gelegten Fasern bestehendes kleines Bündel mit einer dicken, etwas Glycerin enthaltenden Gummilösung durchtränkt und bestreicht und dann gut trocknen lässt. Es darf die Gummilösung weder zu viel noch zu wenig Glycerin enthalten. Im ersteren Falle wird das durchtränkte Faserbündel nicht hart, im letzteren wird es spröde beim Trocknen und zerbricht beim Versuche, Querschnitte daraus zu erzeugen. Das getrocknete Bündel wird zwischen zwei Korke gelegt, fest eingeklebt und gebunden. Nun kann man mit einem scharfen Rasirmesser beliebig dünne Querschnitte erzeugen, welche möglichst senkrecht zur Axe der Faser herausgeschnitten sein sollen.

¹⁾ l. c. S. 23.

II. Chemische Prüfung der Gespinnstfasern.

A. Unterscheidung der thierischen von der vegetabilischen Faser. 1. Die Methode von Molisch¹⁾. Ungefähr 0,01 g der vorher (zur Entfernung von Appreturmasse etc.) gut ausgekochten und mit viel Wasser abgespülten Faserprobe wird in einem Probirglas mit etwa 1 ccm Wasser, sodann 2 Tropfen einer alkoholischen, 15—20 proc. α -Naphtol-lösung versetzt und schliesslich concentrirte Schwefelsäure (beiläufig so viel, als Flüssigkeit vorhanden ist) hinzugefügt. Liegt eine Pflanzenfaser vor, so nimmt die ganze Flüssigkeit beim Schütteln sofort eine tiefviolette Färbung an, wobei sich die Faser auflöst. Ist hingegen die Faser thierischer Abkunft, so wird die Flüssigkeit nur mehr oder minder gelblich-bis röthlichbraun.

Bei Anwendung von Thymol tritt anstatt der Violett-färbung eine schöne zinnober- oder carminrothe Farbe auf, die letztere besonders dann, wenn man mit Wasser verdünnt.

Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Faserprobe kann man auch entscheiden, ob ein Gewebe nur aus pflanzlichen oder nur aus thierischen Gespinnstfasern oder aus einem Gemenge der beiden oder aus Seide besteht:

Das Gewebe giebt die α -Naphtol-Probe nicht oder nur schwach und vorübergehend (letzteres zuweilen bei Seide) No. 1.

Das Gewebe giebt die Reaction prachtvoll No. 2.

1. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich vollständig auf: Seide.

-	-	-	-	-	-	nicht auf: Thierische Wolle.
-	-	-	-	-	-	theilweise: - -
						und Seide.

2. Das Gewebe löst sich hierbei sogleich auf: Reine Pflanzenfaser oder mit Seide gemengt;

-	-	-	-	-	-	theilweise auf: Pflanzenfaser und Wolle,
						möglicherweise auch noch Seide.

Es ist für die Reaction gleichgültig, ob die zu prüfenden Fasern gefärbt sind oder nicht. Die Farbstoffe verdecken weder noch verhindern sie die Reaction.

2. Das Verhalten gegen eine ca. 8 proc. Lösung von Aetznatron oder Aetzkali (entsprechend 6—7^o B. oder einem spec. Gewicht von 1,04 bis 1,05) ist ebenfalls eine recht zuverlässige Probe. Beim Kochen in einer solchen Lösung werden die Thierfasern gelöst, während die Pflanzenfasern nicht stark angegriffen werden.

¹⁾ Dingl. 261, 135.

3. Die Rosanilin-Probe¹⁾. Dieselbe dient hauptsächlich zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle. Man stellt sich zunächst eine farblose Rosanilinlösung her, indem man Fuchsin in kochendem Wasser löst und während des Kochens tropfenweise Natronhydrat oder Ammoniak bis zur Entfärbung zusetzt. Die filtrirte Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallfitter von Rosanilin absetzen, hält sich in einem verschlossenen Fläschchen beliebig lange. Taucht man in diese Flüssigkeit, am besten in der Wärme und selbst bei Siedehitze, bei Anwendung von Ammoniak, einige Secunden lang ein Gewebe von Wolle und Baumwolle, so bleibt es oft ganz farblos. Spült man nun die Probe in kaltem Wasser gut aus, so färbt sich die Wolle roth, sobald das Alkali ausgewaschen ist, während die Baumwolle nicht die mindeste Färbung annimmt. (Seide verhält sich wie Wolle; Leinwand und andere vegetabilische Fasern verhalten sich der Baumwolle gleich.)

4. Verhalten gegen kochende Salpetersäure. Vegetabilische Faser (insbesondere Baumwolle, Flachs und Hanf) bleiben hierbei weiss, während die Wolle und in etwas schwächerem Grade die Seide sich gelb färbt.

5. Verhalten gegen ein Nitrirungsgemisch. Man taucht nach Peltier die zu prüfenden Stoffe etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang in ein Gemisch gleicher Volumina conc. Salpetersäure und englischer Schwefelsäure und wäscht sie dann mit viel Wasser. Hierbei wird Seide (und ebenso Ziegenhaar) ganz gelöst, Wolle gelb oder gelbbraun gefärbt, während weder Farbe noch Structur der Pflanzenfasern sich äusserlich ändert. Getrocknet besitzen sie die Leichtentzündlichkeit der Schiesswolle.

6. Verhalten beim Verbrennen. Seide und Wolle verbrennen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Horngeruches und viel langsamer als vegetabilische Fasern. Feuchtes, über die aufsteigenden Dämpfe thierischer Fasern gehaltenes Curcumapapier wird geröthet, während brennende Pflanzenfasern brenzlich säuerliche, feuchtes neutrales Lackmuspapier röthende Dämpfe entwickeln. Pflanzenfasern geben hierbei eine Kohle von der Form des Fadens, nach völliger Verbrennung wenig Asche, Thierfasern eine aufgeblähte, glänzende, schwerer verbrennbare Kohle und nach vollständiger Verbrennung relativ viel Asche.

B. Unterscheidung einzelner Fasern von einander. 1. Wolle von Seide. a) Man behandelt mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch Seide ziemlich rasch gelöst wird, während die Wolle ungelöst bleibt. Diese Trennung kann zu einer quantitativen gemacht werden, indem man nach genügend langer Einwirkung der Schwefelsäure mit Wasser stark verdünnt,

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., II, S. 857.

durch ein Tuchfilter (dessen Fäden, ziemlich grosse Intervalle haben) filtrirt, auswäscht und die getrocknete Wolle wägt. b) Man verwendet nach Lassaigne eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, dass der anfänglich gebildete weisse Niederschlag sich wieder löst). In diese Lösung getauchte Seide- und Pflanzenfasern bleiben ungefärbt, während Wolle (und Haare) sich braun färbt. c) Man wendet die Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak an, welche Seide löst, Wolle aber ganz unverändert lässt. d) Man löst in Kalilauge und setzt zur Lösung Nitroprussidnatrium, wobei eine violette Färbung entsteht, falls Wolle zugegen war.

2. Baumwolle von Leinenfaser. a) Man wendet die sog. Kindt'sche Probe¹⁾ an. Weisse Stoffe sollen so vollkommen als möglich von allem Appret befreit werden, was durch Kochen mit destillirtem Wasser und Ausreiben geschieht. Die wiedergetrockneten Stücke werden, je nach der Stärke des Gewebes, $\frac{1}{2}$ —2 Minuten lang in englische Schwefelsäure getaucht, mit Wasser abgespült und zwischen den Fingern etwas gerieben, dann in eine verdünnte Lösung von Salmiakgeist gelegt (zur vollständigen Entfernung etwa noch anhaftender Schwefelsäure) und getrocknet. Die Baumwollfäden werden durch die Säure gallertartig gelöst und durch das Abspülen und Reiben entfernt. Die Leinenfäden zeigen sich unverändert oder nur wenig angegriffen. — Bei diesem Versuche ist auf möglichst vollständiges Entfernen der Appretur grosses Gewicht zu legen, da ohne diese Vorsicht die Probe nicht gelingt, auch hängt das Resultat sehr von der Dauer des Eintauchens in die Säure ab. b) Die Baumöl-Probe von Frankenheim und Leykauf. Das gebleichte und vom Appret befreite Zeugstück wird in Baumöl getaucht und das überschüssige Oel durch sanftes Pressen zwischen Fliesspapier entfernt. Hierbei nehmen die Leinenfasern ein durchschimmerndes, geöltem Papier ähnliches Ansehen an, während die Baumwollfaser unverändert bleibt; das Gewebe erscheint gestreift. Wird dasselbe auf eine dunkle Unterlage gelegt, so erscheint nunmehr die Leinenfaser dunkel und die Baumwollfaser hell. c) Die Rosolsäure-Probe²⁾. Leinen mit alkoholischer Rosolsäurelösung und hierauf mit concentrirter Sodalauge behandelt, wird rosa gefärbt, während Baumwolle auf diese Weise nicht echt zu färben ist.

3. Jutefaser von Leinen- und Hanffaser. In der analytischen Praxis wird zuweilen die Frage zu entscheiden sein, ob die Fasern eines leinenen Gewebes aus reinem Hanf, beziehungsweise Flachs bestehen oder ob sie eine Beimischung von Jute enthalten. Die Entdeckung der Jute-

¹⁾ Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. S. 858.

²⁾ Elsner „Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers“ 3. Aufl. S. 267.

faser mit Hilfe ihrer bekannten anatomischen Merkmale (insbesondere der ungleichen Verdickung der einzelnen Bastfasern) ist zwar nicht schwierig, erfordert aber Uebung und gespannte Aufmerksamkeit. Dagegen bietet nach W. Lenz¹⁾ das verschiedene Verhalten der in Rede stehenden Fasern zum polarisirten Lichte leichter wahrnehmbare Unterschiede. Die Fäden des zu untersuchenden Gewebes werden nach dem F. Schultze'schen Macerationsverfahren mit officineller Salpetersäure unter Zugabe einer Spur von chlorsaurem Kali erwärmt. Hierauf wäscht man mit Wasser, erwärmt mit kalihaltigem Wasser zur Uebersättigung der in den Fasern zurückgebliebenen Säure, giesst die alkalische Lösung ab und schüttelt die rückständigen Fasern kräftig mit reinem Wasser. Die Fasern zertheilen sich nunmehr ganz gleichmässig in dem Wasser und werden so vertheilt auf einen Objectträger gebracht. Man lässt die auf dem Objectträger gleichmässig vertheilte Flüssigkeit bei wagerechter Stellung des ersteren verdunsten, fügt einen Tropfen Glycerin zu, legt ein Deckglas auf und untersucht, nachdem das Glycerin die Faser vollständig durchdrungen hat. Die so vorbereitete Faser zeigt nun nicht allein die kennzeichnenden Verdickungs-Verhältnisse der Wandungen sehr schön, sondern eignet sich besonders zur Prüfung im polarisirten Lichte.

Stellt man die Fasern bei gekreuzten Nicols (dunklem Sehfelde) unter dem Mikroskop²⁾ scharf ein, so bemerkt man, dass bei Flachs- sowohl wie Hanffaser fast jede Faser ein überaus prächtiges Farbenspiel zeigt. Die Jutefasern dagegen erscheinen mehr einfarbig bläulich oder gelblich, nur wenige Fasern zeigen den Leinenfasern ähnliche, wenn auch weit weniger prächtige Farben. Wesentlich ist jedoch, dass die einzelnen Fasern wirklich völlig getrennt von einander sind. Liegen dieselben über oder neben einander, so entstehen an den Berührungsstellen natürlich auch bei Jute lebhaftere Färbungen. Die zur Zellwand der Bastzellen mehr oder minder senkrecht stehenden Bruchlinien derselben, sowie die diesen Bruchlinien bisweilen nicht unähnlichen Reste von anhaftendem Parenchymgewebe treten bei der Untersuchung der Fasern im polarisirten Lichte³⁾ weit deutlicher hervor, als bei der gewöhnlichen Beleuchtung, und bieten dem Kundigen weitere Unterscheidungsmerkmale.

4. Quantitative Trennung von Seide, Wolle und Baumwolle. Hierfür gab Rémont⁴⁾ ein Verfahren an, welches überhaupt zur quantitativen Bestimmung der vier wichtigsten Gespinnstfasern dienen kann, jedoch für stark beschwerte, schwarzseidene Stoffe sich nicht verwenden

¹⁾ Z. anal. Ch. **1890**, 133.

²⁾ Seibert, Objectiv 3, ungefähre Vergrößerung 200.

³⁾ Insbesondere mit Seibert's System No. 5, Vergrößerung etwa 600.

⁴⁾ Aus Journ. Pharm. Chim. in Chem. Z. **1881**, 972.

lässt. — Man nimmt 4 Proben zu je 2 g und untersucht davon zunächst 3 Theile, den vierten legt man zurück.

Bestimmung der Appretur und Farbe. Man taucht die Proben in ungefähr 200 ccm einer 3 proc. Salzsäure und kocht 15 Minuten. Wenn die Flüssigkeit dann sehr gefärbt ist, decantirt man und kocht nochmals 15 Minuten mit verdünnter Salzsäure, dann wäscht man mit Wasser aus und trocknet, indem man zur Beschleunigung in Wasser ausdrückt. Die Baumwolle entfärbt sich schnell, weniger leicht Wolle, sehr unvollständig Seide. Helle Anilinfarben kann man bei Seide vernachlässigen, da das Gewicht geringfügig ist, anders bei dunkeln, besonders schwarzen Farben. Anilinschwarz wird für Seide weniger verwendet, dagegen Eisenschwarz (Schwerschwarz — Eisennitrosulfat), womit die Faser bis zu zwei Drittel ihres Gewichtes versetzt werden kann. Dieses Eisenschwarz kann noch vollständig entfernt werden, wenn es nicht ein Viertel vom Gewichte des Fadens übersteigt, aber darüber hinaus ist die Entfärbung nur eine partielle, wovon man sich durch Verbrennung einer ausgewaschenen Probe überzeugen kann.

Trennung der Seide. Einer der ausgekochten Theile wird bei Seite gestellt und die beiden anderen in eine kochende Lösung basischen Zinkchlorürs vom specifischen Gewicht 1,690 getaucht. Man stellt dieses Reagens dar, indem man ein Gemenge von 1000 Th. gegossenem Zinkchlorür, 850 Th. destillirtem Wasser und 40 Th. Zinkoxyd bis zur Lösung erhitzt. Die beiden Gewebeproben werden ausgewaschen, bis Schwefelammonium im Waschwasser keinen Niederschlag mehr giebt. Man beschleunigt dies sehr, indem man das Gewebe in einem Stückchen Leinwand ausdrückt.

Trennung der Wolle. Einer der beiden von Seide befreiten Theile wird bei Seite gesetzt, der andere in 60 bis 80 ccm Natronlauge (1,5 Proc.) getaucht; man bringt nun zum schwachen Kochen und unterhält dieses 15 Minuten, wäscht aus wie vordem unter achtsamer Vermeidung von Substanzverlusten.

Trocknen und Wägen. Die vier Proben werden eine Stunde bei 100° getrocknet, bis zum nächsten Tage der Zimmerluft ausgesetzt und gewogen. Der bisher keiner weiteren Behandlung ausgesetzte Theil soll nun 2 g wiegen, die Differenz zwischen diesem und dem nur mit Säure behandelten Stücke giebt die Appretur und Farbe. Wird vom Gewichte dieses zweiten Stückes dasjenige des mit Zinkchlorür behandelten dritten abgezogen, so ergibt sich die Seide; das vierte besteht aus Pflanzenfaser, wozu indess noch 5 Proc. hinzuzurechnen sind, welche beim Kochen der Faser mit der Natronlauge zerstört wurden.

Nun werden die Einzelgewichte durch Multiplikation mit 50 auf Procente berechnet und die Differenz ihrer Summe mit der Gesamtmenge 100 giebt die Wolle.

C. Zur Prüfung beschwerter Seide theilt Persoz¹⁾ folgende Methoden mit. Zum Nachweise von Zinnsalzen (besonders Zinnchlorür), womit gegenwärtig Seide vielfach beschwert wird, verascht man die Fasern und untersucht die Asche vor dem Löthrohr. Oder man erhitzt die Seide in einem Reagenzglase einige Augenblicke mit der gerade zur völligen Auflösung genügenden Menge concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wenn die Flüssigkeit merklich getrübt ist und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Zur quantitativen Schätzung der Beschwerung setzt Persoz die Seide einige Augenblicke der Einwirkung von mit dem 2—3fachen Volumen Wasser verdünnter conc. Salzsäure und dann der Luft aus und trocknet sie bei 120°, worauf sich die Seide leicht zu einem sehr feinen Pulver verreiben lässt, in welchem man den Stickstoff bestimmt. Reine Seidenfaser enthält rund 17,5 Proc. Stickstoff.

Derselbe Verfasser kocht zur Unterscheidung der echten Maulbeerbaumseide von der wilden oder Tussahseide die Faser eine Minute lang mit einer Chlorzinklösung von 45° B., welche die Maulbeerbaumseide löst, die Tussahseide aber kaum angreift.

D. Die Prüfung der Kunstwolle (Shoddywolle)²⁾. Dieselbe besteht aus einem Gemische von ungebrauchten Wollfasern mit mehr oder weniger bereits verarbeiteten Fasern. Obgleich nicht nur Abfälle von wollenen Geweben zur Herstellung dieses Fabrikates Verwendung finden, sondern auch gebrauchte Seiden-, Leinen- und Baumwollfasern in äusserst wechselnden Mengen benutzt werden, so ist die Shoddy ihrem äusseren Ansehen nach von neuer Wolle doch nur schwer zu unterscheiden.

Durch alkalische Laugen wird sie viel rascher angegriffen, quillt daher schneller auf als das noch unverletzte neue Wollhaar³⁾. Zur quantitativen Untersuchung von Shoddywolle kocht man mit concentrirter Natronlauge: Seide und Wolle lösen sich, Baumwoll- und Leinenfasern bleiben ungelöst, können somit gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Um nun Wolle neben Seide zu bestimmen, behandelt man mit concentrirter Schwefelsäure. Seide löst sich ziemlich rasch, die Wolle bleibt ungelöst. Man verdünnt stark mit Wasser, filtrirt durch ein Tuchfiltrum (dessen Fäden ziemlich grosse Intervalle haben), wäscht aus und wägt die Wolle.

Eine quantitative Prüfung durch das Mikroskop kann ungefähr in folgender Weise ausgeführt werden. Man macht mit grösstmöglicher Sorgfalt einige Präparate des zu untersuchenden Objects und achtet namentlich

¹⁾ Monit. scient. 1887, 597.

²⁾ Nach Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl. S. 873.

³⁾ Nach v. Höhnel (Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe) ist dieser chemische Unterschied nicht deutlich.

darauf, dass die einzelnen Gewebefasern möglichst parallel liegen. Man beobachtet bei 20—25facher Vergrößerung und notirt nun, wie viel von jeder Faserart auf allen Präparaten enthalten sind. In dieser Weise erhält man das ungefähre Mischungsverhältniss.

Unter dem Mikroskope zeigen die meisten Shoddysorten verschiedenfarbige Wollfäden, was beweist, dass die Haare keiner gemeinschaftlichen Färbeprocédur unterworfen waren. Der Durchmesser giebt ebenfalls Anhaltspunkte zur Unterscheidung von Wolle und Kunstwolle. Das Shoddyhaar ist nie so gleichförmig regelrecht gebaut, hat nie einen so constanten Durchmesser als die frische Wolle; es verengt sich in seinem Verlauf allmählich oder plötzlich, erweitert sich dann mit einer unförmigen Ausbuchtung, um sich wieder zu verdünnen. An manchen Stellen sind die Schuppen verloren gegangen, an andern ist das Haar gezerrt, wodurch an diesen Stellen der Durchmesser des Wollhaares häufig unter sein gewöhnliches Maass herabsinkt, eine Breite von 0,01 mm und darunter gehört nicht zu den Seltenheiten. Auch die Länge der Wolle bietet einen weiteren Anhaltspunkt zur Erkennung der Shoddy.

III. Mikroskopische Prüfung der Gespinnstfasern.

Wir gehen auf diese — getreu dem zu Anfang des Abschnittes ausgesprochenen Princip — hier nicht näher ein, sondern begnügen uns mit der Reproduction der mikroskopischen Bilder der technisch wichtigeren Gespinnstfasern.

Fig. 8.

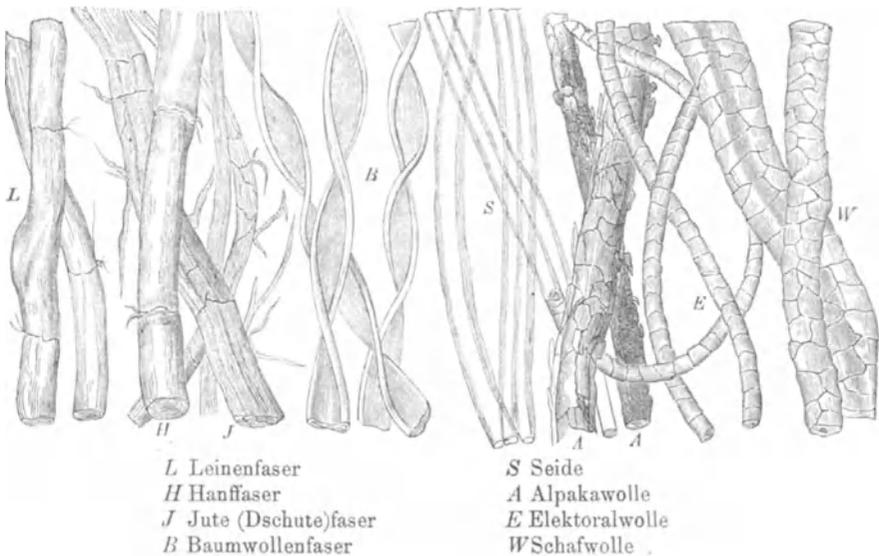
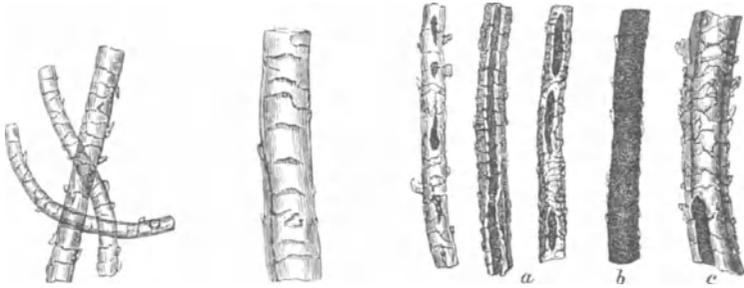


Fig. 9.



Vicunawolle,
200 mal vergr.

Mohairwolle
200 mal vergr.

Alpakawolle
a und b 100 mal vergr., c 200 mal
vergr.; a und c weisse, b schwarze.

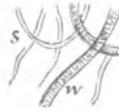
Fig. 10.



Seide (S) und Wolle (W),
300 mal vergr.



Wolle (W) mit
Baumwolle (b),
30 mal vergr.



Seide (S) und
Wolle (W)
30 mal vergr.

Zucker und Erzeugnisse der Zuckerfabrikation¹⁾.

Von

Dr. K. Stammer
in Braunschweig.

I. Allgemeine Bestimmungsmethoden.

A. Rohrzucker.

In reinen Lösungen wird die Menge des darin enthaltenen Rohrzuckers aus deren specifischem Gewichte gefunden, welches in nachstehender Weise ermittelt werden kann.

a) **Mittelst der Senkwage oder des Aräometers, bei Zuckerlösungen speciell des Saccharometers.** Leider ist noch immer das Beaumé'sche Aräometer noch nicht ganz ausser Gebrauch, um die Dichtigkeiten von Syrupen u. s. w. anzugeben. Ein Schluss aus dessen Anzeigen auf den Zuckergehalt ist aus Gründen, deren Erörterung hier zu weit führen würde, unmittelbar nicht zu ziehen. In der folgenden Vergleichstafel sind die Beaumégrade nur bei denjenigen Dichten angegeben, welche im Melassenhandel vorkommen, weil derselbe noch häufig die betreffenden Angaben verlangt. Man unterscheidet ältere und die neueren berechtigten Grade.

Die Densimeter geben die Dichtigkeit der Lösungen in absoluten Decimalzahlen an, welche nach Tafeln, wie die folgenden, in Procente Balling oder Brix übersetzt werden können.

Das für die Praxis der Zuckerfabrikation und für die dahin gehörigen Untersuchungen geeignetste Aräometer ist das Balling'sche, oder das in technischer Beziehung als gleichbedeutend zu betrachtende Brix'sche. Dasselbe ist so eingerichtet, dass es an den Punkten, bis zu welchen es in verschiedene dichte Zuckerlösungen einsinkt, anstatt der entsprechenden Dichtigkeiten den Gehalt an Zucker in 100 Gewichtstheilen der Flüssigkeit trägt.

¹⁾ Man sehe Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl. 1887; Frühling u. Schulz, Anleitung zur Untersuchung u. s. w., 4. Aufl. 1891; die Tafeln auch in Stammer's jährlichem Taschenkalender für Zuckerfabrikanten.

Enthält diese nur Zucker gelöst, so liest man also von diesem „Saccharometer“ unmittelbar Zuckerprocente ab; enthält die Lösung ausserdem andere Bestandtheile, so wirken diese je nach ihrer Natur verschieden auf das specifische Gewicht der Lösung ein und die Angabe der Spindel ist nur eine annähernde oder scheinbare. In diesem Fall betrachtet man die abgelesenen Procente als Procente gelöster Substanz überhaupt, oder als scheinbaren Trockensubstanzgehalt, von welcher der Zucker einen je nach den verschiedenen gelösten Stoffen verschiedenen Theil ausmacht.

Die Spindel gestattet um so genauere Ablesung, je grösser ihr Schwimmkörper, und je feiner der Stiel mit der Scala ist. Im Fabrikbetriebe genügen meist solche Spindeln, welche die ganzen und halben Procente abzulesen gestatten (nur beim Absüssen sind besondere Spindeln mit kurzer Scala und mit Zehntelprocenten nöthig); im Laboratorium sollten nur solche Spindeln angewandt werden, welche bei Vertheilung der Scala auf eine Folge mehrerer Spindeln Zehntelprocente richtig ablesen lassen, bei welchen also die ganzen Ballingrade (Brixgrade) oder Procente eine Ausdehnung von 1 bis 2 cm besitzen, so dass man Zehntelprocente bei einer Länge von 1—2 mm deutlich unterscheiden und sogar noch halbe Zehntel schätzen kann. Es ist zweckmässig, die Eintheilung so zu treffen, dass jede Theilscala um 1—2 Grade in die anschliessende übergreift. Man benöthigt danach Spindeln von

0—12 Procent

10—22 „

20—30 „

ferner (für Melasse) solche von

74—84 „

in deutlich abzulesende Zehntel getheilt, alle mit eingeschmolzenem Thermometer.

Natürlich ist auch eine genaue Ablesung des specifischen Gewichtes (ein Densimeter) anwendbar, allein es pflegen diese Aräometer nicht in so vielen und namentlich nicht in, auf die anschliessenden übergreifenden Theilscalas vorhanden zu sein, dass die Längenausdehnung für die geringen in Betracht kommenden Unterschiede zur genauen Ablesung der mindestens vierten Decimale ausreichen. Man erhält daher genauere Ablesungen mit solchen Aräometern, welche auf langer Scala nur verhältnissmässig wenige Procente enthalten. Für die häufiger vorkommenden Dichtigkeiten von Zuckerlösungen, Säften u. dgl. einerseits und von Melassen andererseits enthält die nachfolgende Tafel die nöthigen Vergleichsangaben. Aus dem oben angegebenen Grunde ist bei der Melassendichtigkeit die Angabe für ältere und neuere Beaumégrade hinzugefügt.

Gewichts- Procente Zucker	Specificsches Gewicht								
0·0	1·00000	5·0	1·01970	10·0	1·04014	15·0	1·06133	20·0	1·08329
0·1	1·00038	5·1	1·02010	10·1	1·04055	15·1	1·06176	20·1	1·08374
0·2	1·00077	5·2	1·02051	10·2	1·04097	15·2	1·06219	20·2	1·08419
0·3	1·00116	5·3	1·02091	10·3	1·04139	15·3	1·06262	20·3	1·08464
0·4	1·00155	5·4	1·02131	10·4	1·04180	15·4	1·06306	20·4	1·08509
0·5	1·00193	5·5	1·02171	10·5	1·04222	15·5	1·06349	20·5	1·08553
0·6	1·00232	5·6	1·02211	10·6	1·04264	15·6	1·06392	20·6	1·08599
0·7	1·00271	5·7	1·02252	10·7	1·04306	15·7	1·06436	20·7	1·08643
0·8	1·00310	5·8	1·02292	10·8	1·04348	15·8	1·06479	20·8	1·08688
0·9	1·00349	5·9	1·02333	10·9	1·04390	15·9	1·06522	20·9	1·08733
1·0	1·00388	6·0	1·02373	11·0	1·04431	16·0	1·06566	21·0	1·08778
1·1	1·00427	6·1	1·02413	11·1	1·04473	16·1	1·06609	21·1	1·08824
1·2	1·00466	6·2	1·02454	11·2	1·04515	16·2	1·06653	21·2	1·08869
1·3	1·00505	6·3	1·02494	11·3	1·04557	16·3	1·06696	21·3	1·08914
1·4	1·00544	6·4	1·02535	11·4	1·04599	16·4	1·06740	21·4	1·08959
1·5	1·00583	6·5	1·02575	11·5	1·04641	16·5	1·06783	21·5	1·09004
1·6	1·00622	6·6	1·02616	11·6	1·04683	16·6	1·06827	21·6	1·09049
1·7	1·00662	6·7	1·02657	11·7	1·04726	16·7	1·06871	21·7	1·09095
1·8	1·00701	6·8	1·02697	11·8	1·04768	16·8	1·06914	21·8	1·09140
1·9	1·00740	6·9	1·02738	11·9	1·04810	16·9	1·06958	21·9	1·09185
2·0	1·00779	7·0	1·02779	12·0	1·04852	17·0	1·07002	22·0	1·09231
2·1	1·00818	7·1	1·02819	12·1	1·04894	17·1	1·07046	22·1	1·09276
2·2	1·00858	7·2	1·02860	12·2	1·04937	17·2	1·07090	22·2	1·09321
2·3	1·00897	7·3	1·02901	12·3	1·04979	17·3	1·07133	22·3	1·09367
2·4	1·00936	7·4	1·02942	12·4	1·05021	17·4	1·07177	22·4	1·09412
2·5	1·00976	7·5	1·02983	12·5	1·05064	17·5	1·07221	22·5	1·09458
2·6	1·01015	7·6	1·03024	12·6	1·05106	17·6	1·07265	22·6	1·09503
2·7	1·01055	7·7	1·03064	12·7	1·05149	17·7	1·07309	22·7	1·09549
2·8	1·01094	7·8	1·03105	12·8	1·05191	17·8	1·07353	22·8	1·09595
2·9	1·01134	7·9	1·03146	12·9	1·05233	17·9	1·07397	22·9	1·09640
3·0	1·01173	8·0	1·03187	13·0	1·05276	18·0	1·07441	23·0	1·09686
3·1	1·01213	8·1	1·03228	13·1	1·05318	18·1	1·07485	23·1	1·09732
3·2	1·01252	8·2	1·03270	13·2	1·05361	18·2	1·07530	23·2	1·09777
3·3	1·01292	8·3	1·03311	13·3	1·05404	18·3	1·07574	23·3	1·09823
3·4	1·01332	8·4	1·03352	13·4	1·05446	18·4	1·07618	23·4	1·09869
3·5	1·01371	8·5	1·03393	13·5	1·05489	18·5	1·07662	23·5	1·09915
3·6	1·01411	8·6	1·03434	13·6	1·05532	18·6	1·07706	23·6	1·09961
3·7	1·01451	8·7	1·03475	13·7	1·05574	18·7	1·07751	23·7	1·10007
3·8	1·01491	8·8	1·03517	13·8	1·05617	18·8	1·07795	23·8	1·10053
3·9	1·01531	8·9	1·03558	13·9	1·05660	18·9	1·07839	23·9	1·10099
4·0	1·01570	9·0	1·03599	14·0	1·05703	19·0	1·07884	24·0	1·10145
4·1	1·01610	9·1	1·03640	14·1	1·05746	19·1	1·07928	24·1	1·10191
4·2	1·01650	9·2	1·03682	14·2	1·05789	19·2	1·07973	24·2	1·10237
4·3	1·01690	9·3	1·03723	14·3	1·05831	19·3	1·08017	24·3	1·10283
4·4	1·01730	9·4	1·03765	14·4	1·05874	19·4	1·08062	24·4	1·10329
4·5	1·01770	9·5	1·03806	14·5	1·05917	19·5	1·08106	24·5	1·10375
4·6	1·01810	9·6	1·03848	14·6	1·05960	19·6	1·08151	24·6	1·10421
4·7	1·01850	9·7	1·03889	14·7	1·06003	19·7	1·08196	24·7	1·10468
4·8	1·01890	9·8	1·03931	14·8	1·06047	19·8	1·08240	24·8	1·10514
4·9	1·01930	9·9	1·03972	14·9	1·06090	19·9	1·08285	24·9	1·10560

Gewichts- Procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé		Gewichts- Procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé		Gewichts- Procente Zucker	Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	
		neue, ver- besserte	ältere			neue, ver- besserte	ältere			neue, ver- besserte	ältere
74·0	1·376	40·1	39·4	77·4	1·399	41·8	41·0	80·8	1·421	43·5	42·7
74·1	1·377	40·2	39·4	77·5	1·399	41·9	41·1	80·9	1·422	43·5	42·7
74·2	1·378	40·2	39·5	77·6	1·400	41·9	41·1	81·0	1·422	43·6	42·8
74·3	1·378	40·3	39·5	77·7	1·400	42·0	41·2	81·1	1·423	43·6	42·8
74·4	1·379	40·3	39·6	77·8	1·401	42·0	41·2	81·2	1·424	43·7	42·9
74·5	1·380	40·4	39·6	77·9	1·402	42·1	41·3	81·3	1·425	43·7	42·9
74·6	1·380	40·4	39·7	78·0	1·402	42·1	41·3	81·4	1·425	43·8	43·0
74·7	1·381	40·5	39·7	78·1	1·403	42·2	41·4	81·5	1·426	43·8	43·0
74·8	1·381	40·5	39·8	78·2	1·404	42·2	41·4	81·6	1·427	43·9	43·1
74·9	1·382	40·6	39·8	78·3	1·404	42·3	41·5	81·7	1·427	43·9	43·1
75·0	1·383	40·6	39·9	78·4	1·405	42·3	41·5	81·8	1·428	44·0	43·2
75·1	1·383	40·7	39·9	78·5	1·406	42·4	41·6	81·9	1·429	44·0	43·2
75·2	1·384	40·7	40·0	78·6	1·406	42·4	41·6	82·0	1·429	44·1	43·2
75·3	1·385	40·8	40·0	78·7	1·407	42·5	41·7	82·1	1·430	44·1	43·3
75·4	1·385	40·8	40·1	78·8	1·408	42·5	41·7	82·2	1·431	44·2	43·3
75·5	1·386	40·9	40·1	78·9	1·408	42·6	41·8	82·3	1·431	44·2	43·4
75·6	1·387	40·9	40·2	79·0	1·409	42·6	41·8	82·4	1·432	44·3	43·4
75·7	1·387	41·0	40·2	79·1	1·410	42·7	41·9	82·5	1·433	44·3	43·5
75·8	1·388	41·0	40·3	79·2	1·410	42·7	41·9	82·6	1·433	44·4	43·5
75·9	1·389	41·1	40·3	79·3	1·411	42·8	42·0	82·7	1·434	44·4	43·6
76·0	1·389	41·1	40·4	79·4	1·412	42·8	42·0	82·8	1·435	44·5	43·6
76·1	1·390	41·2	40·4	79·5	1·412	42·9	42·1	82·9	1·435	44·5	43·7
76·2	1·391	41·2	40·5	79·6	1·413	42·9	42·1	83·0	1·436	44·6	43·7
76·3	1·391	41·3	40·5	79·7	1·414	43·0	42·1	83·1	1·437	44·6	43·8
76·4	1·392	41·3	40·6	79·8	1·414	43·0	42·2	83·2	1·438	44·7	43·8
76·5	1·393	41·4	40·6	79·9	1·415	43·1	42·2	83·3	1·438	44·7	43·9
76·6	1·393	41·4	40·7	80·0	1·416	43·1	42·3	83·4	1·439	44·8	43·9
76·7	1·394	41·5	40·7	80·1	1·416	43·2	42·3	83·5	1·440	44·8	44·0
76·8	1·395	41·5	40·8	80·2	1·417	43·2	42·4	83·6	1·440	44·9	44·0
76·9	1·395	41·6	40·8	80·3	1·418	43·2	42·4	83·7	1·441	44·9	44·1
77·0	1·396	41·6	40·8	80·4	1·418	43·3	42·5	83·8	1·442	45·0	44·1
77·1	1·397	41·7	40·9	80·5	1·419	43·3	42·5	83·9	1·442	45·0	44·2
77·2	1·397	41·7	40·9	80·6	1·420	43·4	42·6	84·0	1·443	45·1	44·2
77·3	1·398	41·8	41·0	80·7	1·420	43·4	42·6				

Von den Gewichtsprocenten sind die Volumprocente verschieden; dieselben geben an, wie viel Gramm Zucker (Trockensubstanz) in 100 ccm Flüssigkeit enthalten sind, was mit dem Gehalte des Hektoliters an Kilogramm übereinstimmt. Zu solchen Berechnungen, welche von bekannten Raumtheilen ausgehen, sind die Volumprocente leicht anwendbar; handelt es sich um Gewichtstheile, so müssen die Raumtheile unter Berücksichtigung der jedesmaligen Dichtigkeit erst in Gewicht umgesetzt werden.

Diese Angaben der Saccharometer¹⁾ gelten, da sich das Volumgewicht mit der Temperatur ändert, nur für die Normaltemperatur der Spindel, also für 17,5° C. bei den meisten Instrumenten deutschen Ursprungs.

¹⁾ Vollständige Vergleichstafeln enthält Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl. S. 26 ff.

Diese Temperatur ist leicht herzustellen und es empfiehlt sich daher, genaue Bestimmungen und solche, auf welche Berechnungen gegründet werden sollen, bei derselben vorzunehmen. Für technische Beobachtungen kann man auch bei anderen Temperaturen ablesen und dann nachstehende Berichtigungstafel in Anwendung bringen, was für grössere Temperaturabweichungen immer geschehen sollte.

Berichtigung der Procente Balling nach der Temperatur
auf 17,5° C.

Temperatur nach Celsius	Procente Balling der Lösung												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	75
	Von der Aräometeranzeige abzuziehen												
0°	0.27	0.30	0.41	0.52	0.62	0.72	0.82	0.92	0.98	1.11	1.22	1.25	1.29
5	0.23	0.30	0.37	0.44	0.52	0.59	0.65	0.72	0.75	0.80	0.88	0.91	0.94
10	0.20	0.26	0.29	0.33	0.36	0.39	0.42	0.45	0.48	0.50	0.54	0.58	0.61
11	0.18	0.23	0.26	0.28	0.31	0.34	0.36	0.39	0.41	0.43	0.47	0.50	0.53
12	0.16	0.20	0.22	0.24	0.26	0.29	0.31	0.33	0.34	0.36	0.40	0.42	0.46
13	0.14	0.18	0.19	0.21	0.22	0.24	0.26	0.27	0.28	0.29	0.33	0.35	0.39
14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.21	0.22	0.22	0.23	0.26	0.28	0.32
15	0.09	0.11	0.12	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17	0.16	0.17	0.19	0.21	0.25
16	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12	0.14	0.16	0.18
17	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06
	zur Aräometeranzeige hinzuzufügen												
18	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
19	0.06	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.06
20	0.11	0.14	0.15	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.18	0.15	0.11
21	0.16	0.20	0.22	0.24	0.24	0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.25	0.22	0.18
22	0.21	0.26	0.29	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.29	0.25
23	0.27	0.32	0.35	0.37	0.38	0.39	0.39	0.39	0.40	0.42	0.39	0.36	0.33
24	0.32	0.38	0.41	0.43	0.44	0.46	0.46	0.47	0.47	0.50	0.46	0.43	0.40
25	0.37	0.44	0.47	0.49	0.51	0.53	0.54	0.55	0.55	0.58	0.54	0.51	0.48
26	0.43	0.50	0.54	0.56	0.58	0.60	0.61	0.62	0.62	0.66	0.62	0.58	0.55
27	0.49	0.57	0.61	0.63	0.65	0.68	0.68	0.69	0.70	0.74	0.70	0.65	0.62
28	0.56	0.64	0.68	0.70	0.72	0.76	0.76	0.78	0.78	0.82	0.78	0.72	0.70
29	0.63	0.71	0.75	0.78	0.79	0.84	0.84	0.86	0.86	0.90	0.86	0.80	0.78
30	0.70	0.78	0.82	0.87	0.87	0.92	0.92	0.94	0.94	0.98	0.94	0.88	0.86
35	1.10	1.17	1.22	1.24	1.30	1.32	1.33	1.35	1.36	1.39	1.34	1.27	1.25
40	1.50	1.61	1.67	1.71	1.73	1.79	1.79	1.80	1.82	1.83	1.78	1.69	1.65
50	—	2.65	2.71	2.74	2.78	2.80	2.80	2.80	2.80	2.79	2.70	2.56	2.51
60	—	3.87	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.90	3.82	3.70	3.43	3.41
70	—	—	5.18	5.20	5.14	5.13	5.10	5.08	5.06	4.90	4.72	4.47	4.35
80	—	—	6.62	6.59	6.54	6.46	6.38	6.30	6.26	6.06	5.82	5.50	5.33

Die neuerdings angeregte Einführung einer Normaltemperatur von 15° ist nicht hinreichend gerechtfertigt, um die dadurch hervorgerufenen Uebelstände erträglich erscheinen zu lassen.

b) **Mittelst anderer Art der Bestimmung des spec. Gewichtes.**
Statt der Spindeln oder Saccharometer kann man sich auch verschiedener

Einrichtungen bedienen, welche das specifische Gewicht in absoluten Zahlen ergeben, woraus sich dann nach den Tafeln (s. o.), ebenso wie aus den Angaben des Densimeters der Zuckergehalt ergibt.

Solche sind das Piknometer und die Wagen für specifisches Gewicht von Mohr, Westphal, Reimann, Riemann u. A. Ihre Anwendung ist vorzüglich dann angezeigt, wenn nur so geringe Menge Flüssigkeit zur Verfügung stehen, dass eine Spindelung nicht möglich ist. In allen anderen Fällen ist dem Aräometer der Vorzug zu geben, namentlich bei der Fabrikpraxis, wobei meist hinreichende Mengen zur Untersuchung verfügbar sind. Bei Beobachtungen mit der Wage tritt der oben beim Densimeter angeführte Fall ein, nur wenn die Zehntel-Milligramme genau zu ermitteln sind, kann der Procentgehalt genau gefunden werden, und es ist nicht abzusehen, wesshalb man nicht genaue Spindeln mit genau abzulesenden Zehnteln vorziehen sollte, deren Handhabung viel einfacher, dabei ungleich weniger Zeit erfordernd ist. Der Gebrauch des Piknometers ist auf die Fälle zu beschränken, wo nur so geringe Mengen Flüssigkeit zur Verfügung stehen, dass diese für das Erforderniss des genauen, grossen Saccharometers (etwa 200—300 ccm) nicht hinreichen. Andernfalls sollte man von den gewöhnlichen kleinen Piknometern ganz absehen und höchstens solche von mehreren hundert Cubikcentimetern Inhalt benutzen. Welche von den oben angegebenen Vorrichtungen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes genauere Resultate giebt, erscheint hiernach weniger wichtig, als die Frage nach den möglichst genauen Saccharometern. Man bediene sich nur solcher, welche man bei der Normaltemperatur, nach Abtrocknen des Stieles und bei regelmässiger Bildung des Meniscus sorgfältigst geprüft und auf mindestens $\frac{1}{2}$ -Zentelprocent genau gefunden hat.

In der Praxis kommt man selten in die Lage, die Dichtigkeit und demnach den Gehalt vollkommen reiner Zuckerlösungen zu bestimmen; dennoch benutzt man die angegebenen Methoden zur Prüfung auch solcher Flüssigkeiten, welche mehr oder weniger fremde Stoffe neben Zucker gelöst enthalten.

Wenn diese Stoffe die Dichtigkeit ihrer Lösungen in demselben Grade beeinflussten wie der Zucker, so würde das Saccharometer bei Gemischen den Gehalt der Lösung an allen gelösten Stoffen zusammen oder an Trockensubstanz überhaupt ergeben. Da aber die fremden Stoffe (der „Nichtzucker“) sich von dem Zucker verschieden verhalten, so sind die Aräometer als Dichtkeitsmesser zwar richtig, nicht aber die Uebersetzung der gefundenen Dichtigkeit in Procente gelöster Substanz, noch weniger in Procente gelösten Zuckers allein. Man findet daher durch die aräometrische oder Dichtkeitsbestimmung nur die scheinbare Trockensubstanz. Dieselbe ist von der wirklichen um so mehr verschieden, je mehr Nichtzucker vorhanden ist, und der scheinbare Zuckergehalt nähert sich dem wirk-

lichen Zuckergehalt um so mehr, je geringer die vorhandene Menge gelöster Nicht-Zuckerstoffe ist.

c) **Nach der Polarisation.** Die Bestimmung des Rohrzuckers geschieht in genauere Weise mittelst des Polarisationsinstrumentes, welches auf der Eigenschaft des Zuckers beruht, eine Drehung der Polarisationsebene zu bewirken, deren grösserer oder geringerer Betrag mittelst des genannten Instrumentes genau gemessen wird. Es werden dazu genau bemessene Längenausdehnungen der im bestimmten Verhältniss dargestellten zuckerhaltigen Lösungen dem Durchgange eines polarisirten Lichtstrahles, und die auf demselben hervorgebrachte Ablenkung der Beobachtung unterworfen. Der Betrag der Ablenkung oder Drehung wächst bei gleicher Länge der Flüssigkeitsschicht mit der Menge des in der Lösung enthaltenen Zuckers und es wird daher letztere aus der ersteren abgeleitet.

Man benutzt, nachdem der Apparat von Mitscherlich aufgehört hat, für die Technik von Bedeutung zu sein, hauptsächlich die nachstehend verzeichneten Polarisationsinstrumente:

1. den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler,
- 2) den Halbschatten-Apparat mit Keilcompensation und Ventzke'scher Scala von Schmidt-Haensch,
- 3) den Apparat von Soleil-Dubosq,
- 4) den Apparat von Laurent,
- 5) das Polaristrobometer von Wild.

Von diesen Apparaten sind die beiden ersten diejenigen, welche in Deutschland und Oesterreich fast ausschliesslich benutzt werden, die Apparate von Soleil-Dubosq und Laurent sind in Frankreich, Belgien und Holland üblich. Dagegen hat das Polaristrobometer von Wild vorläufig in der grossen Praxis eine ausgebreitete Verwendung noch nicht gefunden.

1) Der Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler.

Der Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler wurde zuerst im Jahre 1848 von Soleil in Paris construirt und später von ihm und Dubosq weiter verbessert. Ventzke gab ihm für Deutschland eine andere Scala, von Scheibler endlich rühren einige mechanische Abänderungen her.

Man ermittelt bei diesem Apparate nicht direct die Drehung der Polarisationsebene, wie es z. B. bei dem älteren Apparat von Mitscherlich der Fall war, sondern zunächst die Dicke einer Quarzplatte, deren Drehungsvermögen demjenigen gleich ist, welches die zu prüfende Zuckerslösung besitzt.

Es stützt sich diese Construction im Wesentlichen auf den Umstand, dass mit der Dicke der Quarzplatte ihr Drehungsvermögen wächst, und dass es Quarzkrystalle giebt, welche die Polarisationsebene nach rechts,

andere, welche dieselbe nach links drehen, sowie auf die daraus folgende Thatsache, dass beim Durchgang eines polarisirten Lichtstrahles durch mehrere Schichten von entgegengesetztem Drehungsvermögen die Wirkungen derselben je nach der Länge (oder Dicke) der Schichten sich ganz oder theilweise aufheben.

Die optische Einrichtung des Instrumentes ist derart, dass die von der Lichtquelle — einer Gas- oder Petroleumlampe — in den Apparat eintretenden Strahlen zunächst durch ein Kalkspathprisma polarisirt werden. Der aus dem Polarisator austretende Lichtstrahl trifft eine sogenannte Doppelplatte, eine Quarzplatte von ganz genau bemessener Dicke (3,75 mm), aus zwei gleichen Hälften bestehend, deren eine, *l*, Fig. 11, aus einem linksdrehenden, deren andere Hälfte, *r*, aus einem rechtsdrehenden Krystall geschnitten ist. Beim Hineinsehen in den Apparat erscheint durch diesen Umstand das runde Gesichtsfeld durch einen senkrechten Strich — die Stossfuge jener beiden Hälften — getheilt. Beim Durchgehen durch diesen Doppelquarz wird das gewöhnliche — weisse — Tages- oder Lampenlicht in seine verschiedenfarbenen Strahlen zerlegt. Ein Theil derselben wird vermöge der Stellung ihrer Polarisations-ebenen durch das analysirende Nicol für das Auge unwirksam gemacht. Die übrigen ertheilen dem Doppelquarz eine bestimmte Mischfarbe, eine blassblauviolette Färbung, welche bei der geringsten Veränderung der Polarisations-ebene in Blau oder Roth übergeht. Dieser bestimmte Farbenton heisst die Uebergangsfarbe. Beide Hälften der Quarzdoppelplatte erscheinen genau gleich gefärbt, da sie, beide gleich dick, somit die Polarisations-ebene gleich stark drehen. Die aus dieser Doppelplatte austretenden Lichtstrahlen treffen im vorderen Theile des Apparates eine Quarzplatte *Q*, Fig. 12, von beliebig gewählter Dicke und Drehung — einerlei, ob rechts- oder linksdrehend — und hinter derselben ein zusammengehöriges Plattenpaar, *NN'*, von unter sich gleicher, aber der Platte *Q* entgegengesetzter Drehung. Dieses Plattenpaar ist derartig construirt, dass eine Verminderung oder Vergrösserung der Gesamtdicke ermöglicht werden kann, und zwar erreicht man dies durch die in der Fig. 12 angegebene, keilförmige Gestalt der beiden Platten und durch eine mechanische Verschiebung des einen beweglichen Keiles vor dem anderen feststehenden. Bei einer bestimmten Stellung ist die Gesamtdicke von *NN'* genau gleich der Dicke von *Q* und in diesem Falle heben sich natürlich die beiderseitigen, sich entgegenstehenden Wirkungen bezüglich der Drehung der Polarisations-ebene vollständig auf.

Dem Auge des Beobachters zugekehrt, befindet sich vor den Quarzkeilen das zweite — analysirende — Nicol'sche Prisma (der Analysator) und

Fig. 11.

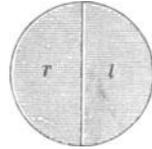
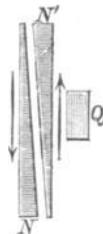


Fig. 12.



ein kleines, verstellbares Fernrohr, um bei verschiedenartigem Sehvermögen der Beobachter stets ein scharfes Bild einstellen zu können. Ist die Gesamtdicke der Keile NN' gleich der Dicke der Platte Q , so erscheint das Gesichtsfeld des beleuchteten Apparates gleichfarbig.

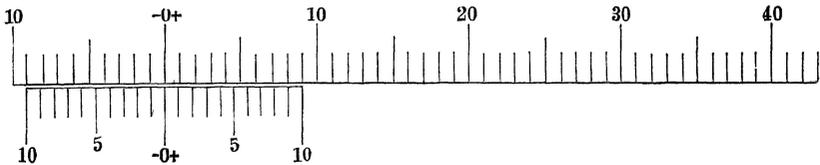
Bei dieser Stellung der einzelnen Theile steht das Instrument, wie man sich ausdrückt, „auf dem Nullpunkte“.

Bringt man eine, die Polarisationssebene drehende Substanz — für den vorliegenden Fall also eine Zuckerlösung — in den Apparat, so addirt sich nun deren eigenes Drehungsvermögen dem der einen, mit ihr in gleicher Richtung drehenden Hälfte der Doppelplatte hinzu, die Ablenkung der Strahlen nach der einen Seite wird überwiegend, die Farbgleichheit wird dadurch aufgehoben und die beiden Hälften des Gesichtsfeldes erscheinen verschieden gefärbt. Um diese Wirkung wieder aufzuheben und die Farbgleichheit wieder herzustellen, bedarf es nur einer entsprechenden Verschiebung des einen der oben erwähnten Quarztheile NN' , einer Vermehrung der Gesamtdicke beider und damit des gemeinschaftlichen Drehungsvermögens.

Der Betrag dieser Vermehrung, welcher der Länge und dem Zuckergehalt der eingeschalteten Flüssigkeitsschicht genau entspricht, wird an einer mit den Quarzkeilen in directer Verbindung stehenden Theilung abgelesen.

Zu diesem Zwecke befindet sich auf der Messingfassung der beweglichen keilförmigen Platte eine Theilung oder Scala aufgeschraubt, auf der Fassung oder dem Rahmen des feststehenden Keiles und eng an die Scala

Fig. 13.

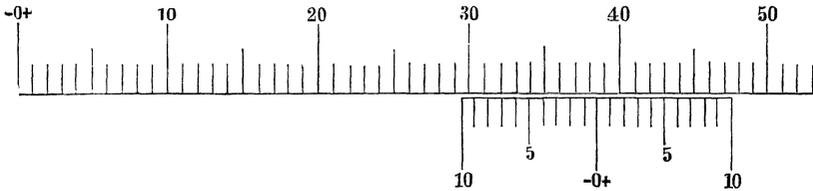


sich anlegend, ein Index oder ein sogenannter Nonius, ein verjüngter Maasstab, dessen Einrichtung es ermöglicht, Zehntel der Grade, welche die Scala zeigt, direct abzulesen. Auf einem solchen Nonius ist der Raum von neun Theilen der Scala in zehn gleiche Theile getheilt, jeder Grad des Nonius daher um ein Zehntel kleiner als ein Grad der Scala. Man liest mittelst desselben derartig ab, dass der Nullpunkt des Nonius die ganzen Grade, und derjenige Theilstrich des Nonius, welcher mit einem Theilstrich der Scala zusammenfällt oder eine gerade Linie bildet, die Zehntel eines Grades angiebt. Die Fig. 13 zeigt diejenige Stellung der Scala und des darunter befindlichen Nonius, wie sie dem Nullpunkte

des Apparates entspricht. Die beiderseitigen Nullpunkte müssen genau zusammenfallen, die dazu gehörigen Theilstriche genau eine einzige gerade Linie bilden.

Würde aber z. B. nach einer Verschiebung des Keiles der Nullpunkt des Nonius beim Ablesen, wie Fig. 14 zeigt, zwischen 38° und 39° der Scala gefunden werden und der fünfte Theilstrich des Nonius (nach rechts gezählt) mit einem Theilstrich der Scala eine gerade Linie bilden, so würde in diesem Falle $38,5^\circ$ als Betrag der Drehung abzulesen sein. (Bei Links-

Fig. 14.



drehung werden die links vom Nullpunkte befindlichen Theilstriche des Nonius gezählt.)

Die Verschiebung selbst geschieht vermittelt eines gezahnten Triebes, welcher in eine an dem Rahmen des beweglichen Keiles befindliche Zahnstange eingreift.

Es gestattet diese Einrichtung also zunächst die Ermittlung, um wie viel die Gesamtdicke der beiden Quarzkeile vermehrt werden musste, um den Drehungsbetrag oder die Rotation einer eingeschalteten Zuckerlösung wieder auszugleichen oder zu compensiren.

Die Quarzplatte Q mit den dazu gehörigen Quarzkeilen NN' wird aus diesem Grunde der Rotationscompensator genannt.

Durch genaue Versuche ist festgestellt, dass die Vermehrung der Gesamtdicke der Quarzkeile um ein Millimeter die drehende Wirkung einer Zuckerlösung aufhebt, welche, bei 200 mm Länge 16,35 g reinen und trockenen Zucker¹⁾, zu 100,0 ccm Flüssigkeit aufgelöst, enthält.

Die Scala, welche der Apparat ursprünglich in Frankreich erhielt, war auf Grund der vorstehenden Thatsache construirt worden. Der Raum zwischen dem mit 0° bezeichneten Punkte und demjenigen, bei welchem nach Einschaltung jener Zuckerlösung und stattgehabter Verschiebung der Keile Farbgleichheit wieder eintrat, wurde in 100 gleiche Theile oder Grade getheilt. Jeder Grad dieser französischen Scala entspricht also einem Gehalt von 0,1635 g chemisch reinem Zucker in 100 ccm Flüssigkeit.

¹⁾ Nach neueren Bestimmungen 16,197 oder 16,20.

Wie schon bemerkt, ersetzte Ventzke diese Scala durch eine andere, indem er eine wässrige Lösung von reinem Zucker, welche bei $17,5^{\circ}$ C. ein spezifisches Gewicht von 1,1000 zeigte, in einem Rohr von 200 mm Länge in den Apparat einlegte und den Punkt der beobachteten Ablenkung, also denjenigen, bei welchem bei dieser Lösung nach dem Verschieben der Quarzkeile wieder völlige Farbgleichheit eintrat, mit 100 bezeichnete. Auch hier wurde der Abstand zwischen beiden Punkten in 100 gleiche Theile getheilt.

Den Graden für rechtsdrehende Flüssigkeiten giebt man das Zeichen +, für Untersuchungen linksdrehender Substanzen ist die Eintheilung der Scala über den Nullpunkt hinaus etwa bis 40° fortgesetzt, und man bezeichnet diese Grade mit dem Zeichen —

Da eine reine Zuckerlösung vom spezifischen Gewicht 1,1000 (bei $17,5^{\circ}$ C.) genau 26,048 g reinen und trockenen Zucker in 100 ccm enthält, so entspricht demnach jeder Grad der Ventzke'schen Scala einer Zuckermenge von 0,26048 in 100 ccm Lösung.

Diese Gewichtsmenge, 26,048 g, nennt man das Normalgewicht des Apparates. Wägt man dieses Quantum von einem beliebigen Zucker oder zuckerhaltigen Stoffe ab, löst oder verdünnt zu 100 ccm Flüssigkeit und bestimmt mittelst eines Rohres von 200 mm Länge deren Drehung, so stellt die gefundene Zahl, wie sie auf der Scala mit Zuhülfenahme des Nonius abgelesen wird, sofort und ohne weitere Rechnung den Gehalt der verwendeten Zuckerprobe an reinem, trockenem Zucker in Gewichtsprocenten dar. Es ergibt sich dies aus folgender, einfacher Betrachtung:

Hätte man im Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat nach diesem Verfahren z. B. bei einem Rohrzucker + $90,5^{\circ}$ abgelesen, so würden, da $1^{\circ} = 0,26048$ g Zucker, mithin $90,5^{\circ} = 90,5 \times 0,26048 = 23,5734$ g Zucker entsprechen.

Enthalten aber die verwendeten 26,048 g Rohrzucker nur 23,5734 g reinen Zucker, so enthalten

$$100 \text{ g} = \frac{100 \times 23,5734}{26,048} = 90,5 \text{ Procent,}$$

eine Zahl, welche also mit der directen Ableseung genau übereinstimmt.

Sie lässt sich auch durch folgende Rechnung ableiten:

26,048 g polarisirten $90,5^{\circ}$, enthalten also $90,5 \times 0,26048$ g Zucker;

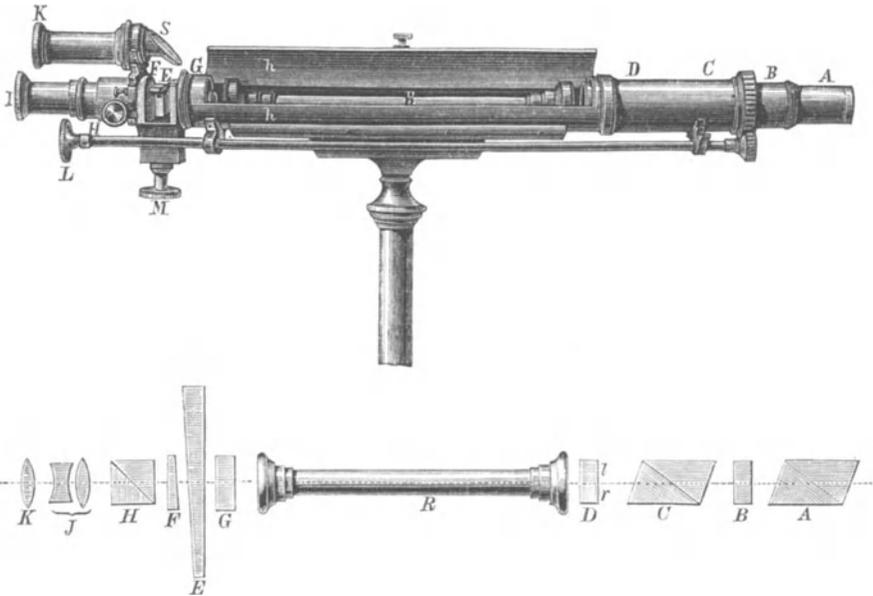
$$1 \text{ g demnach } \frac{90,5 \times 0,26048}{26,048}$$

$$100 \text{ g also } \frac{100 \times 90,5 \times 0,26048}{26,048} \text{ oder } 90,5 \text{ Procent.}$$

Fig. 15 (S. 237) zeigt die Einrichtung, welche dem Soleil-Ventzke-Scheiblerschen Apparate jetzt gegeben wird und bietet zugleich Gelegenheit, einige andere Punkte kurz noch anzudeuten.

Ausser den wesentlichen, oben schon aufgeführten optischen Theilen befindet sich zunächst an dem der Beleuchtungslampe zugekehrten Ende des Apparates eine, Regulator genannte, Vorrichtung, welche aus einem Nicol'schen Prisma *A* und einer rechts- oder linksdrehenden Quarzplatte *B* besteht. Sie hat den Zweck, dem Gesichtsfelde resp. der Doppelplatte *D* auch bei Lampenlicht, welches die verschiedenfarbigen Strahlen in einem etwas anderen Verhältnisse enthält, wie das weisse Tageslicht, oder auch bei Verwendung schwach gefärbter Flüssigkeiten jene oben erwähnte empfindliche Uebergangsfarbe zu geben, bei welcher selbst der geringste Farbenunterschied der beiden Hälften noch wahrgenommen werden kann.

Fig. 15.



Die drehende Wirkung der Quarzplatte *B* kann auf die Farbgleichheit der Doppelplatte *D* aus dem Grunde nicht störend einwirken, weil das dazwischen liegende polarisirende Nicol *C* die durchgehenden Strahlen wieder in ein und derselben Ebene vereinigt. Es ist aber durch eine Drehung dieses Regulators um seine Längsaxe jede dem Beobachter zusagende Farbe hervorzurufen, und der Bequemlichkeit halber ist die Bewegung desselben mittelst Zahnrad und Triebstange nach vorn, nach *L*, verlegt.

Bei *C* befindet sich das polarisirende Nicol'sche Prisma, bei *D* die Doppelplatte (Fig. 15). *G* und *EF* sind der Rotationscompensator, dessen einer Theil *E* und mit demselben die Scala durch die Schraube *M*

bewegt wird, während F den Nonius trägt und unverschiebbar ist. Dieser feststehende, den Nonius tragende Keil F war bei dem älteren Instrumente beweglich und mit E gleich lang, er wird jetzt aus technischen Gründen wesentlich kürzer gestaltet. Die Neigung seiner Längsflächen gegen einander ist natürlich unverändert geblieben.

H ist das vordere analysirende Prisma, regulirbar durch eine Schraube, für den Fall, dass beim Arbeiten durch irgend welchen Zufall seine Stellung verändert worden ist. Man überlässt diese Regulirung am besten durchaus sachgeübten Händen.

K stellt ein kleines, hinten mit einem Spiegel s versehenes Vergrößerungsglas zum bequemen Beobachten der Scala vor, I das schon oben erwähnte Fernrohr für die Beobachtung des Gesichtsfeldes.

Durch ein gelindes, drehendes Hineinschieben oder Herausziehen der beweglichen Hülsen dieser beiden Theile gelingt es leicht, den Apparat der Sehweite jedes Beobachters anzupassen. Man verschiebt sie so lange, bis einerseits die Graduirung der Scala und des Nonius, andererseits der das Gesichtsfeld theilende senkrechte Strich (die Stossfuge der Doppelplatte) vollständig klar und scharf zu erkennen sind.

Bei R , sichtbar durch den aufgeschlagenen Deckel der Rohrhülse, befindet sich das Beobachtungsrohr, welches nach Schluss des Deckels von allem äusseren Lichte abgeschlossen ist.

Stellt man die Scala genau auf 0° , so müssen beim Hineinsehen in den beleuchteten Apparat beide Scheibenhälften vollkommen gleich gefärbt erscheinen, welche Farbe man auch dem Gesichtsfelde durch Drehen des Regulators, resp. des Knopfes L giebt. Ist diese Farbgleichheit nicht vorhanden, so muss der Nullpunkt berichtigt werden.

Zu dem Ende stellt man ohne Berücksichtigung der Scala Farbgleichheit ein, setzt den dem Apparat beigegebenen kleinen Schraubenkopf auf einen, an der den Nonius tragenden Messingfassung befindlichen vierkantigen Stift (auf der Abbildung nicht sichtbar) und verschiebt den Nonius durch leises Drehen, bei gleichzeitiger Beobachtung der Scala um so viel, dass nunmehr der Nullpunkt genau einsteht.

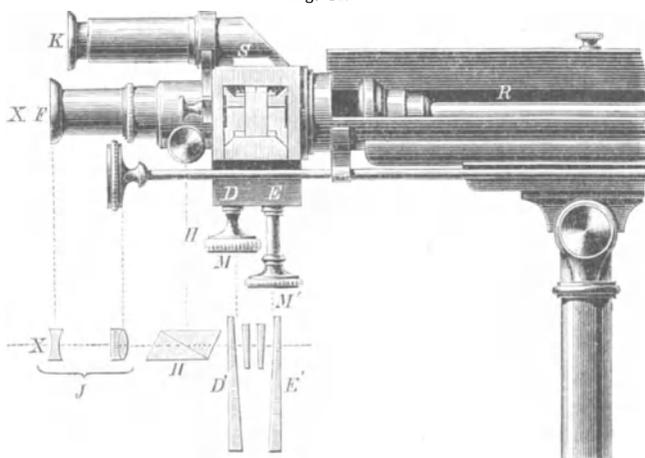
Anstatt des Nullpunktes kann man auch den Drehungsbetrag berichtigen. Hätte man z. B. gefunden, dass der Apparat bei Farbgleichheit nicht 0° , sondern $+0,2^{\circ}$ zeigt, so würden demgemäss alle Ablesungen um $0,2$ zu hoch ausfallen. Man müsste deshalb in solchem Falle bei den folgenden Zucker-Untersuchungen den gefundenen Drehungsbetrag um $0,2$ vermindern; hätte man dagegen eine Abweichung nach links, also vielleicht $-0,2^{\circ}$ anstatt 0° gefunden, so würden die später ermittelten Drehungsbeträge um zwei Zehntel zu niedrig ausfallen und dementsprechend um ebensoviel vergrößert werden müssen.

Man thut gut, die Einstellung auf den Nullpunkt recht häufig zu prüfen, entweder bei geschlossenem Apparat, ganz ohne Beobachtungsröhre, oder besser, indem man eine solche mit destillirtem Wasser gefüllt einlegt.

Eine weitere Prüfung der Richtigkeit des Apparates ist die Einstellung des 100-Punktes. Am richtigsten bereitet man sich zu diesem Zwecke eine Lösung von 26,048 g reinem trockenen Zucker zu 100 ccm Flüssigkeit (oder 13,024 g zu 50 ccm) und prüft dieselbe mit dem 200 mm-Rohr. Sie muss genau $+ 100,0^{\circ}$ drehen.

Kann man sich nun zwar auf diese Weise über die Richtigkeit der Quarzkeile und der Scala bezüglich der Lage des Null- und des 100-Punktes leicht vergewissern, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dass in dem dazwischen liegenden Theile der Scala sich Fehler vorfinden. Um auch hier, also über die ganze Ausdehnung der Scala, eine Controle ausüben zu können, haben die Mechaniker Schmidt und Haensch dem Apparat eine äusserst sinnreiche Einrichtung, nämlich eine zweite Keilcompensation hinzugefügt. Sie setzen nämlich bei den damit versehenen Instru-

Fig. 16.



menten, welche sie Apparate mit doppelter Keilcompensation nennen, an die Stelle der Quarzplatte *G* des Rotationscompensators (Fig. 15, S. 237) ein zweites Paar von Quarzkeilen, von genau gleichen Verhältnissen, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen, wie das erste. Auch von diesem zweiten Keilpaare ist der eine Keil unveränderlich festgestellt und kurz gehalten, der andere länger und beweglich, vor jenem verschiebbar. Jeder Keil trägt Scala und Nonius in der eben beschriebenen Weise, und zwei Stellschrauben vermitteln unabhängig von einander die Verschiebung der beweglichen Keile.

Alle übrigen Verhältnisse sind ungeändert geblieben. Die Fig. 16 zeigt die Anordnung dieser doppelten Keilcompensation; *J* sind die optischen Theile

des verschiebbaren Fernrohres, *H* ist das analysirende Nicol, *D'* das erste Keilpaar und *E'* das an die Stelle der einfachen Quarzplatte *G* (Fig. 15) eingeführte zweite Keilpaar; *MM'* bezeichnen die Stellschrauben für je eine Scala. Die übrigen Theile der Figur bedürfen einer abermaligen Erwähnung nicht.

Die Scala des vorderen Keilpaares (Arbeitskeil) besitzt eine schwarze, die des hinteren Keilpaares (Controlkeil) eine rothe Theilung, durch das Fernrohr betrachtet erscheinen beide Scalen übereinanderstehend. Natürlich wird Farbgleichheit eintreten, sobald die Gesamtdicke des einen Keilpaares der des anderen genau gleich ist, und es müssen, falls dieselben auf allen Punkten richtig hergestellt sind, auch bei gleich grossen Verschiebungen die beiderseitigen Scalenangaben überall gleichwerthig sein. Man prüft die Richtigkeit des Instrumentes, indem man den Arbeitskeil auf 10, 20, 30, 40° der schwarzen Scala stellt und dann beobachtet, ob beim Verschieben des Controlkeils die Farbgleichheit an genau den nämlichen Theilstrichen der zweiten, rothen Scala eintritt.

Stehen beide Scalen auf 0° und ist nach Einlegung einer Zuckerlösung eine Verschiebung des Arbeitskeiles (der schwarzen Scala) auf + 90° erforderlich, um wieder Farbgleichheit zu erhalten, so muss, falls der Apparat und die Ablesung richtig, nach Entfernung der Zuckerlösung Farbgleichheit wieder eintreten, wenn nach Verschiebung des Controlkeils der Nonius der rothen Scala ebenfalls + 90° zeigt.

Was die Lichtquelle für die Apparate nach Soleil-Ventzke-Scheibler, — die Beobachtungslampen — anbetrifft, so benutzt man entweder Petroleumbrenner oder Gaslampen, und zwar nur solche mit Flachbrennern, da das Licht runder, sogenannter Argand-Brenner Anlass zur Entstehung von dunklen Streifen in dem erleuchteten Gesichtsfelde giebt. Zur Erzielung grösserer Helligkeit werden mehrere Flachbrenner hintereinander gestellt. Die sogenannte Hink'sche Lampe für Petroleum besitzt deren zwei, die Gaslampe von Schmidt und Haensch drei. Die Lampen tragen zweckmässig eine Vorrichtung, welche das Auge des Beobachters vor den directen Strahlen schützt und gleichzeitig ein möglichst intensives Licht in den Apparat sendet. Am besten eignet sich dazu ein inwendig weisser, mit seitlichem Ansatz versehener Thoncylinder. Auch ein passend angebrachter Schirm von Pappe leistet für den erstgenannten Zweck gute Dienste. Man hüte sich, die Lampe dem Apparat allzu nahe zu stellen. Auch hüte man sich vor jedem etwa seitlich das beobachtende Auge treffenden Licht.

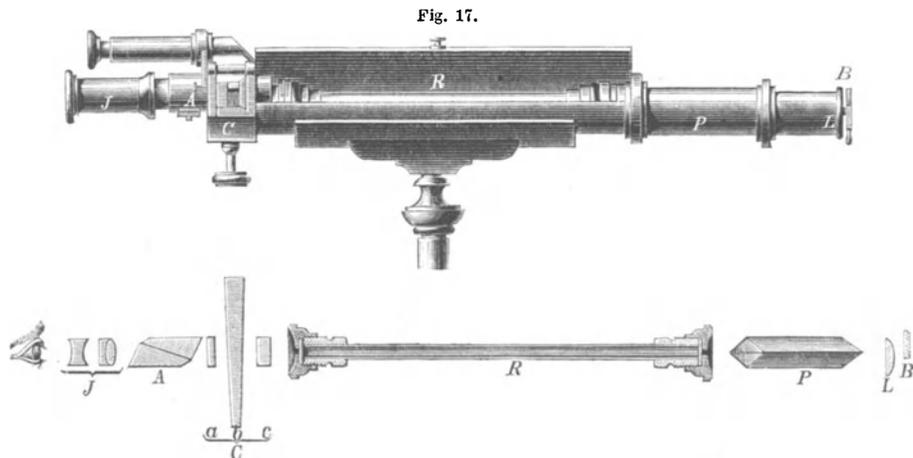
2. Der Halbschatten-Apparat mit Keilcompensation und Ventzke'scher Scala von F. Schmidt und Haensch.

Die Construction der sogenannten Halbschatten-Apparate schliesst die Farbenerscheinungen vollständig aus, der Beobachter erblickt in dem beleuchteten Apparat ein rundes, durch einen feinen senkrechten Strich in

zwei gleiche Hälften getheiltes Gesichtsfeld, welches durchaus keine eigentlichen Farbenunterschiede zeigt, sondern bei gewissen Stellungen des analysirenden Nicols die eine Hälfte dunkel (beschattet), die andere Hälfte hell beleuchtet erscheinen lässt. Steht der Apparat auf 0° , resp. auf dem Einstellungspunkte, so bilden unter gleichzeitigem, fast gänzlichem Unsichtbarwerden des Trennungs-Striches beide Hälften eine graugelbe, ganz gleichmässig schwach beschattete Fläche.

Man stellt bei diesen Apparaten auf „gleichmässige Beschattung“ ein, doch richtet man sich besser nach dem Augenblick des Durchganges des Schattens durch die Mitte des Sehfeldes.

In der äusseren Anordnung der einzelnen Theile dem Farbenapparat sehr ähnlich, fehlt dem Halbschatten-Apparat die Regulator-Vorrichtung, das polarisirende Nicol und die Quarz-Doppelplatte jenes Instrumentes. An die Stelle dieser Theile ist, wie Fig. 17 zeigt, der Lichtquelle zu-



nächst eine gewöhnliche, convexe Linse L angebracht, durch welche die Strahlen zu dem besonderen und Hauptbestandtheile des Apparats¹⁾, dem Halbschatten-Prisma P , gelangen. Dieses, ein Zwilling-Nicol, dient als Polarisator und bringt gleichzeitig vermöge seiner eigenthümlichen Construction, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, die gleichmässige Beschattung des Gesichtsfeldes hervor.

Eine an dem Prisma befindliche, senkrecht stehende Fuge, welche durch Zusammenkitten zweier Schnittflächen in der oberen Hälfte des Prismas entsteht, theilt als der schon erwähnte feine Strich das Gesichtsfeld in zwei gleiche Halbscheiben.

¹⁾ Construiert nach dem Vorgange von Jellet und Cornu, deren Apparate aber, für gewöhnliches Lampenlicht nicht brauchbar, beide Natriumlicht erfordern.

R ist das Beobachtungsrohr. Der vordere, dem Auge des Beobachters zugekehrte Theil, der Oculartheil, enthält genau wie bei dem Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler zunächst den Rotationscompensator C , von dessen beiden, gleichdrehenden Quarzkeilen: a , feststehend, den Nonius, b , verschiebbar, die Scala trägt, sodann das analysirende Nicol A und schliesslich das Fernrohr J . Das letztere wird so eingestellt, dass der das Gesichtsfeld theilende senkrechte Strich dem Auge klar und deutlich erscheint.

Die Bewegung der Scala, die Eintheilung derselben und die Art und Weise ihrer Ablesung sind ebenfalls unverändert von dem Farbenapparat herübergenommen. Es empfiehlt sich, die Einstellung vorzunehmen nicht auf gleiche Beschattung beider Hälften des Sehfeldes, sondern auf den Augenblick, wo ein schattenartiger Streifen durch die Mittellinie des Feldes geht.

Bei der Nullpunktstellung zeigt der Apparat die obenerwähnte gleichmässige Beschattung beider Hälften des Gesichtsfeldes; dieselbe ändert sich sofort nach Einschaltung einer die Polarisationsenebene drehenden Substanz, und erfordert zur Wiederherstellung der erstgenannten Erscheinung eine entsprechend grosse Verschiebung des Quarzkeiles b , bis dass durch die so herbeigeführte Verstärkung des Keilpaares die optische Wirkung der eingeschalteten Substanz compensirt worden ist.

Die Grösse des Normalgewichts und die Berechnung, ebenso wie die Controlirung der Richtigkeit des Nullpunktes und des 100-Punktes sind genau wie für den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler angegeben.

Auch der Halbschatten-Apparat hat durch die Anbringung der im vorhergehenden Abschnitt näher beschriebenen doppelten Keilcompensation eine wesentliche Vervollkommnung erfahren, und es ist der Apparat für die Zuckerbestimmung in gefärbten Flüssigkeiten ganz vorzugsweise geeignet. Man ist im Stande, noch vollständig sichere Beobachtungen auszuführen, wo der Farbenapparat eine Untersuchung nicht mehr zulässt oder vorher eine umständliche Entfärbung verlangt. Von besonderem Werth endlich ist der Halbschatten-Apparat für Personen mit mangelhaftem Farbensinn.

3. Der Apparat von Soleil-Dubosq.

Der nur noch selten verwendete Apparat von Soleil-Dubosq unterscheidet sich von dem oben beschriebenen Instrumente Soleil-Ventzke-Scheibler im Wesentlichen darin, dass die Scalen-Eintheilung eine andere ist und dass bei der Quarzkeilcompensation beide Keile gleich lang, beide beweglich und verschiebbar sind. Gewöhnlich findet sich auch der Regulator zur Einstellung der Uebergangsfarbe in dem vorderen Theile zwischen dem Fernrohr und dem analysirenden Nicol eingeschaltet und ist hier mittelst eines vortretenden Messingringes drehbar.

Der Nullpunkt des Apparates ist, wie bei dem Instrument von Soleil-Ventzke-Scheibler, die Stellung, bei welcher die beiden Keile des Compensators einerseits, und die Quarzplatte desselben andererseits genau dieselbe Dicke besitzen. Der mit „100“ zu bezeichnende Punkt wird gefunden, wenn durch die Verschiebung der Quarzkeile eine Verstärkung ihrer Gesamtdicke um 1 mm stattgefunden hat. Es entspricht also die Entfernung von 0° bis 100° der Scala dem Drehungsvermögen einer Quarzplatte von 1 mm Dicke.

Genau denselben Drehungsbetrag ruft in 200 mm langer Schicht eine Rohrzuckerlösung hervor, welche 16,350 g reinen Zucker, zu 100 ccm Flüssigkeit aufgelöst, enthält. Jeder Grad der Theilung entspricht daher 0,1635 g Zucker in 100 ccm Lösung.

Das Normalgewicht für diesen Apparat ist dementsprechend 16,35 g, welche Menge bei Untersuchungen auf Zucker abzuwägen, auf 100 ccm zu lösen resp. zu verdünnen und in einer 200 mm langen Röhre zur Beobachtung zu bringen ist. Als Lichtquelle dient auch bei diesem Instrument das gewöhnliche weisse Licht einer Gas- oder Petroleumflamme mit Flachbrenner. Nach neueren Bestimmungen wird meist 16,19 g oder 16,20 g als Normalzahl genommen.

4. Die Beobachtungsröhren und die Deckgläser.

Die Länge für die Normal-Röhre beträgt bei allen Apparaten 200 mm (2 dcm). Ausserdem kommen auch Röhren von 100 und solche von 400 mm Länge in Anwendung. Die Ablesungen sind dann zu verdoppeln oder zu halbiren.

Die Röhren werden entweder von Glas mit aufgekitteten Messingköpfen oder ganz aus Messing hergestellt. Für die gewöhnlichen Beobachtungen sind die letzteren schon ihrer grösseren Haltbarkeit wegen vorzuziehen, bei Polarisationen invertirter, saurer Lösungen indessen nur Glasröhren anwendbar.

Man prüft die richtige Länge der Beobachtungsröhren mittelst Messing- oder Stahlstäbchen, welche genau 200 bez. 100 oder 400 mm lang sind. Ein solcher Metallstab, dessen Endflächen genau senkrecht zur Längsaxe stehen müssen, darf in einer mit Deckplättchen geschlossenen Röhre sich weder bewegen, noch den genauen Anschluss der Deckplättchen hindern.

Beim Reinigen der Röhren sind stets beide Verschlussköpfe abzunehmen und nach gründlichem Abspülen mit reinem Wasser alle einzelnen Theile sorgfältig zu trocknen. Mittelst eines passenden (hölzernen) Stäbchens schiebt man zu diesem Zwecke einige Pfropfen von zusammengerolltem Filtrirpapier durch die Röhre, bis sie beim Hindurchblicken spiegelblank erscheint. Die Endflächen der Röhren bedürfen ganz besonderer Schonung und müssen vor jeder Verletzung sorglich gehütet werden. Die

Gummiringe sind häufig zu erneuern; harte und verschobene Ringe bewirken bisweilen eine schiefe Stellung der Deckgläser, wodurch sofort eine störende Ablenkung der Lichtstrahlen hervorgerufen wird. Verbögene Messingröhren oder Röhren, deren Endflächen nicht genau senkrecht zur Längsaxe stehen, veranlassen eine schräge Lage der Deckgläser und somit fehlerhafte Beobachtungen. Man entdeckt einen solchen Fehler an den Röhren leicht durch ein scheinbares Auf- und Absteigen des Gesichtsfeldes, wenn man während der Beobachtung die in der Rohrhülse liegende Röhre um sich selbst rollt.

Die Deckgläser werden aus mässig dickem, planparallelem, weissem Glase geschliffen, sie müssen ganz leicht in die Verschlussköpfe passen frei von Schrammen und Rissen und beim Gebrauch stets völlig rein und trocken sein. Beim Aufschrauben der Verschlussköpfe ist stets auf das Vorhandensein eines darin befindlichen, nicht zu dünnen, elastischen und weichen Gummiringes zu achten; der Verschluss selbst darf niemals ein scharfes Anpressen der Glasplättchen zur Folge haben. Bei starkem Druck werden die Deckgläser leicht circularpolarisirend und vermögen dann den Drehungsbetrag der eingeschlossenen Flüssigkeit zu beeinflussen. Die Gläser dürfen deshalb nur eben aufliegen, und es müssen die Schraubengewinde mit Rücksicht hierauf leicht und willig aufeinander gehen.

Bisweilen finden sich Deckgläser, welche auch schon ohne Anwendung von Druck eine geringe Drehung der Polarisationsebene bewirken, also polarisirend sind. Man muss deshalb, bevor neue Deckgläser in Gebrauch genommen werden, in dieser Beziehung prüfen, indem man, nach sorgfältiger Controle des Nullpunktes, eine leere Beobachtungsröhre nur auf einer Seite mit einem Deckglas in vorschriftsmässiger Weise versieht und bei verschiedenen Lagen der Röhre eine Anzahl Beobachtungen vornimmt. Es dürfen sich dabei, je nach dem benutzten Apparat, weder Farbenunterschiede, noch ungleiche Beschattungen in dem Gesichtsfelde zeigen.

Für die Prüfungen der Zuckerlösungen mittelst des Polarisationsinstrumentes ist vollkommene Klarheit und möglichste Farbenhelligkeit, sowie nicht-alkalische Reaction durchaus nothwendig. Als Entfärbungs- und Klärungsmittel wendet man eine Lösung von basisch essigsauerm Blei (Bleieisig) an. Wird diese Lösung zu der bereits abgemessenen Flüssigkeit hinzugefügt, so ist die Ablesung durch eine entsprechende Vermehrung zu berichtigen. Wenn z. B. $\frac{1}{10}$ des vorhandenen Volumens zugefügt worden, so sind die abgelesenen Grade um $\frac{1}{10}$ zu erhöhen. Beobachtet man z. B. eine Drehung von 65° , so muss $6,5^{\circ}$ zugezählt werden; die wirkliche Drehung ist also 71,5.

Alle Zuckerbestimmungen, für irgend welche Form der Producte, werden in der gleichen Weise ausgeführt und beruhen darauf, dass die Lösung des Normalgewichtes (bei dem Soleil-Scheibler'schen und dem

deutschen Halbschatten-Apparate 26,048 g) zu 100 ccm für reinen Zucker eine Ablesung von 100° ergibt. Nimmt man eine halbnormale Lösung (13,024 g in 100 ccm), so sind die abgelesenen Grade zu verdoppeln.

Ueber den Einfluss der Veränderlichkeit der specifischen Drehung siehe die Tabelle S. 276.

B. Veränderter Zucker oder Invertzucker.

Die Bestimmung des veränderten oder Invertzuckers geschieht mittelst der Kupferprobe, d. h. durch Ermittlung der aus Fehling'scher Lösung reducirten Kupfermenge. Diese Lösung wird aus zwei getrennt bereiteten und aufbewahrten Lösungen dargestellt. Dieselben bestehen

1. aus 34,639 g reinem, krystallisiertem Kupfervitriol, in 500 ccm Wasser gelöst;

2. aus 173 g krystallisiertem Seignettesalz, in 400 ccm Wasser gelöst; dazu werden 100 ccm solcher Natronlauge gesetzt, welche 500 g Natronhydrat im Liter enthält.

Beide Lösungen werden am besten in Kappenflaschen (Fig. 18) aufbewahrt und zum Zwecke jeder Untersuchung zu gleichen Raumtheilen gemischt.

Da die Bestimmung des Invertzuckers je nach den zu untersuchenden Stoffen verschieden ausgeführt werden muss, so wird dieselbe erst später, unter II. (Bestimmungen im Besonderen, S. 278 ff.) beschrieben werden.

Fig. 18.



C. Bestimmung des Rohrzuckers nach der Inversionsmethode.

a) Die Inversionsmethode mit Bestimmung des Rohrzuckers auf optischem Wege dient zur Bestimmung des Rohrzuckers bei der Untersuchung von Lösungen, welche neben diesem noch erhebliche Mengen anderer optisch wirksamer Körper enthalten. Die Drehung der Polarisationsebene wird durch dieselben ebenfalls beeinflusst; sie erscheint in Bezug auf den vorhandenen Rohrzucker zu hoch, wenn jene Körper rechtsdrehend sind, sie wird vermindert oder zum Theil compensirt, wenn dieselben die entgegen-

gesetzt, also eine Linksdrehung besitzen. Als solche Untersuchungs-objecte finden sich Gemische von Rohrzucker mit Dextrin, mit Stärkezucker, mit erheblichen Mengen Invertzucker, namentlich aber auch Melassen, sowie gewisse Producte der Melasse-Entzuckerungs-Verfahren, zumeist Nachproducte, deren Gehalt an rechtsdrehenden Nichtzuckerstoffen oft die analytischen Resultate solcher Producte bisweilen verwirrt.

Man ermittelt nach dieser Methode zunächst in gewöhnlicher Weise die Polarisation der betreffenden Lösung, invertirt sodann in einem Theile derselben den Rohrzucker durch Behandlung mit Säuren und polarisirt diese Lösung ebenfalls. Die so erhaltenen Zahlenwerthe werden in eine Formel eingeführt, welche den wahren Gehalt an Rohrzucker mit Sicherheit berechnen lässt. Clerget fand nämlich, dass eine reine Rohrzuckerlösung, welche bei 0° C. + 100° polarisirt, nach völliger Inversion — 44° dreht, so dass die gesammte Drehungsverminderung (bei 0° C.) = 144° beträgt. Wird die Beobachtung nicht bei 0° C., sondern bei höherer Temperatur vorgenommen, so findet, der diesbezüglichen Eigenschaft des Invertzuckers gemäss, eine der Höhe der Temperatur entsprechende Verminderung der Drehung statt, und zwar wird dieselbe für eine Temperaturerhöhung von je 1° C. um 0,5° kleiner. Auf diesen Beobachtungen beruht die oben erwähnte, nach Clerget benannte Formel.

Nach neueren Untersuchungen sind die Clerget'schen Verhältnisse für die deutschen Instrumente etwas abgeändert worden und es lautet die neue Arbeitsvorschrift¹⁾, wie folgt:

Das halbe Normalgewicht (13,024 g) wird unter Zusatz von 75 ccm Wasser im Hundertkolben gelöst. Darauf werden unter Umschütteln 5 ccm Salzsäure von 38 Proc. Gehalt an Chlorwasserstoff (1,188 spec. Gew.) zugesetzt, möglichst schnell in einem etwas über 70° warmen Wasserbad auf 67 bis 70° C. angewärmt, wozu etwa 2—3 Minuten erforderlich sind, und darauf unter Umschwenken des Kolbens 5 Minuten lang die Temperatur auf 67 bis 76°, möglichst 69° gehalten. Dann wird rasch abgekühlt, zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und in Glasröhren mit Wassermantel bei möglichst genau 20° C. die Beobachtung der Linksdrehung ausgeführt (Bleieisigklärung ist nicht zulässig).

Zur Berechnung des Ergebnisses dient die Formel:

$$R = \frac{100 S}{142,66 - \frac{1}{2} t}$$

worin R den Zuckergehalt, S die Summe der Ablenkung vor und nach der Inversion mit Hinweglassung des linken Vorzeichens und t die Ablestemperatur in Graden Celsius bedeutet.

¹⁾ Herzfeld, Vereinszeitschrift 1888, 709; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 28, 145.

Es empfiehlt sich nicht, mit der Temperatur sich weiter als unumgänglich von der Normaltemperatur 20° zu entfernen, da die Fundamentalversuche zur Aufstellung der Formel bei 20° angestellt worden sind.

b) Die Bestimmung des Zuckers mittelst der Inversionsmethode auf chemischem Wege erfolgt in verschiedener Weise, je nach der wahrscheinlichen Zusammensetzung der zu untersuchenden Stoffe. Es kann in dieser Beziehung nur auf die betreffenden Stellen der Ausführungsbestimmungen zum Gesetze über die Besteuerung des Zuckers verwiesen werden (Vereinszeitschrift 1888 S. 861 ff.; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 28 S. 171 ff.). Die dort mitgetheilte Tafel (S. 864 bez. 174) ist durch die a. f. S. von Baumann mitgetheilte¹⁾ bequemere zu ersetzen, welche nach ganzen Milligramm Kupfer fortschreitet.

Was die Anwendung der in dem vorstehenden Abschnitte beschriebenen Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung anbetrifft, so wird die Natur des zu untersuchenden Stoffes, die grössere oder geringere Anforderung an Genauigkeit, Schnelligkeit etc. die Wahl des einen oder des anderen Verfahrens bestimmen.

Für die weitaus meisten Fälle wird der Polarisationsapparat gewählt werden; bei zuckerhaltigen Flüssigkeiten, namentlich, wenn sie frei von fremdartigen Stoffen, kann man die aräometrische Bestimmung vorziehen; bei sehr zuckerarmen Substanzen endlich, bei denen die Polarisation, sowie auch die Bestimmung durch das specifische Gewicht leicht unsicher wird, die Methode mit Fehling'scher Lösung zur Anwendung bringen. Das letztgenannte Verfahren dient auch zur Bestimmung geringer Mengen Invertzucker. Die optische Inversionsmethode wird nur bei aussergewöhnlichen Gelegenheiten heranzuziehen sein.

D. Raffinose.

a) Die Bestimmung der Raffinose erfolgt nur bei Producten der Melasse-Entzuckerung. Zu verfahren ist nach der später anzuführenden Inversionsvorschrift bez. nach Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze²⁾. Das Ergebniss ist jedoch nicht nach der dort angegebenen Formel zu berechnen, sondern³⁾ nach der Formel:

$$Z = \frac{0,5124 P - J}{0,8390} \text{ und } R = \frac{P - Z}{1,852}$$

b) Bei Producten mit mehr als 2 Proc. Invertzucker ist von einer Bestimmung der Raffinose mittelst der Inversionsmethode Abstand zu nehmen.

¹⁾ Vereinszeitschrift 1890, 786.

²⁾ Vereinszeitschrift 1888, 861 ff.; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 28, 171 ff. (siehe auch 29, 144 ff., 316).

³⁾ S. Herzfeld, Vereinszeitschrift 1890, 195—199; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 30.

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer.

Kupfer mg	Rohr- zucker mg								
79	40·0	116	58·3	153	77·0	190	96·2	227	115·9
80	40·5	117	58·8	154	77·5	191	96·7	228	116·4
81	41·0	118	59·3	155	78·0	192	97·2	229	117·0
82	41·5	119	59·8	156	78·5	193	97·7	230	117·5
83	42·0	120	60·2	157	79·0	194	98·3	231	118·1
84	42·5	121	60·7	158	79·6	195	98·8	232	118·6
85	42·9	122	61·2	159	80·1	196	99·3	233	119·2
86	43·4	123	61·7	160	80·6	197	99·8	234	119·7
87	43·9	124	62·2	161	81·1	198	100·4	235	120·3
88	44·4	125	62·8	162	81·6	199	100·9	236	120·8
89	44·9	126	63·3	163	82·1	200	101·4	237	121·3
90	45·4	127	63·8	164	82·6	201	101·9	238	121·8
91	45·9	128	64·3	165	83·2	202	102·5	239	122·4
92	46·4	129	64·8	166	83·7	203	103·1	240	122·9
93	46·8	130	65·3	167	84·2	204	103·6	241	123·5
94	47·3	131	65·8	168	84·7	205	104·1	242	124·0
95	47·8	132	66·3	169	85·2	206	104·6	243	124·6
96	48·3	133	66·8	170	85·7	207	105·2	244	125·1
97	48·8	134	67·3	171	86·3	208	105·7	245	125·7
98	49·3	135	67·8	172	86·8	209	106·2	246	126·2
99	49·8	136	68·3	173	87·3	210	106·7	247	126·8
100	50·3	137	68·8	174	87·8	211	107·3	248	127·3
101	50·8	138	69·4	175	88·3	212	107·8	249	127·9
102	51·3	139	69·9	176	88·9	213	108·4	250	128·4
103	51·8	140	70·4	177	89·4	214	108·9	251	128·9
104	52·3	141	70·9	178	89·9	215	109·4	252	129·4
105	52·8	142	71·4	179	90·4	216	109·9	253	130·0
106	53·3	143	71·9	180	91·0	217	110·5	254	130·6
107	53·8	144	72·4	181	91·5	218	111·1	255	131·1
108	54·3	145	72·9	182	92·0	219	111·6	256	131·7
109	54·8	146	73·4	183	92·5	220	112·2	257	132·2
110	55·3	147	73·9	184	93·1	221	112·7	258	132·8
111	55·8	148	74·5	185	93·6	222	113·2	259	133·3
112	56·3	149	75·0	186	94·1	223	113·7	260	133·9
113	56·8	150	75·5	187	94·6	224	114·3		
114	57·3	151	76·0	188	95·1	225	114·8		
115	57·8	152	76·5	189	95·7	226	115·4		

E. Wasser (Trockengehalt).

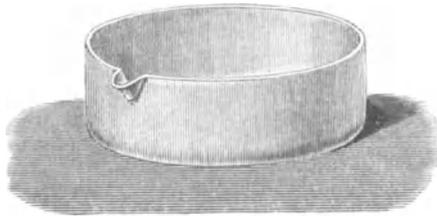
Zum Austrocknen flüssiger oder halbflüssiger Zuckerproducte wendet man zweckmässig nur allein solche Schalen an, deren Boden nicht gewölbt, sondern flach ist.

Eine Porzellanschale dieser Art zeigt Fig. 19, eine mit Platina überzogene Kupferschale Fig. 20. Aehnlich der ersteren sind die neuerdings käuflichen aus emaillirtem Eisenblech.

Das Austrocknen von 5 bis 10 g Saft, Syrup oder Füllmasse geschieht nach gleichmässiger Ausbreitung auf dem ebenen Boden bis zum unveränderlichen Gewicht.

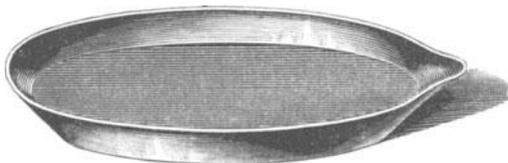
Das Trocknen im gewöhnlichen Wasser- oder Luftbade ist für Säfte und viele Fabrikproducte selbst bei Anwendung flacher Schalen nicht hinreichend, sondern es ist nothwendig, um die letzten Antheile Wasser zu verjagen, eine höhere Temperatur und einen trockenen Luftstrom einwirken zu lassen. Von den vielen hierzu empfohlenen Apparaten dürfte keiner an bequemer Handhabung für fortgesetzten Gebrauch und bei Untersuchung verschiedener Proben zugleich, sowie an Sicherheit der Wirkung

Fig. 19.



und bei nur geringem Wasserverbrauch denjenigen übertreffen, welchen ich¹⁾ ausführlich beschrieben und empfohlen habe und den ich bei jahrelanger Benutzung als vollkommen praktisch bezeichnen kann. Bei demselben wird der Luftstrom durch einen mehrfachen Tropfensauger hervorgebracht und die Trocknung in einem kupfernen, durch Gummi- und Schraubenverschluss gedichteten Cylinder, der mit Thermometer und Regu-

Fig. 20.



lator versehen ist, bewirkt. Indem ich betreffs Beschreibung der einzelnen Theile des Apparates auf die angeführte Abhandlung verweise, will ich dieselbe nur insoweit nach den seitherigen Erfahrungen ergänzen, als ich empfehle, die drei Röhren, von welchen die Leitungen zu den einzelnen Saugern abgehen, aus Blei anzufertigen, um störende Verunreinigung des Wassers zu verhindern, und es möglich zu machen, durch Einführung von Salzsäure von unten bis an die Hähne (mittelst eines an die unterste Röhre anzusetzenden langen Trichterrohres) die sich in den Röhren an-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. **190**, 474; Jahresber. **8**, 243.

setzenden Unreinigkeiten des Wassers vorkommenden Falles, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, zu entfernen. Ausserdem kann die Kühlung des Rohres, welches die warme Luft aus dem Trockencylinder abführt, dadurch umgangen und das Ganze also vereinfacht werden, dass man dieses Rohr ziemlich lang nimmt, so dass die früher durch Wasserkühlung zu verhindernde Zerstörung des Gummirohres überhaupt nicht mehr stattfindet.

Statt mit dem Tropfensauger kann der Apparat auch mit einer Wasserluftpumpe oder mit dem luftverdünnten Raume des Fertigkochers oder des Vacuums in Verbindung gesetzt werden, was in vielen Fabriklaboratorien leicht auszuführen ist und besondere Vortheile der Benutzung bietet. Die Luftverdünnung muss in allen Fällen eine derartige sein, dass die eintretende Luft durch zwei Flaschen mit Schwefelsäure durchgesaugt und getrocknet werden kann.

Beim Trocknen selbst hat man anfangs längere Zeit nicht über 80 bis 90° C. hinauszugehen, und zwar so lange, bis der grössere Theil des Wassers entfernt ist. Man kann daher in diesem ersten Theil der Trocknung zweckmässig ein Wasser- oder Dampfbad benutzen, wobei aber Rückdampf anzuwenden ist, damit keinesfalls 100° erreicht werden. Erst wenn der Zucker, die Füllmasse oder der Syrup fast trocken geworden, darf man auf 100° und dann später auf 105 bis höchstens 110° steigen. Wenn man gleich anfangs bei 100° oder höher trocknet, so findet, in Folge einer eintretenden Zersetzung, eine langsame aber ununterbrochene Gewichtsabnahme statt, welche keine bestimmte Grenze erreichen lässt; die angegebene Vorsicht ist daher unbedingt geboten, und zwar gelangt man durch Erfahrung bald dahin, den richtigen Punkt zu treffen, von dem aus man die Temperatur steigern darf.

Statt in dieser Weise kann man auch ohne Luftstrom trocknen, indem man den halbflüssigen Stoff mit Sand mischt. Ich gebe indess dem ersteren Verfahren den Vorzug, weil bei dem letzteren eine bedeutende Menge eines fremden Körpers und dadurch immerhin eine Fehlerquelle hinzukommt, auch der getrocknete Körper nicht für sich gesehen, also beurtheilt werden kann. Man verfährt wie folgt.

In ein trocknes, flaches Porzellanschälchen — sehr geeignet sind dazu die mit eingebrannten, laufenden Nummern versehenen Meissener Schälchen — bringt man etwa 20,0 g gewaschenen Quarzsand, welcher durch Erhitzen in einer eisernen Schale von aller Feuchtigkeit und durch Sieben von Staub und allerlei Unreinigkeiten befreit worden. Man hält denselben in einem gut verschlossenen Glase vorrätzig. Das sandgefüllte Schälchen erhält einen dünnen, 5 cm langen Glasstab, an beiden Enden rund geschmolzen, worauf man das gemeinschaftliche Gewicht genau ermittelt. Von der zu untersuchenden Substanz fügt man alsdann von Füllmassen

und Melassen 4 bis 5 g, von dünnen Syrupen und Dicksäften 8 bis 10 g hinzu, bestimmt die Gewichtszunahme genau und bringt das so beschickte Schälchen eine Viertelstunde lang in den auf 100° C. erwärmten Trockenschrank. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die Zuckermasse verflüssigt, zum Theil in den heissen Sand hineingezogen; man nimmt das Schälchen heraus, setzt es auf einen Bogen Glanzpapier und arbeitet mittelst des Glasstäbchens den Sand und die zu trocknende Substanz so lange durcheinander, bis ein thunlichst gleichartiges, lockeres, unzusammenhängendes Gemisch entstanden. Der Glasstab verbleibt in der Masse, welche so viel Sand enthalten muss, dass sie niemals breiartig erscheint, etwa verstreute Sandkörnchen werden von dem Glanzpapier in das Schälchen zurückgebracht, und dieses wird nunmehr im Trockenschrank der Trockentemperatur ausgesetzt.

Man bedarf 6 bis 8 Stunden und länger, ehe man das im Exsiccator erkaltete Schälchen wägt, setzt nach dieser ersten Wägung das Trocknen noch eine halbe Stunde fort und wägt abermals. Hat eine fernere Gewichtsabnahme stattgefunden, so muss man noch länger trocknen, bis endlich eine neue Wägung mit der vorhergegangenen übereinstimmt oder doch nur wenig — höchstens um 0,005 g — von ihr abweicht.

F. Alkalität.

Unter Alkalität versteht man in der Zuckerfabrikation die alkalische Reaction zuckerhaltiger Substanzen, meist ohne weitere Berücksichtigung, welche alkalischen Stoffe diese Eigenschaft verursachen.

Man misst den Grad der Alkalität, indem man auf dem Wege der Titrirmethode diejenige Menge Säure bestimmt, welche zur Neutralisation der alkalischen Reaction erforderlich ist.

Die Alkalität der verschiedenen Fabrikationsproducte wird durch freies Kali, durch Aetzkalk und durch freies Ammoniak, welches durch längeres Kochen allmählich ausgetrieben wird, bedingt und hervorgerufen, doch hat es sich in der Praxis eingeführt, die verwendete Menge der Normalsäure oder Probesäure auf Aetzkalk allein zu beziehen und die Grösse oder Stärke der Alkalität in Procenten desselben auszudrücken.

Als Probesäure verwendet man die Normal-Salpetersäure, von welcher 1000 ccm einer Menge von 28 g Aetzkalk oder 47 g Kali entsprechen.

Zur Ausführung der Untersuchung füllt man eine in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Bürette mit der Probesäure bis zum Nullpunkt, wägt von Füllmassen 20 bis 25 g oder misst mittelst einer Pipette 10 bis 20 oder 25 ccm der zu prüfenden Säfte in eine Porzellanschale, löst oder verdünnt reichlich mit Wasser und setzt einige Tropfen blaviolette (neutrale)

Lackmustinctur hinzu. Sobald nun durch ein allmähliches Zutropfen der Probesäure unter gleichzeitigem Umrühren die alkalische Reaction der Flüssigkeit neutralisirt worden ist, färbt sich bei einem sehr geringen Ueberschuss von Säure die ganze Flüssigkeit zwiebelroth. Damit ist der Versuch beendet, man liest den Verbrauch der Säure an der Bürette ab und berechnet die ihm entsprechende Menge Aetzkalk, da die Alkalität gewöhnlich als Kalk angegeben wird.

Die Melassen sind fast immer so dunkel gefärbt, dass selbst bei sehr erheblicher Verdünnung eine Aenderung der zugesetzten Lackmusfarbe nicht zu unterscheiden wäre. Man fügt in solchen Fällen keine Lackmustinctur hinzu, sondern prüft die Flüssigkeit nach jedem Zusatz von Säure mittelst schmaler Streifen von blauviolettem, empfindlichem Lackmuspapier.

Anstatt der Lackmusfarbe werden neuerdings als Indicator bei wenig gefärbten Flüssigkeiten verschiedene künstlich dargestellte (Theer-) Farbstoffe benutzt, und zwar Phenolphthaleïn, Rosolsäure und Corallin. Die Präparate müssen chemisch rein sein und werden in alkoholischer Lösung angewendet. Sie werden von alkalischen Flüssigkeiten intensiv roth gefärbt; nach Zusatz von Säuren und bei dem geringsten Ueberschuss derselben wird die mit Phenolphthaleïn versetzte Flüssigkeit farblos, die mit Rosolsäure oder Corallin vermischte gelb gefärbt.

Bei Alkalitätsbestimmungen titirt man also mit diesen drei Indicatoren auf das Verschwinden der rothen Färbung.

Die damit erhaltenen Resultate weichen von den mit Anwendung von Lackmus erhaltenen um ein Geringes ab, man darf desshalb bei vergleichenden Untersuchungen nicht mit dem Indicator wechseln. Rosolsäure ist für die meisten Fälle dem Lackmus und zwar besonders desshalb vorzuziehen, weil die Beobachtung mit derselben auch bei Lampenlicht gemacht werden kann. Für die Salpetersäure, wie für die Rosolsäure benutzt man zweckmässig Kappenflaschen (Fig. 18, S. 245) in passenden Grössen (grosse für jene, kleine für diese).

Die Anwendung der gewöhnlichen Messröhren mit Quetschhahn, oder auch die Entnahme der Säure aus einer gewöhnlichen Flasche mittelst einer Pipette, um die Alkalität zu bestimmen, bietet mancherlei Unbequemlichkeiten, welche Jedem bekannt sind, der viele derartige Bestimmungen zu machen hat.

Dagegen ist die Benutzung der Kappenflaschen von allen Uebelständen frei und in jeder Weise für alle Arten Flüssigkeiten anzurathen.

In einer solchen Flasche steht eine in ihrer Länge dazu passende Pipette, welche von 0 bis 4 oder 5 ccm in Zehntel getheilt ist. Man öffnet die Kappe, verschliesst die Pipette mit dem Finger, nimmt sie aus der Flüssigkeit, lässt das aussen Anhaftende abfliessen und titirt, nachdem man den Stand der Säure in der Pipette abgelesen hat, wie gewöhnlich.

Der Verschluss der Büretten ist vermieden, ebenso wie der gewöhnliche Stöpselverschluss der Flasche und das sonst bei Pipetten nöthige Ausspülen u. s. w. Die Säure bleibt unverändert und die Bestimmungen sind ausserordentlich erleichtert. Zur Aufnahme der zu untersuchenden, mit Lackmus versetzten Säfte u. s. w. eignen sich gewöhnliche tiefe Porzellanteller ganz vortrefflich.

G. Asche.

Die im Zucker enthaltenen Salze sind hauptsächlich lösliche Alkalisalze organischer Säuren, Sulfate und Chloralkalien. Beim vollständigen Verbrennen des Zuckers bleiben dieselben zurück, und zwar entstehen an Stelle der organisch-sauren Verbindungen entsprechende Mengen von Alkali-Carbonaten. Bisweilen finden sich auch lösliche, organisch-saure Kalksalze, welche bei der Verbrennung sich in gleicher Weise umsetzen.

Den Verbrennungsrückstand eines Zuckers einschliesslich der etwa vorhandenen mechanischen Verunreinigungen nennt man seine „Asche“, den Verbrennungsrückstand eines von solchen Verunreinigungen freien oder durch vorgängige Behandlung befreiten Zuckers bezeichnet man mit dem Worte „Salze“.

Was die Veraschung von Zucker selbst anbetrifft, so ist sie durch einfache Verbrennung des organischen Antheils schwer zu ermöglichen; die leicht schmelzbaren Alkalisalze hüllen kleine Theilchen der anfangs reichlichen, sehr voluminösen und schwer verbrennlichen Kohle ein und eine reine, kohlenfreie Asche ist auf diese Weise nicht leicht zu erzielen. Ein fernerer Umstand, welcher einem solchen Verfahren entgegensteht, ist ausserdem der Verlust, welchen man durch die bei starkem Glühen eintretende Verflüchtigung von Chloralkalien erleidet.

Um bei dieser Methode die erwähnten Uebelstände zu vermeiden, verkohlt man den Zucker (etwa 20,0 g) in einer geräumigen Schale bei gelinder Hitze, bis keine Gase mehr entweichen, befeuchtet die kalt gewordene Kohle mit Wasser und zerdrückt sie mit einem Mörserpistill zu feinem Brei. Nach Zugabe von wenig heissem Wasser, Erwärmen und Abfiltriren wäscht man den auf dem kleinen Filter zurückgebliebenen Rückstand wiederholt mit heissem Wasser, breitet das vorsichtig aus dem Trichter genommene Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Rückstand mittelst der Spritzflasche in eine gewogene Platinschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockniss und verbrennt die nunmehr zum grössten Theile ausgelaugte, von Alkalisalzen fast freie Kohle bei starker Hitze vollständig und ohne besondere Schwierigkeit. Man kann auch ohne Weiteres das ausgelaugte Filter mit Inhalt direct in der Platinschale verbrennen und die geringe Aschemenge des Filters, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, vernachlässigen. Es bleibt ein weisser, geringer Rück-

stand, zu welchem nunmehr das die Hauptmenge der löslichen Salze enthaltende Filtrat vorsichtig hinzugefügt und auf dem Wasserbade verdampft wird. Der bei 100° C. getrocknete Rückstand wird ganz gelinde geglüht, ist bei richtiger Ausführung rein weiss und wird nach dem Erkalten gewogen.

Man erhält auf diese Weise bei trüblöslichen Zuckern den Gehalt an „Asche“; zur Feststellung des Gehaltes an „Salzen“ löst man das abgewogene Quantum Zucker in einer bestimmten Menge destillirten Wassers (etwa 25,0 g zu 250 ccm), filtrirt die trübe Lösung und dampft einen Theil des klaren Filtrates (etwa 200 ccm = 20,0 g Zucker) in derselben Platinschale, in welcher die Veraschung erfolgen soll, auf dem Wasserbade, so weit wie möglich, ein. Erst dann erfolgt die Verkohlung und weitere Behandlung in der oben beschriebenen Weise.

Das Verfahren ist etwas umständlich und erfordert verhältnissmässig viel Zeit. Man bewirkt die Veraschung desshalb auf eine andere, schnellere und für gewisse Zwecke als hinreichend genau betrachtete Weise, indem man die zersetzenden Eigenschaften der concentrirten Schwefelsäure zu Hilfe nimmt.

Man verwendet zu dieser für die Zwecke des Zuckerhandels behufs Angabe des „Salzgehaltes“ jetzt ausschliesslich benutzten, von Scheibler weiter ausgebildeten Methode Kleine, flache Platinschälchen, Fig. 21, glüht dieselben vor dem Gebrauche über einer Flamme aus, lässt sie im Exsiccator erkalten und bestimmt auf einer empfindlichen Wage ihr Gewicht.

Fig. 21.



Man wägt auf dem Tarirblech genau 3,0 g Zucker ab, bringt denselben verlustlos in das Platinschälchen und durchfeuchtet ihn vollständig mit reiner, concentrirter Schwefelsäure. Nach wenigen Minuten beginnt dieselbe den Zucker zu schwärzen und zu zerstören und beim Erhitzen, am besten über einer möglichst grossen Flamme, erfolgt schnell eine vollständige Verkohlung unter bedeutendem Aufblähen, Zischen und lebhafter Gasentbindung.

Zur vollständigen Verbrennung der verbliebenen Kohle überträgt man sodann das Schälchen in eine (z. B. aus Platinblech gebogene) Muffel.

Durch vielfache Versuche stellte Scheibler fest, dass das Gewicht der neugebildeten, schwefelsauren Salze in dem so erhaltenen Verbrennungs-Rückstande, wegen des höheren Moleculargewichts der Schwefelsäure, unter gewöhnlichen Umständen fast genau um 10 Proc. gegen das Gewicht der bei Veraschung ohne Schwefelsäure erhaltenen kohlen-sauren und Chlorverbindungen zu hoch ausfällt. Man zieht desshalb, um diesen

Fehler auszugleichen, von der gefundenen Gewichtsmenge den zehnten Theil derselben (10 Proc.) ab und giebt den Rest als den Salzgehalt des Zuckers an.

Diese Methode hat mehrere Mängel und Fehlerquellen, ist aber allgemein gebräuchlich und vorläufig durch andere, von Verschiedenen vorgeschlagene, nicht verdrängt.

H. Farbe.

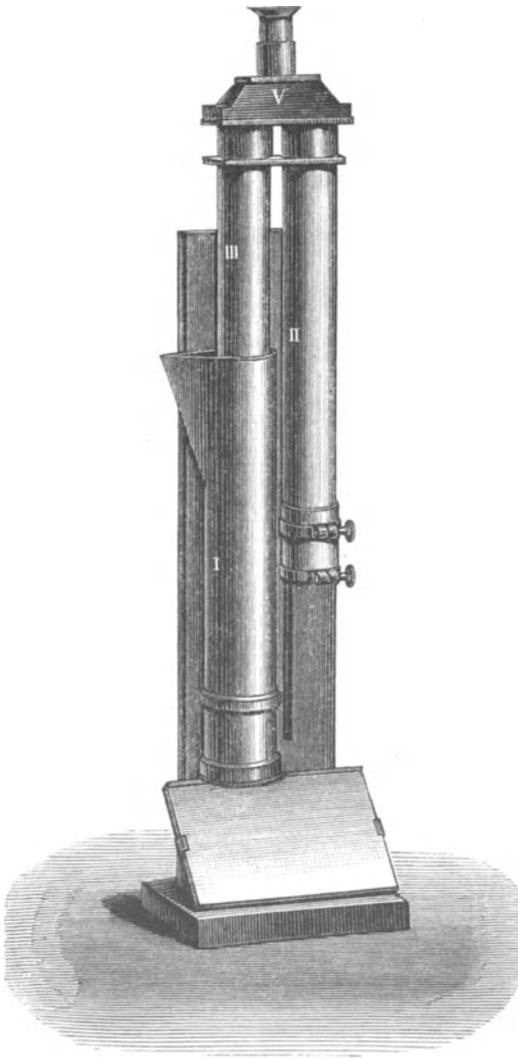
Die Bestimmung derselben geschieht mittelst des Stammer'schen Farbenmaasses, Fig. 22. Dasselbe besteht 1) aus einer weiten Safröhre I, unten durch eine Glasscheibe geschlossen, oben offen und seitlich mit einer Erweiterung zum Ein- und Ausgiessen der Flüssigkeiten. Die Safröhre ist an dem Stativ mittelst zweier Schrauben befestigt und kann erforderlichen Falls (behufs Reinigung etc.) leicht abgenommen werden; 2) aus der Maassröhre III, unten mit einer Glasscheibe verschlossen und innerhalb der Safröhre I beweglich; 3) aus der Farbenglasröhre II, mit III fest verbunden, unten offen, oben mit dem Farbenglas bedeckt; sie ist mit ihrem unteren Ende mittelst zweier Ringe mit Schrauben fest, aber leicht lösbar mit der Gleitplatte verbunden, welche, gemeinschaftlich mit anderen Führungen, die senkrechte Verschiebung der verbundenen Röhren II und III sichern. Der Grad dieser Verschiebung wird an der Rückseite des Stativs mittelst Indicator an einer Millimeterscala abgelesen, deren Bruchtheile noch geschätzt werden können.

Das Farbenglas besteht aus zwei verbundenen Glasscheiben; die so hervorgebrachte Färbung ist als Normalfarbe mit 100 bezeichnet. Ausserdem sind dem Instrumente zwei einfache Farbengläser beigegeben, die an Stelle des Normalglases benutzt werden können; man erhält so die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe zur Benutzung bei sehr hellen oder sehr dunkeln Flüssigkeiten. Ausserdem befindet sich an dem Instrumente ein matter, weisser Spiegel, der das gleichmässig zerstreute Licht in passendem Winkel von unten in die Röhren wirft und über den Röhren eine Augenkapsel V. Letztere enthält eine optische Vorrichtung, in Folge deren die beiden gleich oder ungleich gefärbten Sehfelder als unmittelbar an einander stossende Halbkreise (wie beim Polarisationsinstrumente) erscheinen; die Einstellung wird dadurch wesentlich erleichtert und genauer gemacht. Bei der einfacheren Form des Instrumentes ist nur eine Kapsel ohne optischen Apparat vorhanden; die zu vergleichenden Farben stellen sich dann als zwei neben einander liegende Kreise dar.

Man stellt das Instrument so gegen das Licht und giebt dem Spiegel eine solche Neigung, dass beim Hineinsehen durch die Augenkapsel und nach Entfernung des Farbenglases die Sehfelder beider Röhren hell erscheinen. Nun legt man das Farbenglas mit seiner Fassung auf die

Röhre II und füllt die Flüssigkeit, deren Farbe gemessen werden soll und die vollkommen klar (also bei wahrnehmbarer Trübung durch doppeltes Filtrirpapier filtrirt) sein muss, in die Safröhre I, welche ebenso wie die Maassröhre III mit ihrer Glasscheibe und Schraubekapsel vollkommen dicht

Fig. 22.



verschlossen wird (die Verschlusschraube bestreicht man zweckmässig mit etwas Talg). Nun verschiebt man die verbundenen Maass- und Farberöhren II und III so weit, bis die Farbe der zwischen den Deckgläschen der beiden Röhren I und II befindlichen Flüssigkeitsschicht derjenigen des Farbengläschens entspricht, indem beide von oben bei dem Lichte betrachtet werden, welches von dem Spiegel aufwärts durch die Röhre reflectirt wird. Der Nullpunkt der Scala entspricht der unmittelbaren Berührung der Deckgläschen der Saft- und der Maassröhre; eine solche kann aber in Folge des Vorhandenseins einer Verschlusskapsel bei III nicht stattfinden; aus diesem Grunde lässt sich das Maassrohr nicht gänzlich bis zum Nullpunkte der Scala herabschieben. Auch ist bei Verschluss der Röhren ein etwa einzulegender Gummiring nur zwischen Glas und Kapsel, nicht zwischen Glas und Rohr einzulegen, oder so

dünn zu nehmen, dass seine Dicke vernachlässigt werden kann. Der Stand der Maassröhre oder die Höhe der Flüssigkeitsschicht wird dann

an der Scala der Rückseite des Instrumentes abgelesen. Man thut wohl, einige Mal einzustellen und aus den Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Da die Farbe der Flüssigkeit im umgekehrten Verhältniss zu der Dicke der Schicht steht, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Farbe hervorzubringen und diese letztere hier durch 100 ausgedrückt wird, so erhält man die Farbe der Flüssigkeit, indem man die abgelesene Millimeterzahl in 100 dividirt. Um diese Rechnung entbehrlich zu machen, hat Stammer nachstehende Tabelle berechnet, welche die den Ablesungen entsprechenden Farbenzahlen direct angiebt.

mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe	mm	Farbe
1	100·00	15	6·67	29	3·54	43	2·33	57	1·75	71	1·41	85	1·18	98	1·02
2	50·00	16	6·25	30	3·33	44	2·27	58	1·72	72	1·39	86	1·16	99	1·01
3	33·33	17	5·88	31	3·23	45	2·22	59	1·69	73	1·37	87	1·15	100	1·00
4	25·00	18	5·55	32	3·13	46	2·17	60	1·67	74	1·35	88	1·14	110	0·90
5	20·00	19	5·26	33	3·03	47	2·13	61	1·64	75	1·33	89	1·12	120	0·83
6	16·67	20	5·00	34	2·94	48	2·08	62	1·61	76	1·32	90	1·11	130	0·77
7	14·29	21	4·76	35	2·86	49	2·04	63	1·59	77	1·30	91	1·10	140	0·71
8	12·50	22	4·55	36	2·78	50	2·00	64	1·56	78	1·28	92	1·09	150	0·67
9	11·11	23	4·35	37	2·70	51	1·96	65	1·54	79	1·27	93	1·08	160	0·63
10	10·00	24	4·17	38	2·63	52	1·92	66	1·52	80	1·25	94	1·06	170	0·59
11	9·09	25	4·00	39	2·56	53	1·89	67	1·49	81	1·24	95	1·05	180	0·56
12	8·33	26	3·85	40	2·50	54	1·85	68	1·47	82	1·22	96	1·04	190	0·53
13	7·69	27	3·70	41	2·44	55	1·82	69	1·45	83	1·20	97	1·03	200	0·50
14	7·14	28	3·57	42	2·38	56	1·79	70	1·43	84	1·19				

Die Reinigung des Instrumentes ist leicht zu bewerkstelligen. Sollen mehrere Beobachtungen nach einander ausgeführt werden, so genügt nach dem Ausgiessen der untersuchten Lösung das Ausspülen der Röhre mit der zu beobachtenden Flüssigkeit. Im anderen Falle löst man die Schraube der Ringe, welche die Farbenröhre mit der Schiebevorrichtung verbinden, nimmt die Röhren II und III heraus und reinigt die Saft- und Maassröhre in gewöhnlicher Weise.

II. Ausführung der Bestimmungen im Besondern; Untersuchung der Rohstoffe und Fabrikproducte.

1. Rüben.

Während man früher den Zuckergehalt der Rüben aus demjenigen des Saftes derselben durch Multiplikation mit dem Saftverhältniss, meist 0,95 oder 0,96, fand, und hierbei mancherlei Unrichtigkeiten nicht vermeiden konnte, haben die Untersuchungen der letzten Jahre aufs Be-

stimmteste erwiesen, dass diese Methode ungenau ist und verlassen werden muss, und zwar vorzugsweise desshalb, weil

der Zuckergehalt des aus den Rüben erhaltenen Saftes je nach der Zertheilung und dem Grade des Auspressens verschieden ausfällt und weil durch keine Auspressung der ganze Saft, sondern immer nur ein Theil und zwar ein viel zu geringer (ausserdem sehr verschiedener) Antheil erhalten wird, der zur Erkennung der Beschaffenheit des Gesamtsaftes nicht hinreicht.

Es ist durchaus unzulässig, aus den zwischen 30 und 70 Procent wechselnden Bruchtheilen des 95—96 Proc. des Rübengewichtes betragenden Saftes zu schliessen, dass der nicht hergestellte Antheil dieselbe Beschaffenheit hätte; noch weniger ist aus dem Zuckergehalt der jedesmaligen, je nach den Umständen verschiedenen Saftprobe auf denjenigen der Rüben zu schliessen.

Alle Bemühungen, einen Weg zu finden, um aus dem Zuckergehalt des Saftes denjenigen der Rübe zu finden, welche allein den Berechnungen der Fabrikasbeute und der Bewerthung der Rüben dienen kann, sind wegen dieser schwankenden Unterlage zwecklos und müssen um so mehr aufgegeben werden, als die Bestimmung des Rübenzuckergehaltes keine Schwierigkeit mehr bietet. Es sind hierfür mehrere Methoden in Anwendung; die Anwendung irgend einer derselben macht selbstredend die Ermittlung des Saftgehaltes oder auch des Saftverhältnisses überflüssig, alle dahin zielenden Bemühungen, Berechnungen u. s. w. hinfällig.

a) **Extractionsverfahren.** Die zum Zwecke der Analyse nothwendige Zerkleinerung geschieht durch Zerreiben der ganzen oder getheilten Rüben. Ist eine grössere Anzahl gemeinschaftlich zu verarbeiten, so nimmt man von jeder Rübe nur die Hälfte oder ein Viertel, indem man sie durch einen Längsschnitt — vom Schwanz- bis zum Kopfende — theilt; ist die Anzahl klein, so verwendet man die Rüben ungetheilt.

Man stellt entweder auf gewöhnlichen, grossen Handreiben oder mittelst einer besonderen Reibemaschine einen möglichst feinen Brei her, frei von sogenannten Schwarten und gröberen Stücken, mischt denselben sorgfältig durcheinander und trägt Sorge, durch Bedeckung der Gefässe ein Abdunsten von Wasser thunlichst zu verhüten.

Die frischen Rübenschnitzel, wie man sie in der Fabrik direct an der Schnitzelmaschine entnimmt, bedürfen ebenfalls noch einer weiteren Zerkleinerung, welche am zweckmässigsten mittelst einer sogenannten Fleischhackmaschine vorgenommen wird. Nach wiederholtem Durchgange sind die Schnitzel in eine gleichmässig und fein zertheilte Masse verwandelt.

Der nach der einen oder anderen Methode gewonnene Brei dient zu den nachstehenden Bestimmungen. Bei der geringen Haltbarkeit und der

durch den starken Wassergehalt bedingten leichten Veränderlichkeit des Rübenbreis ist es erforderlich, die zu den verschiedenen Einzelbestimmungen benötigten Mengen sämmtlich sofort abzuwägen.

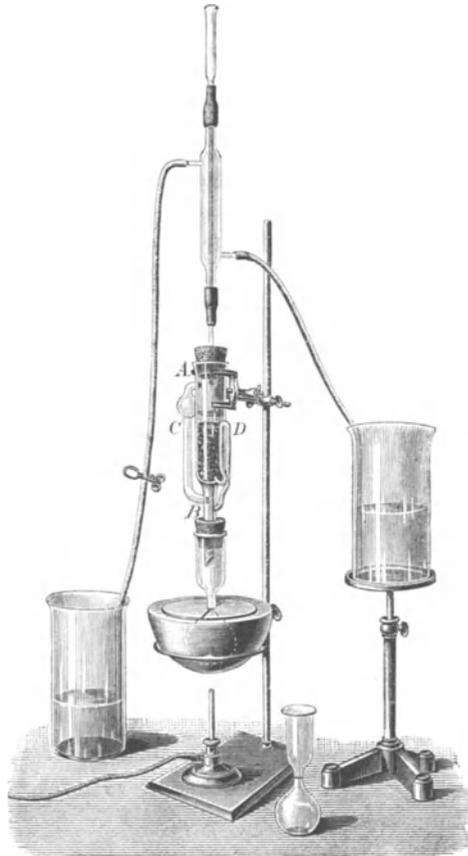
Nach dem ursprünglich von Scheibler¹⁾ angegebenen, von Sichel²⁾ in wesentlicher Weise abgeänderten Extractions-Verfahren laugt man mittelst eines geeigneten Apparates ein gewisses Quantum Rübenbrei mit Alkohol aus und bestimmt in dem Extract den Zucker durch Polarisation.

Sichel benutzt den zu diesem Behufe in seinen Dimensionen etwas veränderten Extractions-Apparat von Szombathy oder Soxhlet³⁾, welcher, auch von Stammer⁴⁾ hierzu vorgeschlagen, vermöge seiner Einrichtung eine sehr rationelle Auslaugung ermöglicht und ausserdem die Anwendung einer reichlichen Menge Substanz gestattet.

Diesen Extractions-Apparat und seine Aufstellung zeigt Fig. 23.

A ist ein unten geschlossener, mit dem weiteren Ansatzrohr *B* versehener Glascylinder, welcher den auszulaugenden Rübenbrei aufnimmt. An seiner tiefsten Stelle ist ein dünnes Heberrohr *D* angesetzt, welches, nicht anliegend, etwa bis zur halben Höhe von *A* aufsteigt, dann abwärts führt und in *B* einmündet. Andererseits ist durch das weitere Rohr *C* eine Verbindung zwischen *B* und dem oberen Theile von *A* hergestellt. Der Cylinder *A* trägt mittelst eines gut schliessenden Korkes

Fig. 23.



¹⁾ N. Z. Rübenz. III, 242.

²⁾ Vereinszeitschrift 1879, 692.

³⁾ Dingl. 232, 461.

⁴⁾ Jahresber. für Zuckerfabrikation 1879, 226.

einen Liebig'schen Rückflusskühler, das Rohr *B* ein mit trichterförmig erweitertem Halse versehenes 100 ccm-Kölbchen, welches in ein oben geschlossenes Wasserbad eintaucht.

Beim Gebrauch des Apparates bedeckt man zunächst die auf dem Boden von *A* befindliche Oeffnung des kleinen Heberrohres mit einer Scheibe von dünnem, losem Filz, wägt von dem zu untersuchenden Rübenbrei — oder den durch die Hackmaschine fein zertheilten Schnitzeln — 35 bis 40 g mittelst des Tarirblechs ab und trägt dieselben verlustlos in den Cylinder *A* ein. In das zum Apparat gehörige Maasskölbchen hatte man vorher 75 ccm absoluten Alkohol eingemessen; mit einem Theile desselben spült man die am Tarirblech etc. verbliebenen Rübenreste in den Cylinder und giesst noch so viel Alkohol nach, bis der Spiegel der Flüssigkeit sich nahezu in gleicher Höhe mit der oberen Heberkrümmung befindet.

Nachdem hierauf der Apparat in vorgezeichneter Weise zusammengefügt ist, wird der im Kolben verbliebene Alkoholrest im Wasserbade erhitzt und zur Destillation gebracht.

Die Alkoholdämpfe gelangen durch *B* und *C* in den oberen Theil von *A*, treten in das Kühlrohr und tropfen von da, verdichtet, auf den Rübenbrei zurück.

Den Wasserzufluss zum Kühler regelt man durch den am Abflussrohr befindlichen Schraubenquetschhahn.

Sobald nun der Flüssigkeitsstand in *A* die höchste Stelle der Heberkrümmung etwas überschritten hat und somit ein gewisser Ueberdruck eingetreten ist, wird die in dem aufwärts gerichteten Theile des Heberrohres bereits befindliche alkoholische Zuckerlösung in den abwärts gehenden Theil übergedrückt, die Hebervorrichtung dadurch in Wirksamkeit gesetzt und die gesammte Flüssigkeit in wenigen Secunden in das Maasskölbchen abgesaugt.

Dieses Hinaufdestilliren und das selbstthätige Abheben der alkoholischen Lösung wiederholt sich nun beständig im Verlaufe von wenigen Minuten, so dass nach etwa einer Stunde der Rübenbrei vollständig an Zucker erschöpft ist. Man entfernt dann das Wasserbad und lässt den Kolbeninhalt am Apparat erkalten. Nach Zusatz der nöthigen Menge Bleiessig füllt man mit absolutem Alkohol bis zur Marke und bringt die gut gemischte Flüssigkeit in üblicher Weise zur Polarisation. Der erhaltene Drehungsbetrag mit 0,26048 (Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler) multiplicirt, ergiebt den in der abgewogenen Menge Rübenbrei enthaltenen Zucker.

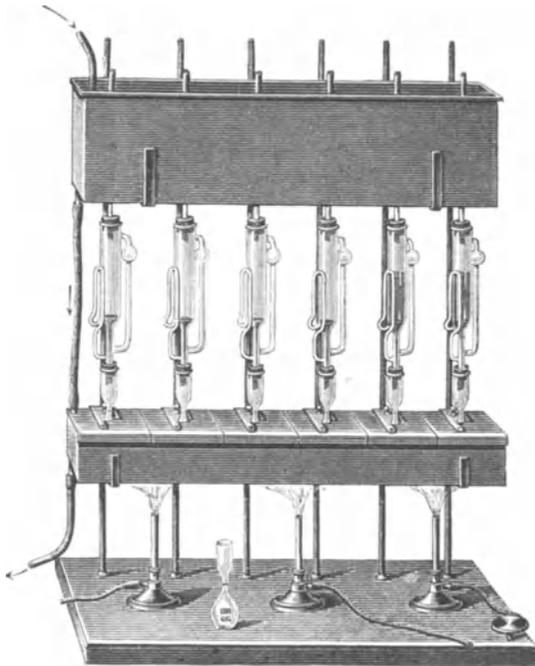
Einen Apparat zur gleichzeitigen Ausführung von sechs Zuckerbestimmungen in Rüben mittelst des eben beschriebenen Extractions-Verfahrens zeigt Fig. 24. Wasserbad und Kühlgefäss sind gemeinsam, im Uebrigen

gestattet die Anordnung eine Ausschaltung jedes einzelnen Extractions-Gefässes, ohne die Arbeit der übrigen zu unterbrechen¹⁾.

b) Ein ähnliches Verfahren mit einem viel einfacheren Apparat, aber gleich gutem Erfolge arbeitend, ist das sogenannte **Digestions-Verfahren** nach Rapp-Degener²⁾, bei welchem der Rübenbrei direct mit Alkohol „ digerirt“ oder gekocht wird.

Man benutzt bei dieser Methode Messkolben von genau 200 ccm Inhalt, mit tiefligender Marke und einem trichterförmigen Halsansatz, in welchen ein etwa 50 cm langes Kühlrohr *B* von 10 mm lichter Weite sorgfältig eingeschliffen oder durch einen gut schliessenden Kork befestigt ist.

Fig. 24.



Behufs des leichteren Zurücktropfens des beim Kochen in dem Rohre sich verdichtenden Alkohols giebt man dem Apparate eine schräge Lage; bei gerader Stellung findet bisweilen ein stossweises Hinausschleudern von Alkohol statt.

Auf einem grösseren Tarirblech wägt man von dem zu untersuchenden Rübenbrei oder den zerkleinerten Schnitzeln die doppelte Normalgewichts-

¹⁾ Eine neuerdings von Baumann vor allen anderen empfohlene Form der Extractionsröhre siehe Vereinszeitschrift 1890, 689; Jahresbericht 30.

²⁾ Vereinszeitschrift 1882, 786.

Menge: $26,048 \times 2 = 52,096$ oder hinreichend genau 52,1 g ab und bringt dieselbe mittelst eines Glasstabes so vollständig wie möglich in den Kolben. Die am Tarirblech, am Glasstabe und in dem Kolbenhalse anhaftenden Theile werden mit Alkohol von 90 Proc. — am besten mit Hilfe einer besonderen Spritzflasche — verlustlos in den Kolben nachgespült, worauf noch so viel Alkohol hinzugefügt wird, um denselben zu etwa $\frac{4}{5}$ seines Inhalts zu füllen. Nach dem Aufsetzen des Kühlrohres bringt man den Kolben in das vorher bereits zum Kochen gebrachte Wasserbad, lässt den Kolben-Inhalt ebenfalls zum Kochen kommen und hält 15 bis 20 Minuten im ruhigen Sieden, wobei nun der im Rübenbrei enthaltene Zucker vollständig in die Flüssigkeit übergeht. Man nimmt dann den Kolben heraus, spült Kork und Kühlröhre mit Alkohol ab und füllt, ohne abzukühlen, mit Alkohol bis etwa 1 cm hoch über die Marke. Durch abermaliges, nur höchstens zwei Minuten andauerndes Einstellen des Kolbens in das heisse Wasserbad — bis Blasen im Alkohol aufzusteigen beginnen —, lässt man den Inhalt sich mischen, sodann an der Luft langsam ($\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang) erkalten und kühlt schliesslich durch Einstellen in Wasser auf Zimmertemperatur ab.

Mit dem Sinken der Temperatur tritt auch die Flüssigkeit wieder tief unter die Marke; nach vollendeter Abkühlung fügt man 10 bis 15 Tropfen Bleiessig hinzu, stellt mit Alkohol genau zur Marke ein, mischt durch Umschütteln, filtrirt und polarisirt. Die Ablesung (im 200 mm-Rohr) ergibt den Procentgehalt der Rübe an Zucker.

Für genaue Bestimmungen ist mit dem so erhaltenen Polarisations-Betrage noch eine Berichtigung vorzunehmen. Der Inhalt des 200 ccm-Kolbens besteht nämlich nicht aus 200 ccm zuckerhaltiger Flüssigkeit, sondern es nimmt auch das ausgekochte Mark der zur Untersuchung verwendeten 52,1 g Rübenbrei einen gewissen Raum ein, welcher, nach den Bestimmungen von Rapp = 1,2 ccm beträgt. Es sind mithin nach dem Auffüllen zur Marke nur $200 - 1,2 = 198,8$ ccm Flüssigkeit vorhanden. Diese Zahl ist in Rechnung zu ziehen und man muss deshalb den abgelesenen Betrag mit $\frac{198,8}{200} = 0,994$ multipliciren, um den wahren Procentgehalt zu erfahren.

Beide Methoden haben Mängel, von denen der hauptsächlichste in der auf diese Bestimmung zu verwendenden Zeit und Aufmerksamkeit besteht, welche besonders bei der mehrere Stunden in Anspruch nehmenden und oft nicht normal erfolgenden Extraction sehr hinderlich werden kann.

Diesen und anderen Unvollkommenheiten entgeht:

c) **Die Stammer'sche kalte Alkoholbreimethode.** Die Mängel der vorher beschriebenen Methoden werden sämmtlich durch die Alkoholbreipolarisation vermieden, welche als das bisher beste aller Verfahren zu

empfehlen ist, um den Zuckergehalt der Rüben zu ermitteln, und dem gegenüber alle anderen nur unsichere und schwankende Zahlen liefern.

Das Wesen dieser Methode¹⁾ besteht in Folgendem: Ein beliebiges Vielfaches des Normalgewichtes oder überhaupt irgend ein Gewicht Rübenbrei wird mit starkem Alkohol zu einem solchen Volumen gebracht, dass nach vollkommen gleichmässiger Vertheilung des Zuckers in der Gesamttlüssigkeit die Beobachtung dieser letzteren im Polarisationsinstrumente unmittelbar die Procente Zucker in der Rübe ergibt.

Als wesentlichste Vorzüge dieser Arbeitsweise im Allgemeinen sind zu bezeichnen: Anwendung einer beliebig grossen Menge feinen Rübenbreies, daher Zuverlässigkeit des gewonnenen Durchschnittes, Freiheit von allen Fehlern, welche eine Folge der Anwendung von beispielsweise nur 26 g bilden. (In der Regel sind 100 g zu nehmen.) Ferner grosse Einfachheit der Arbeit, da die Digestion (namentlich gegenüber der Destillation) nur die einfachsten Geräthe und nur geringe Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Endlich leicht anzustellende Probe auf den erreichten Grad der Genauigkeit.

Ausführung. Die Ausführung im Einzelnen lässt sich je nach dem Belieben des betreffenden Chemikers abändern; folgende Art zur Arbeit ist besonders zu empfehlen.

100 g oder mehr des geschliffenen (s. u.) Rübenbreies werden nach vorherigem Durchmischen der grösseren Probe auf einer Neusilberkapsel abgewogen und unter einem feinen Strahle 92grädigen Alkohols in den mit einem weithalsigen Neusilbertrichter versehenen und mit Glasstöpsel verschliessbaren Kolben von 386 ccm (oder entsprechend der grösseren Abwägung mehr) eingespült; nach Abspülung der Geräthe ist die allmähliche Mischung so weit geschehen, dass man nur noch kräftig umzuschütteln und mit 8 ccm Bleiessig (bei anderen Mengen in entsprechendem Verhältniss) und nach einigem Mischen mit dem nöthigen Alkohol zur Marke aufzufüllen braucht. Man schliesst nun den Kolben, schüttelt kräftig einige Male um und filtrirt eine grössere Menge durch einen mit Deckel versehenen Trichter in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder oder dergleichen. Ist alle Flüssigkeit abgelaufen, so schüttelt man gut um und polarisirt in der vorher mit Alkohol und mit der betreffenden Lösung wohl ausgespülten Röhre.

Man kann auch ohne Bleiessigzusatz das Volumen herstellen, dann durch ein Metallsieb rasch 100 ccm Flüssigkeit in ein zu 100 ccm gemessenes verschliessbares Gefäss bringen und nun 1 ccm Alkohol zusetzen, welcher 6—10 Tropfen Bleiessig enthält. Die 100 ccm werden in ein

¹⁾ Ausführliche Abhandlung und Begründung siehe namentlich Vereinszeitschrift 1883, 206 und 1884, 73; Jahresber. f. Zuckerfabrikation 23, 147; 24, 205.

ebenfalls verschliessbares Gefäss (bei bedecktem Trichter) vollends abfiltrirt, die klare Lösung umgeschüttelt, wie oben polarisirt und der Ablesung 1 Proc. zugefügt.

Vollkommene Klarheit und vollständige Gleichmässigkeit der Dichte und der Temperatur ist Bedingung für die Polarisation, die sonst unzuverlässig ist. Man bedient sich am besten messingner Beobachtungsröhren, bei grossen Ansprüchen an Genauigkeit solcher von 400 mm; das gefüllte Rohr soll vor der Beobachtung einige Minuten ruhig liegen bleiben, damit vollständiger Ausgleich der Temperatur und Dichtigkeit geschieht. Beim Umdrehen des im Instrumente liegenden Rohres um seine lange Axe nach der Einstellung dürfen sich keine Veränderungen am Sehfelde zeigen.

Für diese Untersuchungen, wie überhaupt für Zuckerbestimmungen, mit directer Ablesung der Procente zwischen 0 und 30 Proc. ist die Benutzung des Polarisationsinstrumentes mit beschränkter Scala sehr empfehlenswerth¹⁾.

Man erhält, allenfalls unter Berichtigung nach der Schmitz'schen Tafel (siehe unten S. 276), den Zuckergehalt der Rübe.

Wenn in dieser Weise, ohne stehen zu lassen und ohne zu erwärmen, der Alkoholbrei sofort zur Polarisation gebracht werden soll, so muss der Rübenbrei auf's Allerfeinste zerrieben oder zermahlen sein; dies geschieht je nach dem Zwecke in verschiedener Weise.

a) Untersuchung für den Fabrikbetrieb, Berechnung des in Arbeit genommenen Rohmaterials.

Man bedient sich der Stammer'schen Schnitzelmühle²⁾, welche die Zerkleinerung der Schnitzel (oder des Rübenbreies oder kleiner Rübenstücke) zu geschliffenem Brei ausführt; die Zerkleinerung der Schnitzel zu feinstem Brei, wie sie diese Bestimmungsmethode erfordert, ist mit keinem anderen Geräthe möglich; die Schnitzelmühle allein ist zur Herstellung des geschliffenen Breies aus Schnitzeln, wie sie für die Betriebsüberwachung erforderlich ist, unentbehrlich. Der obere Theil dieses Geräthes bewirkt eine erste Zerkleinerung zu einem Brei, den die eigentliche Mühle unmittelbar aufnimmt, so dass man dann in kürzester Zeit den gewünschten unfühlbaren, zur kalten Alkoholpolarisation geeigneten Brei erhält.

Die Schnitzelmühle ist in Fig. 25 in Ansicht mit durchschnittenem Füllrohre dargestellt.

¹⁾ Bei Schmidt u. Haensch, Berlin; Preis 130 Mk. S. Vereinszeitschrift 1887, 474. Stammer's Jahresbericht für Zuckerfabrikation 27, 141.

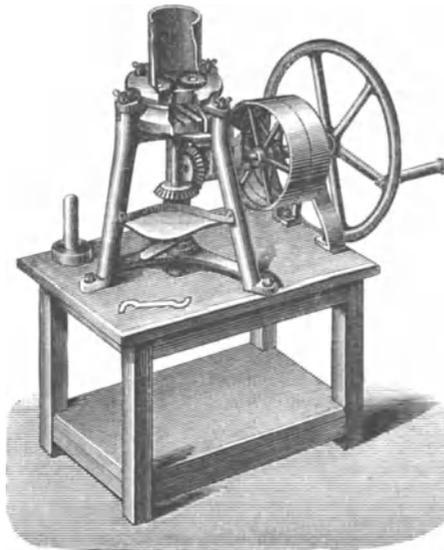
²⁾ Zu beziehen von Suckow u. Cie., Breslau.

Die von der Schneidemaschine entnommenen (oder sonst irgendwie hergestellten) Schnitzel werden in den cylindrischen Aufsatz gebracht und dann die Welle durch Riemen- oder Handbetrieb in Umdrehung versetzt. Durch Drehen einer unten angebrachten Spindel kann man die Mahlfuge weiter und enger stellen.

Der cylindrische Aufsatz überdeckt den Zahnkranz des Gehäuses und verhindert dadurch ein Herausdrücken der Masse nach oben.

Es ist oben das für 100 g Brei herzustellende Volumen zu 386 ccm angegeben worden; dasselbe berechnet sich aus 100 ccm für 26,084 g mit der Berichtigung nach dem Volumen des festen Markes.

Fig. 25.



Es empfiehlt sich, den grossen Vorzug, welchen diese Methode darbietet, dahin zu benutzen, dass man das doppelte oder besser noch das vierfache Normalgewicht, oder 100 g oder 150 g Rübenbrei in Anwendung bringt.

Gegenüber der Leichtigkeit, Sicherheit und Zuverlässigkeit dieser Bestimmungsweise erscheint es überflüssig, noch andere Methoden zu beschreiben.

β) Untersuchung unzerkleinerter Rüben für den Ankauf,
Bewerthung derselben nach Zuckergehalt.

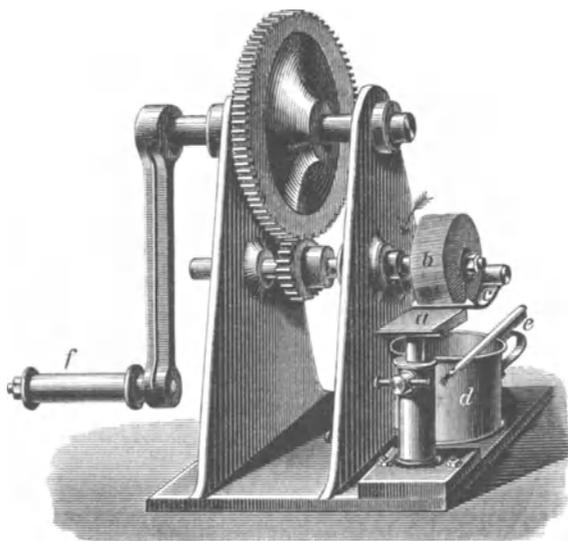
Eine gewisse Anzahl Rüben wird in Viertel zerschnitten und von je einem Viertel jeder Rübe eine solche Menge herausgeschliffen, dass man ein möglichst richtiges Durchschnittsmuster erhält. Man bedient sich dazu der Rübenmühle Fig. 26.

b ist der zur Herstellung des geschliffenen Breies dienende Fräser, *a* eine Vorlage zum Auflegen der Rüben, *c* eine Abstrichfeder, *d* das Gefäss für den geschliffenen Brei, *e* eine Bürste zum Reinigen des Fräsers, *f* die Kurbel für den Handbetrieb.

γ. Untersuchung einzelner Rüben zum Zweck der Samenzucht oder dgl.

Mittelst der oben beschriebenen Rübenmühle schleift man an einer bestimmten Stelle der zu untersuchenden Rüben eine geringe Menge (10—20 g) Brei heraus und verdünnt dieselbe in geeignet abgemessenem Kolben mit Alkohol im Verhältniss von 26,048 g zu 100,6 ccm.

Fig. 26.



2. Untersuchung der Rückstände des Diffusionsverfahrens (der ausgelaugten Schnitzel) zur Bestimmung des dadurch stattfindenden Zuckerverlustes.

Keine Methode ist in ähnlicher Weise geeignet, den Zuckergehalt der ausgelaugten Schnitzel zu finden, wie die folgende, auf der Untersuchung des geschliffenen Breies aus diesen Schnitzeln beruhende, und es soll daher auch hier keine andere erwähnt werden. Die Nothwendigkeit, die betreffenden Bestimmungen im Fabrikbetriebe sehr häufig vorzunehmen, der damit verbundene starke Alkoholverbrauch, sowie die von dieser Methode unzer-

trennliche Verdünnung der zu polarisirenden Lösungen hat Stammer¹⁾ zu folgender einfachen Methode geführt, welche den Gebrauch des Alkohols vermeidet und den Zuckergehalt unmittelbar in der kürzesten Zeit ergibt, während die bisher benutzten Methoden entweder keine Sicherheit für die Richtigkeit des Ergebnisses bieten, oder umständlich und zeitraubend sind.

Man versetzt eine beliebig grosse Probe des geschliffenen Breies mit wenig Bleiessig, mischt gut um und bringt den Brei auf ein Filter. Es läuft rasch eine reichlich genügende Menge geklärten oder sehr leicht klar zu erhaltenden und leicht zu polarisirenden Saftes ab. Die unter Anwendung des 400 mm-Rohres abgelesenen Grade ergeben nach der Multiplikation mit 0,13 den Zuckergehalt des Schnitzelsaftes in Procenten.

Bei dieser Vermischung mit Bleiessig nimmt der Brei eine ganz veränderte Beschaffenheit an, er wird anscheinend trockener, körniger, etwa in ähnlicher Weise wie Rübenbrei, den man mit Kalkhydrat oder Kalk vermischt. In diesem Zustande entlässt er seinen Saft mit grosser Leichtigkeit und so hell, dass meist direct polarisirt werden kann. Anderenfalls genügen einige Tropfen Essigsäure u. s. w.

Die Menge des nothwendigen Bleiessigs ist eine so geringe, dass sie bei der Ausrechnung vernachlässigt werden kann, doch hindert auch nichts, $\frac{1}{10}$ des Grammgewichts Brei als Cubikcentimeter Bleiessiglösung zu nehmen und die abgelesene Gradzahl vor der Multiplikation durch 0,13 um $\frac{1}{10}$ zu erhöhen. Die Procentzahl bezieht sich natürlich auf den Saft der Schnitzel; sie ist frei von dem Fehler, den bei der Alkohol- oder Wasserbreipolarisation das vielleicht wechselnde, jedenfalls in verschiedenen Fällen etwas verschieden hohe Volumen des Wassergehaltes der ausgelaugten Schnitzel ausüben würde. Man kann in der Praxis entweder mit 0,90 multipliciren oder auch diesen Unterschied ganz vernachlässigen. Die Verlustberechnung auf Rüben verlangt Berücksichtigung des Verhältnisses von ausgelaugten Schnitzeln zu Rüben und des Saft- oder Wassergehaltes der Schnitzel. Beides ist für jede Fabrik leicht festzustellen und daraus ein Factor, meist wohl ungefähr 0,75, zu finden, mit welchem man den Gehalt des Schnitzelsaftes multipliciren muss, um den Verlust auf Rüben zu finden. Zur Beurtheilung der Arbeit und zu den gewöhnlichen Vergleichen ist eine solche Berechnung überflüssig, man kann sich stets mit dem Saftzuckergehalte begnügen.

3. Rübensaft, Dünnsaft und ähnliche Flüssigkeiten.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Zur Ermittlung des specifischen Gewichtes sind die S. 226 u. ff. angegebenen Methoden sämmtlich anwendbar; je nach der geforderten Schnelligkeit und Genauigkeit und nach der Quantität des vorhandenen

¹⁾ Vereinszeitschrift 1884, 70; Lehrbuch, 2 Aufl. S. 460.

Materials wählt man die eine oder die andere Methode. Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften sind die Resultate bei allen gleichmässig und genau.

b) Bestimmung des Zuckergehaltes.

Man kann auch hier die zuckerhaltigen Flüssigkeiten in den Normalgewichts-Mengen zur Untersuchung bringen, da jedoch derartige Wägungen umständlich und zeitraubend sind, so verfährt man in den meisten Fällen besser und schneller, wenn man unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes die zur Untersuchung benöthigten Quantitäten abmisst. Jene ist die sogenannte Gewichtsmethode, diese die Maassmethode.

Bei der Gewichtsmethode wägt man (z. B. bei einer Untersuchung von Dünnsaft) in einem vorher tarirten 100 ccm-Kölbchen 26,048 g bei dem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate (oder die betreffende Normalgewichtsmenge bei der Anwendung der anderen Apparate) genau ab, setzt Bleiessig zu, bis auf neuen Zusatz eine weitere Fällung nicht erfolgt, und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die durchgemischte und filtrirte Flüssigkeit lässt an der Scala des Apparates direct ihren Zuckergehalt in Gewichtsprocenten ablesen.

Sind die zu untersuchenden Substanzen zuckerarm, so kann man $2 \times 26,048$ g oder $3 \times 26,048$ g abwägen und muss dann natürlich den erhaltenen Procentgehalt mit 2 oder 3 dividiren.

Beim Gebrauch der Maassmethode, welche bequemer ist, bestimmt man zunächst das specifische Gewicht der Flüssigkeit und füllt sodann ein 50 ccm- oder ein 100 ccm-Kölbchen genau bis zur Marke mit derselben an.

Ist zum Strich, unter Beihülfe von Aether behufs Beseitigung etwa vorhandener Luftblasen, genau eingestellt, die innere Wandung des Halses oberhalb der Marke mittelst zusammengerollten Filtrirpapiers von anhängender Flüssigkeit befreit, so giebt man nunmehr $\frac{1}{10}$ des abgemessenen Volumens an Bleiessig hinzu, welcher die nöthige Klärung bewirkt. Für diesen Bleiessig-Zusatz befindet sich an den hierzu bestimmten Kölbchen ein zweiter Strich am Halse.

Da durch diesen Zusatz das ursprüngliche Volumen um ein Zehntel vermehrt, die Zuckerlösung also um diesen Betrag verdünnt wird, so muss man demnächst den am Polarimeter gefundenen Zahlenwerth um ein Zehntel seines Betrages vergrößern. Glaubt man bei reineren Flüssigkeiten nicht ein ganzes Zehntel des Volumens an Bleiessig zur Fällung nöthig zu haben, so setzt man nur den Bedarf hinzu und ergänzt durch destillirtes Wasser.

Bei sehr unreinen Flüssigkeiten, sowie bei Säften sehr gehaltreicher, unreifer oder theilweise verdorbener Rüben genügt bisweilen der ange-

gebene Zusatz von Bleiessig nicht zur gänzlichen Fällung. Man misst in solchem Falle 50 ccm Saft mittelst einer Pipette in einen trocknen, kleinen Glaskolben, setzt 20 ccm ($= \frac{1}{5}$ Volumen) Bleiessig hinzu, mischt und filtrirt. Der abgelesene Drehungsbetrag ist sodann um ein Fünftel zu vergrößern.

Alle Ablesungen bei mit Bleiessig geklärten Flüssigkeiten werden ebenso, wie das vorherige Abfiltriren, sehr erleichtert, wenn man nicht sofort nach dem Mischen, sondern erst nach einigen Minuten Stehenlassen abfiltrirt. Entfärbung und Klärung sind, besonders wenn man einige Male umschüttelt, wirksamer.

Rohsäfte, welche fein zertheilte Luftbläschen enthalten und schaumig erscheinen, muss man vor der Untersuchung absitzen lassen. Man benutzt dazu zweckmässig ein mit Deckel und unterem Rohransatz versehenes Kupfergefäss, aus welchem nach erfolgter Klärung, durch Oeffnen des das Rohr mit Gummischlauch verschliessenden Quetschhahnes, die Flüssigkeit unter der Schaumdecke fort direct in die Messkölbchen abgelassen werden kann.

Der abgelesene Drehungsbetrag, mit 0,26048 (genau genug mit 0,26) multiplicirt, giebt die Volumprocente, d. h. Gramm Zucker in 100 ccm Flüssigkeit. Zur Umrechnung in Gewichtsprocente ist diese Zahl durch das abgelesene oder aus der Saccharometeranzeige abgeleitete spec. Gewicht zu dividiren.

Um bei den im Fabrikbetriebe sich täglich wiederholenden Untersuchungen von Rübensäften und ähnlichen Fabrikationsproducten die Umrechnung der am Polarisationsinstrumente abgelesenen Grade zu vereinfachen und zu beschleunigen, sind Hülftabellen berechnet worden, aus denen unter gleichzeitiger Hinzuziehung der bezüglichen specifischen Gewichte der Zuckergehalt derartiger Flüssigkeiten ohne Weiteres in Gewichtsprocenten ersehen werden kann.

Der Gebrauch dieser Tabellen bedingt die Anwendung der Maassmethode, man nimmt stets 50 oder 100 ccm Flüssigkeit zur Untersuchung und klärt dieselben durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volumen Bleiessig.

Für den Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler dient die von Schmitz berechnete Tabelle S. 272—275, welche in ihren Angaben neben den beobachteten specifischen Gewichten (Dichtigkeiten) der zu untersuchenden Zuckerlösungen auch die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens des Zuckers in Berücksichtigung zieht.

Diese Tafel gilt für Ablesungen ohne Zusatz. Ist ein solcher von Bleiessig oder bei hellen aber alkalischen Flüssigkeiten von Essigsäure erforderlich, so wird derselbe in einem bestimmten abgemessenen Verhältniss gegeben. Dazu benutzt man für $\frac{1}{10}$ des Volums Messkölbchen mit zwei entsprechenden Messstrichen, für andere Verhältnisse ($\frac{1}{5}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{100}$; je nach Erforderniss) genau eingetheilte Glaszylinder und berichtet die in der Ta-

belle abgelesenen Grade durch Vermehrung um dasselbe Verhältniss ($\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{100}$. Auf diese Weise reicht man für alle vorkommenden Fälle mit der Tafel für Beobachtungen „ohne Bleiessig“ aus.

Die Schmitz'schen Tafeln erschienen nebst andern, namentlich auch solchen ohne Berücksichtigung der veränderlich specifischen Drehung, für den praktischen Gebrauch nützlichen Tafeln in der Vereinszeitschrift 1880 S. 885 ff. (daraus Jahresbericht für Zuckerfabrikation 20, 207 ff., Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation 2. Aufl., S. 120 ff.). Für den Gebrauch der französischen Instrumente mit 16,19 g Normalgewicht sind ähnliche Tafeln von Sidersky und Dupont gegeben worden. (Journal des fabr. de sucre 9. Sept. 1885, Jahresbericht für Zuckerfabrikation 25, 226; Sidersky, Traité d'analyse, 1890.)

3. Zucker, Füllmassen, Syrupe, Melasse.

a) **Zucker.** Im Allgemeinen geschieht die Bestimmung des Zuckers in 100 Gewichtstheilen der untersuchten Substanz durch Lösen des Normalgewichtes zu 100 ccm, unter Klärung mit der möglichst geringen Menge Bleiessig (nämlich mit nur so viel, als eben zum hinreichenden Aufhellen nothwendig ist!), Polarisation der mit Essigsäure angesäuerten Lösung und Beobachtung im Polarisationsinstrument. Die abgelesenen Grade sind Gewichtsprocente Zucker, die für sehr genaue Bestimmung mittelst nachstehender Tafel (S. 276) in Bezug auf die Veränderlichkeit der specifischen Drehung zu berichtigen sind.

Im Einzelnen ist Folgendes zu bemerken:

Zum Abwägen bedient man sich einer guten chemischen Wage, welche bei den gewöhnlichen Bestimmungen nur ein Centigramm Mehrbelastung deutlich ergiebt. (Für besonders genaue Ermittlungen ist natürlich diese Anforderung zu steigern.)

Die für die Polarisation abzuwägenden Normalmengen betragen für die Apparate nach Soleil-Scheibler, sowie für die Schattenapparate

26,048 g,

für die in Frankreich üblichen nach Dubosq

16,35 (16,20 s. o.)

Bei besonders dunklen Stoffen nimmt man nur das halbe Normalgewicht und verdoppelt die (nach der Tafel S. 276 berichtigte) Ablesung.

Das Abwägen geschieht bei Zucker auf einem passend gebogenen Blech, bei Füllmassen, Syrupen u. dgl. in einer flachen Schale oder Bechergläschen, von welchen diese Stoffe in die sehr genau auf 100 ccm abgemessenen Kölbchen mit wenig Wasser gespült werden, um in diesen völlig gelöst zu werden und dann den nothwendigen Bleiessigzusatz innerhalb der 100 ccm zu erhalten, worauf man zu diesem Volumen genau auffüllt.

Bleiessiglösung von einer für die meisten Fälle passenden Beschaffenheit erhält man durch Uebergiessen (in einer grossen Porzellanschale) von $1\frac{1}{2}$ kg Bleizucker und $\frac{1}{2}$ kg feingepulvertem Bleioxyd mit 5 l destillirtem (oder reinem Condensations-) Wasser und Stehenlassen in der Wärme unter Umrühren während eines halben Tages; man kann dann die Flüssigkeit (spez. Gew. 1,235 bis 1,240) von dem Bodensatze abgiessen und die zum Gebrauche dienenden Antheile in den S. 245 dargestellten Kappenflaschen aufbewahren, aus welchen die Entnahme mit Pipetten in der leichtesten, saubersten Weise geschieht. Die übergreifenden Glaskappen und weiten, aber doch sehr gut verschlossenen Mündungen dieser Flaschen sind Bequemlichkeiten, die den Chemiker sehr bald zum vielfachen Gebrauch dieser Flaschen veranlassen werden.

Zum Klären und theilweisen Entfärben der reineren Zucker braucht man keinen Bleiessig; man bedient sich statt dessen der Thonerde, welche man als dünnen Hydratbrei anwendet und welche in den meisten Fällen zur Sicherung der Klarheit der filtrirten Lösung für sich oder auch mit Bleiessig zusammen anzuwenden ist. Die nöthige Menge Bleiessig ist je nach der Beschaffenheit der zu klärenden Stoffe verschieden und muss durch Uebung kennen gelernt werden; man soll nicht mehr als die unbedingt nöthige Menge nehmen, da durch einen Ueberschuss nicht allein Unklarheit der Lösung, sondern auch Polarisationsfehler bewirkt werden. Da die neueren Halbschatteninstrumente auch bei dunkleren Lösungen (wenn dieselben nur unbedingt klar sind) gute Ablesungen gestatten, so ist die Entfärbung jetzt gegen die früheren Erfordernisse der Farbeninstrumente sehr erleichtert.

Den filtrirten Lösungen setzt man zweckmässig einen oder zwei Tropfen concentrirte Essigsäure zu, um die alkalische Reaction aufzuheben und um ganz geringe (aber nur solche) Trübungen zu zerstören. Umrühren mit einem mit der Säure befeuchteten Glasstab genügt und die Volumvermehrung braucht dann nicht in Rechnung gestellt zu werden, was aber bei Anwendung messbarer Mengen jedenfalls nicht umgangen werden darf.

Gewisse Zucker, namentlich Nachproducte, geben durch Essigsäure eine bleibende und durch mehr Säurezusatz sogar zunehmende Trübung¹⁾. In solchen Fällen nützt wiederholtes Filtriren nichts, der Säurezusatz ist ganz zu vermeiden und Bleiessig nur in ganz geringer Menge anzuwenden. Hier kann man kaum anders als mit halbnormalen Lösungen zum Ziele kommen. Zuweilen leistet ein (abzumessender und in Rechnung zu stellender) Zusatz von gelöstem kohlen-sauren Ammoniak zu dem Filtrat vom Bleiessigniederschlag gute Dienste.

¹⁾ Die Erklärung dieser Erscheinung siehe Stammer's Lehrbuch der Zuckerrfabrikation, 2. Aufl., S. 1115.

M. Schmitz

und mit Berücksichtigung des veränderlichen specif. Drehungsvermögens des Zuckers.

Ohne Bleiessig-Zusatz.

Procente Brix und entsprechendes specif. Gewicht																			Abgelesene Grade	
10·5	11·0	11·5	12·0	12·5	13·0	13·5	14·0	14·5	15·0	15·5	16·0	16·5	17·0	17·5	18·0	18·5	19·0	19·5		20·0
1-0422	1-0443	1-0464	1-0485	1-0506	1-0528	1-0549	1-0570	1-0592	1-0613	1-0635	1-0657	1-0678	1-0700	1-0722	1-0744	1-0766	1-0788	1-0811	1-0833	
0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·25	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	0·24	10
0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·49	0·48	0·48	0·48	0·48	0·48	0·48	2
0·75	0·75	0·74	0·74	0·74	0·74	0·74	0·74	0·74	0·73	0·73	0·73	0·73	0·73	0·73	0·73	0·73	0·72	0·72	0·72	3
1·00	1·00	0·99	0·99	0·99	0·99	0·99	0·99	0·98	0·98	0·98	0·98	0·98	0·97	0·97	0·97	0·97	0·97	0·96	0·96	4
1·25	1·24	1·24	1·24	1·24	1·23	1·23	1·23	1·23	1·22	1·22	1·22	1·22	1·21	1·21	1·21	1·21	1·20	1·20	1·20	5
1·50	1·49	1·49	1·49	1·48	1·48	1·48	1·47	1·47	1·47	1·46	1·46	1·46	1·46	1·45	1·45	1·45	1·44	1·44	1·44	6
1·74	1·74	1·74	1·73	1·73	1·73	1·72	1·72	1·72	1·71	1·71	1·71	1·71	1·70	1·70	1·70	1·69	1·69	1·68	1·68	7
1·99	1·99	1·99	1·98	1·98	1·97	1·97	1·97	1·96	1·96	1·95	1·95	1·95	1·94	1·94	1·93	1·93	1·93	1·92	1·92	8
2·24	2·24	2·23	2·23	2·22	2·22	2·22	2·21	2·21	2·20	2·20	2·19	2·19	2·18	2·18	2·18	2·17	2·17	2·16	2·16	9
2·49	2·49	2·48	2·48	2·47	2·47	2·46	2·46	2·45	2·45	2·44	2·44	2·43	2·43	2·42	2·42	2·41	2·41	2·40	2·40	10
2·74	2·74	2·73	2·73	2·72	2·71	2·71	2·70	2·70	2·69	2·69	2·68	2·68	2·67	2·67	2·66	2·65	2·65	2·64	2·64	11
2·99	2·98	2·98	2·97	2·97	2·96	2·95	2·95	2·94	2·94	2·93	2·92	2·92	2·91	2·91	2·90	2·89	2·89	2·88	2·88	12
3·24	3·23	3·23	3·22	3·21	3·21	3·20	3·19	3·19	3·18	3·18	3·17	3·16	3·16	3·15	3·14	3·14	3·13	3·12	3·12	13
3·49	3·48	3·48	3·47	3·46	3·45	3·45	3·44	3·43	3·43	3·42	3·41	3·41	3·40	3·39	3·38	3·38	3·37	3·36	3·36	14
3·74	3·73	3·72	3·72	3·71	3·70	3·69	3·69	3·68	3·67	3·66	3·66	3·65	3·64	3·63	3·63	3·62	3·61	3·60	3·60	15
3·99	3·98	3·97	3·96	3·96	3·95	3·94	3·93	3·92	3·92	3·91	3·90	3·89	3·88	3·88	3·87	3·86	3·85	3·85	3·84	16
4·24	4·23	4·22	4·21	4·20	4·20	4·19	4·18	4·17	4·16	4·15	4·14	4·14	4·13	4·12	4·11	4·10	4·09	4·09	4·08	17
4·49	4·48	4·47	4·46	4·45	4·44	4·43	4·42	4·42	4·41	4·40	4·36	4·38	4·37	4·36	4·35	4·34	4·33	4·33	4·32	18
4·74	4·73	4·72	4·71	4·70	4·69	4·68	4·67	4·66	4·65	4·64	4·63	4·62	4·61	4·60	4·59	4·59	4·58	4·57	4·56	19
4·99	4·98	4·97	4·96	4·95	4·94	4·93	4·92	4·91	4·90	4·89	4·88	4·87	4·86	4·85	4·84	4·83	4·82	4·81	4·80	20
5·24	5·23	5·22	5·20	5·19	5·18	5·17	5·16	5·15	5·14	5·13	5·12	5·11	5·10	5·09	5·08	5·07	5·06	5·05	5·04	21
5·49	5·47	5·46	5·45	5·44	5·43	5·42	5·41	5·40	5·39	5·38	5·36	5·35	5·34	5·33	5·32	5·31	5·30	5·29	5·28	22
5·73	5·72	5·71	5·70	5·69	5·68	5·67	5·65	5·64	5·63	5·62	5·61	5·60	5·59	5·57	5·56	5·55	5·54	5·53	5·52	23
5·98	5·97	5·96	5·95	5·94	5·92	5·91	5·90	5·89	5·88	5·86	5·85	5·84	5·83	5·82	5·80	5·79	5·78	5·77	5·76	24
6·23	6·22	6·21	6·20	6·18	6·17	6·16	6·15	6·13	6·12	6·11	6·10	6·08	6·07	6·06	6·05	6·03	6·02	6·01	6·00	25
6·48	6·47	6·46	6·44	6·43	6·42	6·40	6·39	6·38	6·37	6·35	6·34	6·33	6·31	6·30	6·29	6·28	6·26	6·25	6·24	26
6·73	6·72	6·71	6·69	6·68	6·66	6·65	6·64	6·62	6·61	6·60	6·58	6·57	6·56	6·54	6·53	6·52	6·50	6·49	6·48	27
6·98	6·97	6·95	6·94	6·93	6·91	6·90	6·88	6·87	6·86	6·84	6·83	6·82	6·80	6·79	6·77	6·76	6·75	6·73	6·72	28
7·23	7·22	7·20	7·19	7·17	7·16	7·14	7·13	7·12	7·10	7·09	7·07	7·06	7·04	7·03	7·01	7·00	6·99	6·97	6·96	29
7·48	7·47	7·45	7·44	7·42	7·41	7·39	7·38	7·36	7·35	7·33	7·32	7·30	7·29	7·27	7·26	7·24	7·23	7·21	7·20	30
7·73	7·71	7·70	7·68	7·67	7·65	7·64	7·62	7·61	7·59	7·57	7·56	7·55	7·53	7·51	7·50	7·48	7·47	7·45	7·44	31
7·98	7·96	7·95	7·93	7·92	7·90	7·88	7·87	7·85	7·84	7·82	7·80	7·79	7·77	7·76	7·74	7·72	7·71	7·69	7·68	32
8·23	8·21	8·20	8·18	8·16	8·15	8·13	8·12	8·10	8·08	8·07	8·05	8·03	8·02	8·00	7·98	7·97	7·95	7·93	7·92	33
8·48	8·46	8·45	8·43	8·41	8·40	8·38	8·36	8·34	8·33	8·31	8·29	8·28	8·26	8·24	8·23	8·21	8·19	8·17	8·16	34
8·73	8·71	8·69	8·68	8·66	8·64	8·62	8·61	8·59	8·57	8·55	8·54	8·52	8·50	8·49	8·47	8·45	8·43	8·42	8·40	35
8·98	8·96	8·94	8·92	8·91	8·89	8·87	8·85	8·83	8·82	8·80	8·78	8·76	8·75	8·73	8·71	8·69	8·67	8·66	8·64	36
9·23	9·21	9·19	9·17	9·16	9·14	9·12	9·10	9·08	9·06	9·04	9·03	9·01	8·99	8·97	8·95	8·93	8·92	8·90	8·88	37
9·48	9·46	9·44	9·42	9·40	9·38	9·36	9·35	9·33	9·31	9·29	9·27	9·25	9·23	9·21	9·19	9·18	9·16	9·14	9·12	38
9·73	9·71	9·69	9·67	9·65	9·63	9·61	9·59	9·57	9·55	9·53	9·51	9·49	9·48	9·46	9·44	9·42	9·40	9·38	9·36	39

M. Schmitz

und mit Berücksichtigung des veränderlichen specif. Drehungsvermögens des Zuckers.

Ohne Bleiessig-Zusatz.

Procente Brix und entsprechendes specif. Gewicht														Abgelesene Grade
17·5	18·0	18·5	19·0	19·5	20·0	20·5	21·0	21·5	22·0	22·5	23·0	23·5	24·0	
1'0722	1'0744	1'0766	1'0788	1'0811	1'0833	1'0855	1'0878	1'0900	1'0923	1'0946	1'0969	1'0992	1'1015	
9·70	9·68	9·66	9·64	9·62	9·60	9·58	9·56	9·54	9·52	9·50	9·48	9·46	9·44	40 ⁰
9·94	9·92	9·90	9·88	9·86	9·84	9·82	9·80	9·78	9·76	9·74	9·72	9·70	9·68	41
10·18	10·16	10·14	10·12	10·10	10·08	10·06	10·04	10·02	10·00	9·98	9·95	9·93	9·91	42
10·43	10·41	10·39	10·36	10·34	10·32	10·30	10·28	10·26	10·24	10·21	10·19	10·17	10·15	43
10·67	10·65	10·63	10·60	10·58	10·56	10·54	10·52	10·50	10·47	10·45	10·43	10·41	10·39	44
10·91	10·89	10·87	10·85	10·82	10·80	10·78	10·76	10·74	10·71	10·69	10·67	10·65	10·62	45
11·16	11·13	11·11	11·09	11·06	11·04	11·02	11·00	10·97	10·95	10·93	10·90	10·88	10·86	46
11·40	11·38	11·35	11·33	11·31	11·28	11·26	11·24	11·21	11·19	11·17	11·14	11·12	11·10	47
11·64	11·62	11·60	11·57	11·54	11·52	11·50	11·48	11·45	11·43	11·40	11·38	11·36	11·33	48
11·89	11·86	11·84	11·81	11·79	11·76	11·74	11·72	11·69	11·67	11·64	11·62	11·59	11·57	49
12·13	12·10	12·08	12·05	12·03	12·00	11·98	11·95	11·93	11·90	11·88	11·85	11·83	11·80	50
12·37	12·35	12·32	12·30	12·27	12·24	12·22	12·19	12·17	12·14	12·12	12·09	12·07	12·04	51
12·61	12·59	12·56	12·54	12·51	12·48	12·46	12·43	12·41	12·38	12·36	12·33	12·30	12·28	52
12·86	12·83	12·80	12·78	12·75	12·72	12·70	12·67	12·65	12·62	12·59	12·57	12·54	12·51	53
13·10	13·07	13·05	13·02	12·99	12·96	12·94	12·91	12·88	12·86	12·83	12·80	12·78	12·75	54
13·34	13·32	13·29	13·26	13·23	13·21	13·18	13·15	13·12	13·10	13·07	13·04	13·01	12·99	55
13·59	13·56	13·53	13·50	13·47	13·45	13·42	13·39	13·36	13·34	13·31	13·28	13·25	13·22	56
13·83	13·80	13·77	13·74	13·71	13·69	13·66	13·63	13·60	13·57	13·55	13·52	13·49	13·46	57
14·07	14·04	14·01	13·98	13·96	13·93	13·90	13·87	13·84	13·81	13·78	13·75	13·73	13·70	58
14·31	14·29	14·26	14·23	14·20	14·17	14·14	14·11	14·08	14·05	14·02	13·99	13·96	13·93	59
14·56	14·53	14·50	14·47	14·44	14·41	14·38	14·35	14·32	14·29	14·26	14·23	14·20	14·17	60
14·80	14·77	14·74	14·71	14·68	14·65	14·62	14·59	14·56	14·53	14·50	14·47	14·44	14·41	61
15·04	15·01	14·98	14·95	14·92	14·89	14·86	14·83	14·80	14·77	14·74	14·71	14·67	14·64	62
15·29	15·26	15·22	15·19	15·16	15·13	15·10	15·07	15·04	15·01	14·97	14·94	14·91	14·88	63
15·53	15·50	15·47	15·43	15·40	15·37	15·34	15·31	15·28	15·24	15·21	15·18	15·15	15·12	64
15·77	15·74	15·71	15·68	15·64	15·61	15·58	15·55	15·52	15·48	15·45	15·42	15·39	15·35	65
16·02	15·98	15·95	15·92	15·89	15·85	15·82	15·79	15·76	15·72	15·69	15·66	15·62	15·59	66
16·26	16·23	16·19	16·16	16·13	16·09	16·06	16·03	15·99	15·96	15·93	15·89	15·86	15·83	67
16·50	16·47	16·44	16·40	16·37	16·33	16·30	16·27	16·23	16·20	16·17	16·13	16·10	16·06	68
16·75	16·71	16·68	16·64	16·61	16·57	16·54	16·51	16·47	16·44	16·40	16·37	16·33	16·30	69
	16·96	16·92	16·89	16·85	16·82	16·78	16·75	16·71	16·68	16·64	16·61	16·57	16·54	70
	17·20	17·16	17·13	17·09	17·06	17·02	16·98	16·95	16·91	16·88	16·84	16·81	16·77	71
		17·41	17·37	17·33	17·30	17·26	17·23	17·19	17·15	17·12	17·08	17·05	17·01	72
		17·65	17·61	17·57	17·54	17·50	17·46	17·43	17·39	17·36	17·32	17·28	17·25	73
			17·85	17·81	17·78	17·74	17·70	17·67	17·63	17·60	17·56	17·52	17·48	74
			18·09	18·05	18·02	17·98	17·94	17·91	17·87	17·83	17·79	17·76	17·72	75
				18·30	18·26	18·22	18·18	18·15	18·11	18·07	18·03	18·00	17·96	76
				18·54	18·50	18·46	18·43	18·39	18·35	18·31	18·27	18·23	18·20	77
					18·74	18·70	18·66	18·63	18·59	18·55	18·51	18·47	18·43	78
					18·98	18·94	18·90	18·87	18·83	18·79	18·75	18·71	18·67	79
						19·18	19·14	19·10	19·06	19·02	18·98	18·94	18·91	80

Tafel von M. Schmitz

zum Soleil-Scheibler'schen Instrumente für Polarisationen nach der Gewichtsmethode unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Zuckers.

26,048 g zuckerhaltende Substanz zu 100 ccm gelöst.

Ab- gelesene Grade	Procente Zucker in der polarisirten Substanz						
1 ⁰	1·00	26 ⁰	25·94	51 ⁰	50·92	76 ⁰	75·94
2	1·99	27	26·94	52	51·92	77	76·94
3	2·99	28	27·93	53	52·92	78	77·94
4	3·99	29	28·93	54	53·92	79	78·94
5	4·98	30	29·93	55	54·92	80	79·95
6	5·98	31	30·93	56	55·92	81	80·95
7	6·98	32	31·93	57	56·92	82	81·95
8	7·98	33	32·93	58	57·92	83	82·95
9	8·97	34	33·93	59	58·92	84	83·95
10	9·97	35	34·92	60	59·92	85	84·96
11	10·97	36	35·92	61	60·92	86	85·96
12	11·97	37	36·92	62	61·92	87	86·96
13	12·96	38	37·92	63	62·92	88	87·96
14	13·96	39	38·92	64	63·92	89	88·97
15	14·96	40	39·92	65	64·92	90	89·97
16	15·96	41	40·92	66	65·93	91	90·97
17	16·95	42	41·92	67	66·93	92	91·98
18	17·95	43	42·92	68	67·93	93	92·98
19	18·95	44	43·92	69	68·93	94	93·98
20	19·95	45	44·92	70	69·93	95	94·98
21	20·95	46	45·92	71	70·93	96	95·98
22	21·94	47	46·92	72	71·93	97	96·99
23	22·94	48	47·92	73	72·93	98	97·99
24	23·94	49	48·92	74	73·94	99	98·99
25	24·94	50	49·92	75	74·94	100	100·00

(Die abgelesenen Zehntel-Grade werden zu den, den zugehörigen ganzen Graden entsprechenden Procenten Zucker addirt.)

Alle Flüssigkeiten filtriren sich leichter und klarer, wenn man nach dem Bleiessigzusatz nicht sofort, sondern erst nach einigen Minuten Stehenlassens filtrirt.

Luftbläschen oder leichter Schaum an der Oberfläche der nahezu bis zum Striche aufgefüllten Flüssigkeit hindern die genaue Einstellung; man entfernt sie leicht durch einen Tropfen Alkohol, Aether oder besser nur durch den Dampf, welcher sich von einem mit Aether befeuchteten Glasstab, den man in den Hals des Kölbchens einsenkt, löst.

Der vom Bleiessigniederschlag eingenommene Raum stellt eine Fehlerquelle dar; es ist aber bisher nicht üblich, derselben durch eine Berichtigung Rechnung zu tragen.

Ist die Flüssigkeit so tief gefärbt, dass alle angegebenen Mittel nicht zum Ziele führen, so muss der Beobachtung eine Entfärbung des Filtrats durch Knochenkohle vorhergehen.

Man hält für solche Fälle eine feingepulverte und längere Zeit bei 130° bis 140° C. getrocknete Knochenkohle (neue Kohle von bester Beschaffenheit) in Bereitschaft, deren Wirkungswert in Bezug auf Absorption von Zucker durch vorhergegangene Versuche genau bestimmt worden ist. Auf etwa 30 ccm des gefärbten Filtrats nimmt man eine den Vorversuchen entsprechende Menge — etwa 3 bis 4 g — dieser Kohle, bringt sie in einem trocknen Kölbchen zusammen, schüttelt tüchtig und anhaltend durch und filtrirt über ein kleines, trocknes Filter. Die Flüssigkeit wird in den meisten Fällen bedeutend heller und wesentlich entfärbt ablaufen; zu dem nun ermittelten Drehungsbetrage fügt man den Betrag hinzu, welcher nach den Vorversuchen, als von der Kohleabsorbirt, angenommen werden muss.

Fand man z. B. bei der Untersuchung einer Lösung von Krystallzucker, welche vor dem Zusammenbringen mit Knochenkohle 98,5° Drehung anzeigte, dass durch die Behandlung von etwa 30 ccm derselben mit 4 g Kohle der Drehungsbetrag auf 98,2° herabgemindert war, so müsste man bei Benutzung dieser Kohle zum Entfärben unter Anwendung derselben Mengen dem ermittelten Zuckergehalt 0,3 hinzuzählen, um den wirklichen Gehalt zu bekommen. „Blutkohle“ (von H. Flemming in Kalk bei Köln) wird zu diesem Zweck besonders empfohlen (Striegler, Vereinszeitschrift 1890 S. 968).

Die gepulverte und getrocknete Knochenkohle ist in Gläsern mit sehr gut schliessenden Glasstopfen aufzubewahren. Benutzung eines Halbschatten-Apparates enthebt von dieser verstärkten Entfärbung.

Bei genauer Bestimmung empfiehlt sich die Anwendung der Polarisationsbestimmung mit doppelten Keilen, welche auch dann anzuwenden ist, wenn man sich von der Richtigkeit der Keilscalen und der Keile selbst überzeugen will. Bei hoch polarisirenden Stoffen erzielt man eine grosse Genauigkeit durch Anwendung des Zucker-Polarisationsinstrumentes mit beschränkter Scala, von 80—100¹).

Die im Vorstehenden beschriebene Methode findet ihre Anwendung überall da, wo in den zur Untersuchung vorliegenden Zuckern, den ganzen Verhältnissen nach, eine Abwesenheit anderer optisch wirksamer Substanzen mit Sicherheit angenommen werden darf. Andernfalls können Abänderungen des einfachen Verfahrens erforderlich werden, wie dieselben bereits im allgemeinen Theile dieses Abschnittes angedeutet worden sind.

¹) Bei Schmidt u. Haensch, Berlin; Preis 180 Mk. Vereinszeitschrift 1887, 474; Jahresbericht für Zuckerfabrikation 27, 141.

In dieser Beziehung ist Rücksicht zu nehmen erstens auf die Gegenwart rechtsdrehender Stoffe, und zweitens auf die Gegenwart von linksdrehendem Invertzucker.

Die Bestimmung des Zuckergehalts (Rohrzucker) in Gegenwart rechtsdrehender Stoffe findet in der Praxis hauptsächlich Anwendung bei der Untersuchung gewisser Nachproducte der Melasse-Entzuckerungs-Verfahren.

Polarisirt man solche Zucker in gewöhnlicher Weise und bestimmt gleichzeitig Feuchtigkeit und Salze, so bleibt bei Summirung der gefundenen Zahlen auf Procente häufig für organische Nichtzucker-Stoffe nichts übrig; es findet sich sogar bisweilen eine Ueberschreitung der Zahl 100. Aeusserlich kennzeichnen sich solche Zucker meist, aber nicht immer durch die nadelförmige oder spiessige Krystallisation. In solchen Fällen muss zur Bestimmung des wirklichen Rohrzuckergehalts die optische Inversionsmethode angewendet werden.

b) **Invertzucker.** Die Invertzuckerbestimmung wird (nach der neuesten Herzfeld'schen Vorschrift¹⁾, deren genaue Befolgung sich zur Erlangung übereinstimmender Ergebnisse empfiehlt), wie folgt ausgeführt:

a) **Qualitativ.** Behufs Ausführung der qualitativen Invertzuckerbestimmung wird bezüglich der Menge der Substanz und der Fehling'schen Lösung sowie der Dauer des Kochens genau so verfahren, wie bei quantitativen Bestimmungen. Ergiebt sich dabei keine oder eine nicht wägbare Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist die Untersuchung nicht weiter zu verfolgen; andernfalls wird sie quantitativ zu Ende geführt.

b) **Quantitativ.** Wird für Rohrzucker oder Melasse die Bestimmung der reducirenden Substanz gefordert, so kann, falls die Beschaffenheit des Musters dazu nöthigt, dieselbe in einer vorher mit Bleiessig geklärten Lösung vorgenommen werden.

Die Bestimmung soll auch ferner erfolgen nach dem Verfahren, welches die im Jahre 1885 eingesetzte Invertzucker-Commission angenommen hat und welches in der Vereins-Zeitschrift, Jahrgang 1886 Seite 6 und 7 veröffentlicht ist. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch ganz besondere Aufmerksamkeit auf die Reinheit der zur Herstellung der Fehling'schen Lösung benutzten Reagentien zu richten. Gute Fehling'sche Lösung soll gegen chemisch reinen Zucker bei Innehalten der Arbeitsvorschrift ein Oxydationsvermögen von mindestens 16 und höchstens 22 mg Kupfer zeigen²⁾. Die Verwendung der Soldaini'schen Lösung ist für Handelsanalysen zu vermeiden.

¹⁾ Vereinszeitschrift 1890, S. 439 ff.

²⁾ Nach neueren Ermittlungen (Vereinszeitschrift 1890, S. 781) 30,4 bis 35,2 mg.

Wird bei der quantitativen Analyse weniger als 50 mg Kupfer gewogen, so gilt Invertzucker als „quantitativ nicht bestimmbar“.

Melasse mit nicht mehr als 1 Proc. Invertzucker ist wie fester Zucker zu untersuchen und das Ergebniss nach der Herzfeld'schen Tabelle (s. S. 282) zu berechnen.

Melasse mit mehr als 1 Proc. Invertzucker wird zwar in gleicher Weise untersucht, jedoch unter Anwendung von weniger Substanz von der zur Analyse genommenen Melasse, entsprechend dem steigenden Gehalte an Invertzucker, nach der in den Ausführungsvorschriften zum Zuckersteuergesetze Anlage B unter I gegebenen Anleitung. Bei Berechnung des Ergebnisses sind die Tabellen von Meissl bez. von Hiller (s. S. 283) zu benutzen: siehe den Herzfeld'schen Bericht in der Vereins-Zeitschrift 1890 Märzheft Seite 191, bez. die folgende Vorschrift zur Ausführung der Analyse.

Zuckerbestimmung in der Melasse nach Clerget.

Eine Klärung durch Bleiessig findet nicht statt. Das halbe Normalgewicht an Melasse wird direct im 100 ccm-Kolben nach der Vorschrift in Anlage B der Ausführungs-Bestimmungen zum Zuckersteuergesetze (vergl. die folgende Arbeitsvorschrift) invertirt; nach Auffüllen bis zur Marke wird, falls nöthig, mit extrahirter Kohle geklärt. Das Ergebniss wird nach der Formel $\frac{100 S}{132,66}$ für 20° C. Temperatur berechnet; bei abweichender Temperatur erfolgt die Correctur entweder nach der Tuschmidt'schen Formel $\frac{100 S}{132,66 - \frac{1}{2} t}$ oder nach der Formel $J 20 = J t + 0,0038 S (20 - t)$.

Beispiel. Ein Nachproduct der erwähnten Art, in vorstehender Weise untersucht, gab vor der Inversion eine Drehung von + 93,4°, nach derselben eine solche von - 15,0°, welche Zahl unter Berücksichtigung der stattgehabten Verdünnung zu verdoppeln und = - 30,0° zu notiren ist. Die gesammte Drehungsverminderung (S) betrug demnach: 93,4 + 30,0 = 123,4; die Temperatur (t) der ursprünglichen und der invertirten Flüssigkeit bei der Polarisation war 17° C. Daraus berechnet sich der wirkliche Gehalt (R) an Rohrzucker:

$$R = \frac{100 \times 123,4}{142,66 - 17 \times 0,5} = \frac{12340}{134,16} = 91,8 \text{ Proc.}$$

Arbeitsvorschrift für die Invertzuckerbestimmung.

Zur Invertzuckerbestimmung wird man im Allgemeinen die mit Bleiessig (spez. Gew. 1,235—1,240) und Thonerde oder mit letzterer allein geklärte Flüssigkeit benutzen können, ohne dass das Blei entfernt zu werden braucht, nur bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von

Blei oder im Falle die Flüssigkeit viel alkalische Erden enthält, ist es nothwendig, dieselbe noch nachträglich mit Soda zu behandeln. Im ersteren Fall verwendet man zur Analyse 38,4 ccm der Polarisationsflüssigkeit (26,048 g : 100), welche man durch Wasserzusatz auf 50 ccm bringt, im zweiten z. B. 18 g Substanz, welche mit Bleiessig zu 75 aufgefüllt werden, davon werden 50 mit kohlensaurem Natron zu 60 ccm verdünnt, davon werden 50 zur Analyse verwandt. Oder man nimmt 46,07 ccm der Polarisationsflüssigkeit, füllt mit kohlensaurem Natron zu 60 ccm auf und verwendet 50 ccm davon zur Analyse.

Stets muss die Zuckerlösung behufs der Invertzuckerbestimmung filtrirt werden. Enthält ein Zucker keine mit Bleiessig fällbaren Substanzen, so löst man beispielsweise 20 g zu 100, filtrirt und verwendet vom Filtrat 50 ccm. Die Filtration darf nie unterlassen werden, da Holztheile und andere mechanische Verunreinigungen das Resultat beeinflussen können. — Es müssen stets 10 g Substanz zu 50 ccm gelöst zur Analyse verwendet werden, falls die Herzfeld'sche Tabelle benutzt werden soll.

50 ccm der wie eben angegeben bereiteten Zuckerlösung werden mit 50 ccm Fehling'scher Lösung (25 ccm Seignettesalz-Natronlauge mit 25 ccm Kupferlösung) in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche gebracht, gut umgeschwenkt und möglichst rasch über einem Drahtnetz, welches eine Asbestpappe mit kreisförmigem Ausschnitt von 6,5 ccm im Lichten bedeckt, unter Benutzung eines Dreibrenners zum Sieden erhitzt. Sobald in 3—4 Minuten der Kochpunkt eingetreten ist, den man von dem Moment an rechnet, wo Blasen nicht nur aus der Mitte, sondern auch am Rande des Gefässes aufsteigen, wird genau 2 Minuten mit der kleineren Flamme eines Einbrenners im Kochen erhalten. Zur Zeitbestimmung bedient man sich zweckmässig, wenn man viele Bestimmungen ausführen muss, statt einer gewöhnlichen Secundenuhr einer kleinen Sanduhr, welche nach 2 Minuten eine Glocke ertönen lässt. Alsdann wird die Kochflasche sofort von der Flamme entfernt und 100 ccm kaltes, luftfreies, destillirtes Wasser in dieselbe gebracht, um den Inhalt rasch abzukühlen und so nachträgliche Abscheidung von Kupferoxydul zu verhindern, und von einer guten Luftpumpe sofort durch das gewogene Asbestrohr abfiltrirt. Man befeuchtet den Asbest vorher mit etwas Wasser. Nachdem die Flüssigkeit abgelassen ist, bringt man den Niederschlag zweckmässig mit kaltem Wasser unter Zuhilfenahme einer Federfahne auf das Filter, weil bei solcher Behandlung das lästige Anhaften des Kupferoxyduls an den Gefässwänden nicht in dem Maasse eintritt, als bei der Anwendung von heissem Wasser, und wäscht erst, nachdem der Niederschlag vollständig in das Asbeströhrchen gespült worden ist, mit 300—400 ccm siedend heissen Wassers aus. Während des Abfiltrirens thut man gut, einen kurzhalsigen Trichter lose auf das Asbeströhrchen zu setzen, den man beim Auswaschen durch einen grösseren er-

setzt, welcher durch einen dicht schliessenden Kautschukstopfen auf dem Rohr befestigt wird. Während des ganzen Filtrirens hat man Acht, dass die Flüssigkeit im Asbeströhrchen niemals ganz abläuft. Ist das Auswaschen vollendet, so deckt man noch mit ca. 20 ccm absoluten Alkohols, nach Belieben darauf auch noch mit Aether ab und bringt das Röhrchen in einen auf 130—200° erhitzten Trockenschrank.

Sobald dasselbe genügend getrocknet ist, erhitzt man denjenigen Theil, wo das abfiltrirte Kupfer über dem Asbest liegt, über einem Brenner bis zum schwachen Glühen, um die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd zu bewirken und dabei vorhandene organische Substanz zu verbrennen. Dieses Verfahren darf nicht unterlassen werden, da bei Bestimmung geringer Invertzuckermengen im Zucker augenscheinlich stets eine organische Kupferverbindung neben Kupferoxydul ausfällt, deren Natur noch nicht bekannt ist.

Das auf diese Weise zugerichtete Rohr wird sodann mittelst eines Kautschukstopfens vor einen Wasserstoff-Apparat gespannt, welcher möglichst arsenfreies Gas entwickelt. Zweckmässig verlängert man die verengerte Stelle des Rohrs durch Ansetzen eines Kautschukschlauches und Glasröhrchens, um den Luftzutritt zu verhindern, und reducirt das Kupferoxyd durch langsames Erwärmen im Wasserstoffstrom. Sobald die Reduction vollendet ist, was in wenigen Minuten der Fall ist, lässt man im Wasserstoffstrom erkalten, wobei das gebildete Wasser, welches sich zum Theil im Halse des Rohres angesetzt hat, völlig verflüchtigt wird, ohne dass besonderes Erwärmen der betreffenden Stellen nöthig wäre. Das erkaltete Rohr wird in den Exsiccator gebracht und nach einer Viertelstunde gewogen. Als Exsiccator benutzt man ein hohes Standgefäss, zum Wägen befestigt man das Rohr in einer Drahtschlinge.

Statt über Asbestfilter kann man den Niederschlag auch über ein mit Flusssäure ausgewaschenes Papierfilter filtriren. Man wäscht denselben zunächst mit kaltem, darauf mit 300—400 ccm heissem Wasser aus, verascht im Platintiegel und reducirt das Kupferoxyd in demselben im Wasserstoffstrom, welchen man in der bekannten Weise in den mit einem durchlöcherten Thondeckel bedeckten Tiegel leitet.

Wenn man in dieser Weise verfährt, wird von dem Papier nur sehr wenig Kupfer aus der Lösung zurückgehalten. Um über diesen Punkt Klarheit zu gewinnen, eventuell auch eine Correctur anzubringen, führt man bei Verwendung neuer Papiersorten jedesmal zunächst eine blinde Bestimmung aus, wäscht das Filter wie vorgeschrieben aus und bestimmt die Menge des in der Asche verbleibenden Kupferoxyds. Von den bekannten Schleicher & Schüll'schen aschenfreien Filtern von 9 cm Durchmesser wird in der Regel nicht mehr als 1 mg Kupferoxyd zurückgehalten.

Beträgt die Menge des reducirten Kupferoxyduls nicht mehr, als 0,1 g Kupferoxyd entspricht, so kann man bei Handelsanalysen die Reduction zu metallischem Kupfer unterlassen und sich damit begnügen, das Oxydul durch Glühen im Platintiegel behufs Wägung in Oxyd überzuführen. Zur Benutzung der nachfolgenden Tabelle muss die gefundene Menge des letzteren selbstverständlich zunächst auf Kupfer umgerechnet werden.

Tabelle von Herzfeld zur Berechnung des Procentgehalts an Invertzucker aus dem gefundenen Kupfer bei Anwendung von 10 g Substanz zur Analyse.

Cu Milligramm	Invert- zucker %	Cu Milligramm	Invert- zucker %	Cu Milligramm	Invert- zucker %	Cu Milligramm	Invert- zucker %
50	0·05	120	0·40	190	0·79	255	1·16
55	0·07	125	0·43	195	0·82	260	1·19
60	0·09	130	0·45	200	0·85	265	1·21
65	0·11	135	0·48	205	0·88	270	1·24
70	0·14	140	0·51	210	0·90	275	1·27
75	0·16	145	0·53	215	0·93	280	1·30
80	0·19	150	0·56	220	0·96	285	1·33
85	0·21	155	0·59	225	0·99	290	1·36
90	0·24	160	0·62	230	1·02	295	1·38
95	0·27	165	0·65	235	1·05	300	1·41
100	0·30	170	0·68	240	1·07	305	1·44
105	0·32	175	0·71	245	1·10	310	1·47
110	0·35	180	0·74	250	1·13	315	1·50
115	0·38	185	0·76				

Die Untersuchung von Melassen wird genau so ausgeführt wie die fester Zucker, d. h. es werden 10 g Substanz, zu 50 ccm gelöst, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung behandelt. Das Entbleien, welches hier selten wird unterbleiben können, hat mit Rücksicht auf einen Kalkgehalt stets mit kohlen-saurem, nicht mit schwefelsaurem Natron zu erfolgen.

Gewisse Melassen geben auf diese Weise untersucht Abscheidungen von grünen Kupferverbindungen, wodurch die Bestimmung des Invertzuckers nach der üblichen Methode darin unmöglich gemacht wird. In der Regel lässt sich in solchen Producten die Invertzuckerbestimmung ausführen, wenn man verdünntere Lösungen der Substanz anwendet, also z. B. nur 5 g statt 10 g Melasse, zu 50 ccm gelöst, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung behandelt. Man multiplicirt das erhaltene Kupfer alsdann mit 2 und benutzt erst darauf die Tabelle, um den Invertzuckergehalt zu berechnen. In Ermangelung eines besseren und genaueren empfiehlt es sich, dieses Verfahren für die Untersuchung derjenigen Melassen, welche bei der Untersuchung von 10 g zu 50 ccm den erwähnten Uebelstand zeigen, all-gemein anzuwenden.

Untersuchung von Zucker und Melasse, die mehr als 1 Proc.¹⁾ Invertzucker enthalten.

Für die Untersuchung solcher Producte hat Meissl früher eine Tabelle aufgestellt, welche jedoch nicht auf den Fall der Anwesenheit sehr grosser Mengen Invertzucker ausgedehnt ist, sondern mit dem Verhältniss 90 Zucker zu 10 Invertzucker abschliesst. Im Vereinslaboratorium ist seine Tabelle von Dr. Hiller auch für die Bestimmung grösserer Invertzuckermengen wie folgt erweitert worden.

Tabelle von Hiller zur Bestimmung von mehr als 1% Invertzucker
im Zucker.

R : J	J = 200 mg	175 mg	150 mg	125 mg	100 mg	75 mg	50 mg
0 : 100	56.4	55.4	54.5	53.8	53.2	53.0	53.0
10 : 90	56.3	55.3	54.4	53.8	53.2	52.9	52.9
20 : 80	56.2	55.2	54.3	53.7	53.2	52.7	52.7
30 : 70	56.1	55.1	54.2	53.7	53.2	52.6	52.6
40 : 60	55.9	55.0	54.1	53.6	53.1	52.5	52.4
50 : 50	55.7	54.9	54.0	53.5	53.1	52.3	52.2
60 : 40	55.6	54.7	53.8	53.2	52.8	52.1	51.9
70 : 30	55.5	54.5	53.5	52.9	52.5	51.9	51.6
80 : 20	55.4	54.3	53.3	52.7	52.2	51.7	51.3
90 : 10	54.6	53.6	53.1	52.6	52.1	51.6	51.2
91 : 9	54.1	53.6	52.6	52.1	51.6	51.2	50.7
92 : 8	53.6	53.1	52.1	51.6	51.2	50.7	50.3
93 : 7	53.6	53.1	52.1	51.2	50.7	50.3	49.8
94 : 6	53.1	52.6	51.6	50.7	50.3	49.8	48.9
95 : 5	52.6	52.1	51.2	50.3	49.4	48.9	48.5
96 : 4	52.1	51.2	50.7	49.8	48.9	47.7	46.9
97 : 3	50.7	50.3	49.8	48.9	47.7	46.2	45.1
98 : 2	49.9	48.9	48.5	47.3	45.8	43.3	40.0
99 : 1	47.7	47.3	46.5	45.1	43.3	41.2	38.1

Zum Gebrauch der Tabelle werden genau 50 ccm Lösung der Substanz verwendet, deren anzuwendende Menge man nach der Vorschrift der Anlage B der Ausführungsbestimmungen leicht ermitteln kann, welche also lautet: „Man muss, da für 10 g Substanz hier die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen würde, erst ausprobiren, welche Substanzmenge genommen werden darf. Es geschieht dies am bequemsten, indem man 10 g Syrup zu 100 ccm löst, in mehrere Reagensgläser je 5 ccm Fehling'sche Lösung bringt und nach einander je 8, 6, 4, 2 ccm der Syruplösung in die einzelnen Reagensgläser mit Fehling'scher Lösung aus einer graduirten Pipette

¹⁾ Die Herzfeld'sche Tabelle reicht bis 1,5% Invertzucker herauf, man könnte dieselbe also bis dahin auch benutzen, Meissl reicht bis 1% herunter.

laufen lässt, bis schliesslich derjenige Punkt erreicht ist, wo die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird. Ist dies beispielsweise bei 6 ccm der Fall, so verwendet man 6 g Substanz zur Analyse; bei 4 ccm 4 g Substanz u. s. w.

Zur Lösung der Substanz werden 50 ccm Fehling'sche Lösung gesetzt und nach der Herzfeld'schen Vorschrift 2 Minuten (s. o.) im Sieden erhalten. Die Art der Berechnung des Resultats ergibt sich aus folgender Betrachtung.

Die Menge des Invertzuckers kann angenähert $= \frac{\text{Cu}}{2}$ angenommen werden, es ist also in p Gramm Substanz $\frac{\text{Cu}}{2}$ Gramm Invertzucker vorhanden, in 100 g

$$J = \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$$

Die Substanz enthält ausserdem nach Massgabe der Polarisation P Gramm Rohrzucker, also Gesamtzucker

$$R + J = P + \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$$

Es ist demnach auf $P + \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$ Gesamtzucker $\frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p}$ Invertzucker vorhanden,

$$\begin{array}{l} \text{auf 1 g Gesamtzucker} \quad \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2}}{p \cdot P + 100 \frac{\text{Cu}}{2}} \quad \text{Invertzucker} \\ \text{„ 100 „ „ „} \quad \frac{100 \frac{\text{Cu}}{2} \cdot 100}{p \cdot P + 100 \frac{\text{Cu}}{2}} \quad \text{„} \end{array}$$

Der Gehalt an Rohrzucker ist die Differenz zwischen 100 und dem Invertzuckergehalt, es ist demnach das Verhältniss von Rohrzucker zu Invertzucker bekannt und man hat nur in der Tabelle den für dieses Verhältniss und die betreffende annähernde Menge Invertzucker bestimmten Factor nachzusehen. Diesen Factor F setzt man dann in die Gleichung $J = \frac{\text{Cu}}{p} \cdot F$ ein, und man hat den genauen Procentgehalt an Invertzucker in der zu untersuchenden Substanz.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes (Rohrzucker) in Gegenwart von Invertzucker wird ebenfalls nach der optischen Inversionsmethode ausge-

führt, wenn der Gehalt an Invertzucker ein sehr bedeutender ist. Es gelten für solche Fälle die oben gegebenen Vorschriften. Bei geringerem Invertzuckergehalt polarisirt man den zu untersuchenden Zucker wie gewöhnlich und vermeidet nur einen Zusatz von Bleiessig bei der Klärung. In einem besonderen Quantum bestimmt man alsdann den vorhandenen Invertzucker gewichtsanalytisch mittelst Fehling'scher Kupferlösung. Ein Theil Invertzucker hebt (bei $17,5^{\circ}$ C.) die optische Wirkung von 0,34 Thln. Rohrzucker auf¹⁾; zur Correction der durch die Polarisation gefundenen Zahl hat man desshalb nur nöthig, den ermittelten Procentgehalt an Invertzucker mit 0,34 zu multipliciren und den so erhaltenen Betrag dem Polarisationsergebnisse hinzuzufügen. Die Summe beider Zahlen stellt sodann den wirklichen Gehalt an Rohrzucker dar.

In der Praxis und bei den üblichen Handels-Analysen trägt man bislang den im Vorstehenden berücksichtigten Umständen insofern gewöhnlich keine Rechnung, als man die durch das Polarisationsinstrument gewonnene Zahl — unbeirrt von einer durch Invertzucker hervorgerufenen Verminderung des Drehungsbetrages — als „Polarisation“ anzugeben pflegt. Ist Invertzucker in wägbaren Mengen vorhanden und bestimmt worden, so fügt man in solchen Fällen die ermittelte Menge desselben getrennt der Zusammenstellung der anderen Zahlen hinzu.

c) **Wasser.** Die Bestimmung des Wassergehaltes, bezw. des Trockensubstanzgehaltes erfolgt in der früher beschriebenen Weise. Besondere für den Zweck geeignete Einrichtungen sind in Frühling u. Schultz' Anleitung beschrieben.

d) **Asche.** Siehe oben S. 253.

e) Die **Reinheit** oder der **Quotient** wird gefunden, indem man den Zuckergehalt auf 100 Theile (wirkliche) Trockensubstanz berechnet.

f) Addirt man Zucker, Wasser und Asche und zieht die Summe von 100 ab, so erhält man eine Zahl, die als **organischer Nichtzucker** bezeichnet wird.

g) **Farbe.** Man löst eine bestimmte Menge des Zuckers, Syrups u. s. w., beispielsweise 20 g, bei dunklen Stoffen mehr, bei hellen weniger, zu 100 cc auf, bestimmt nach S. 255 die Farbe der vollkommen klar filtrirten Lösung und berechnet die Farbe entweder auf 100 Th. des untersuchten Productes, oder, nach Maassgabe ihres Trockengehaltes, auf 100 Th. der darin vorhandenen Trockensubstanz, oder der vorher bewirkten Polarisation auf 100 Th. reinen Zuckers. Letztere zu allen Vergleichen dienliche Berechnung ist vorzuziehen.

h) Die Berechnung der **Ausbeute** bezw. des sog. Rendements.

Unter Ausbeute, Rendement oder Raffinationswerth versteht man die

¹⁾ v. Lippmann, „Die Zuckerarten“, S. 164.

Zahl, welche angiebt, wie viel an krystallisirtem Zucker bei dem Raffinationsprocesse aus einem Rohzucker zu gewinnen oder „auszubringen“ ist.

Der im Handel üblichen Rendements-Berechnung liegt die Annahme zu Grunde, dass bei der Raffinationsarbeit durch je 1 Gewichtstheil der in den Rohzuckern enthaltenen löslichen Salze 5 Gewichtstheile Zucker am Krystallisiren verhindert und der Melasse zugeführt werden. Das sogenannte Rendement als Handelswerth des Zuckers wird in Deutschland und England durch Abziehen der fünffachen Aschenprocente vom Zucker berechnet, in Frankreich durch Abziehen der vierfachen Aschen- und der zweifachen Invertzuckerprocente.

Man würde z. B. bei einem Rohzucker von 95,0 Proc. Zucker und 1,26 Proc. Salzgehalt den Betrag von $1,26 \times 5 = 6,30$ von 95,0 abziehen und somit die Zahl 88,7 als „das Rendement“ des betreffenden Zuckers bezeichnen. Die Bestimmung des Salzgehaltes der Handelszucker wird lediglich zum Zwecke dieser Berechnung ausgeführt und es ist nach dem Vorstehenden nunmehr ersichtlich, wesshalb dabei zwischen „Aschegehalt“ und „Salzgehalt“ unterschieden werden muss (s. S. 253). Die etwa vorhandenen „mechanischen Verunreinigungen“ eines Zuckers bilden Antheile der „Asche“, welche bei jener Berechnung nicht berücksichtigt werden dürfen, da sie, in Wasser unlöslich, bei der Raffinationsarbeit ohne Schwierigkeiten ausgeschieden werden und niemals, wie die „Salze“, melassebildend wirken können.

Auch der Invertzucker gilt für melassebildend und für eine Ursache zu einer Verminderung der Ausbeute; man multiplicirt desshalb wohl auch den durch die Analyse gefundenen Betrag an Invertzucker mit 2 oder einer andern nicht minder willkürlichen Zahl und bringt das Product ebenfalls von dem Polarisationsbetrage in Abzug.

Dieses Verfahren besitzt jedoch keine Berechtigung für die Ermittelung der Fabrikausbeuten. Diese findet man vielmehr auf folgende Weise.

Man zieht Zucker und Wasser von 100 ab und findet so den Nichtzucker; die Zahl für denselben multiplicirt man mit dem Melassenverhältniss, wie es die Analysen der Melassen der betreffenden Fabrik ergeben haben¹⁾ und zieht das Ergebniss von 100 ab. Man findet so die theoretische Ausbeute. Vermehrt man vor der Multiplication das Melassenverhältniss um 1, so findet man annähernd die wirkliche Ausbeute.

Beispiel. Ein Rohzucker habe ergeben in 100 Theilen

95,0 Zucker,
2,0 Wasser, so folgt daraus
3,0 Nichtzucker.

¹⁾ Vergl. Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl., S. 591 ff.

Theoretische Ausbeute, bei einem Melassenverhältniss der betreffenden Fabrik von 1,6

$$95 - 1,6 \times 3,0 = 90,2 \text{ Proc.}$$

Annähernd praktische Ausbeute

$$95 - 2,6 \times 3,0 = 87,2 \text{ Proc.}$$

Jedenfalls stimmt diese Ausbeute genauer mit der Wirklichkeit überein, als die nach dem Aschengehalt berechnete oder das Rendement.

5. Nebenproducte. Hilfsstoffe.

a) **Scheidenschlamm, Pressschlamm.** Schlamm von der einfachen Scheidung ohne Saturation kommt wohl kaum noch zur Untersuchung. Sollte es der Fall sein, so wird man damit ähnlich zu verfahren haben wie beim Zuckerkalk (s. u.).

Bei dem jetzt in der Regel sehr weit saturirten Schlamme kann man ohne bemerklichen Fehler die einfachste Methode, die Verdünnung mit Wasser, anwenden und verfährt dabei wie folgt:

Von verschiedenen Stellen der zur Untersuchung bestimmten Schlammkuchen nimmt man Proben, zerdrückt, verreibt und mischt dieselben im Porzellanmörser sorgfältig und wägt dann von dem erhaltenen gleichmässig steifen Teige das Normalgewicht (26,048 g) ab, rührt diese Menge mit Wasser an und bringt sie in einen 200 ccm-Kolben, füllt mit wenig Bleiessig und dem Spülwasser bis zum Striche auf und polarisirt in der 400 mm-Röhre die filtrirte Lösung. Durch die Verdünnung auf das doppelt normale Volumen wird der Fehler durch die Vernachlässigung des von der festen Substanz eingenommenen Raumes auf einen sehr geringen Betrag vermindert, durch die Benutzung der 400 mm-Röhre der andere Fehler durch die Verdünnung aufgehoben, so dass die Ablesung unmittelbar den Zuckergehalt in 100 Theilen Schlamm und zwar mit einer für praktische Zwecke und Vergleiche und für die Betriebsüberwachung ausreichenden Genauigkeit ergibt.

Genauer ist allerdings die Methode, den Schlamm mit Eisessig vollkommen zu zersetzen, ehe man polarisirt. Allein das starke Schäumen macht die Anwendung von viel Alkohol oder Aether unumgänglich. Setzt man dabei den Säurezusatz bis zur vollkommenen Neutralität fort, so gelingt es selten, das angegebene Raumverhältniss innezuhalten. Ausserdem ist die Arbeit sehr umständlich und lange dauernd.

Man kann daher auch folgendermaassen verfahren. Das Normalgewicht Schlamm wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann concentrirte Essigsäure in geringen Antheilen nur so lange zugesetzt, bis das Schäumen unter Kohlensäureentwicklung beginnt. Man kann dann annehmen, dass der etwa vorhandene Zuckerkalk zersetzt ist, während

die Zersetzung des kohlensauren Kalkes unterbleiben kann. Man verfährt weiter wie oben angegeben.

Zu empfehlen sind häufige Bestimmungen nach der einfachsten (Wasser-) Methode, die für den Betrieb genau genug ist, und eine zeitweise Bestätigung durch die Untersuchung mit Essigsäure, um sicher zu sein, dass die Verhältnisse sich nicht wesentlich geändert haben. Sollten sich dann grössere Verschiedenheiten zeigen, so wird die Anwendung der Essigsäure nicht zu vermeiden sein.

Dagegen ist die Zersetzung mit einem Ammoniaksalze, z. B. mit salpetersaurem Ammon, nicht zu empfehlen.

b) **Knochenkohle.** Die Untersuchung der Knochenkohle im Fabrikbetriebe erstreckt sich auf den Gehalt an kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium, an Kohlenstoff, Schwefelcalcium, organischen Stoffen, Entfärbungsvermögen und absorbirtem Zucker; beim Ankauf neuer Kohle treten die Bestimmungen der Feuchtigkeit und der Verunreinigungen (Sand und Thon) hinzu, beim Verkauf von Knochenkohlen-Abfall ist die der Phosphorsäure von Wichtigkeit.

Ist die Kohle sehr feucht oder gar nass, so wird, neben der Wasserbestimmung, ein grösserer Antheil im Trockenschranke getrocknet und die trockene Substanz sodann im Mörser, oder besser mittelst einer kleinen eisernen Mühle¹⁾ in ein feines Pulver verwandelt. Von diesem lufttrockenen Pulver wägt man die zu den Einzelbestimmungen erforderlichen Mengen ab, ein vorheriges völliges Austrocknen der gesammten Probe und ein Abwägen wasserfreier Substanz ist nicht zu empfehlen. Die erhaltenen Resultate rechnet man jedoch stets bei Zusammenstellung der Analyse auf wasserfreie Substanz um und fügt den ursprünglichen Wassergehalt gesondert den übrigen Angaben hinzu.

Wasser. Liegen grobkörnige Proben vor, so zerstösst man sie vorher im Mörser zu einem groben Pulver und wägt in einem luftdicht schliessenden Glase, wie solche bei Wägungen von Filtern benutzt werden, 10 bis 20 g ab.

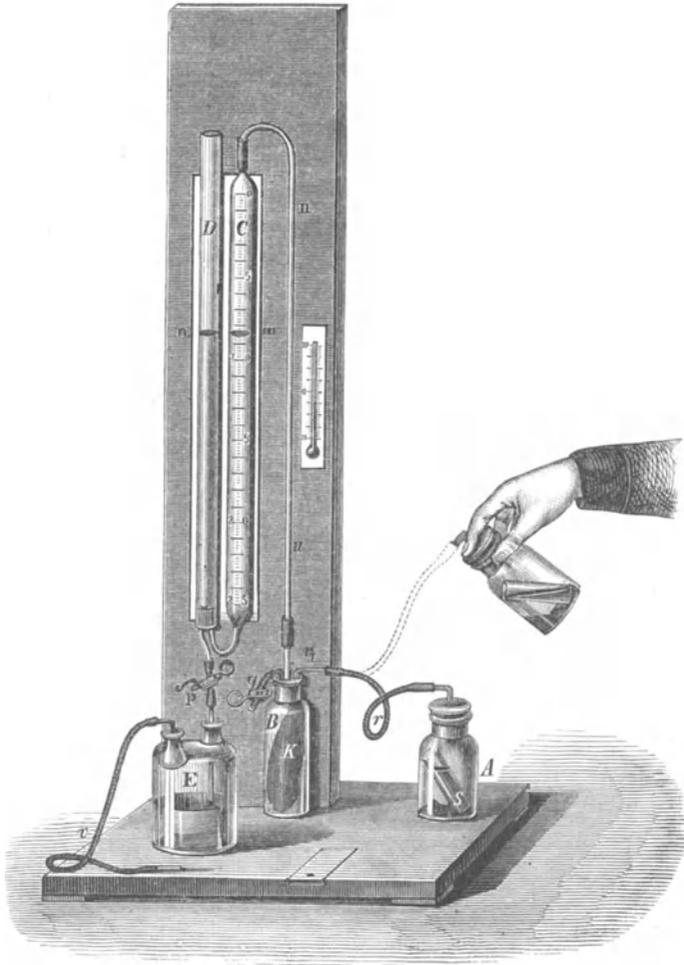
Man lässt vier bis fünf Stunden bei 140° bis 150° austrocknen, im Exsiccator erkalten, wägt, trocknet abermals eine halbe Stunde und wägt wieder. Stimmen beide Wägungen ganz oder nahezu überein, so ist der gesammte Gewichtsverlust gleich dem Wassergehalt in der abgewogenen Menge zu setzen und auf 100 Theile zu berechnen.

Kohlensaurer Kalk. Von den zahlreichen Methoden, welche hierzu in Vorschlag und zur Anwendung gebracht sind, ist das Scheibler'sche

¹⁾ Für diese und andere Zerkleinerungen eignen sich am besten gute Kaffeemühlen mit Zahnrad und Kurbel, welche auf den Tisch geschraubt und durch Drehung der Kurbel um ihre horizontale Axe bewegt werden.

Verfahren dasjenige, welches fast ausschliesslich in den Laboratorien der Zuckerfabriken angewendet wird. Es erfordert dasselbe den Scheibler'schen Apparat zur Bestimmung des kohlensauren Calciums in der Knochenkohle, welcher nach Fig. 27 aus folgenden Theilen besteht.

Fig. 27.



Flasche *A* ist das Kohlensäure-Entwickelungsgefäss, in welchem die fein gepulverte Knochenkohle mit der im Guttapercha-Cylinder *s* befindlichen Salzsäure zusammengebracht wird. Die sich entwickelnde Kohlensäure tritt durch das in den Stöpsel eingekittete Glasrohr und den daran

befestigten Kautschukschlauch r in eine dünne Gummibläse, welche, dicht mit dem Ende des Schlauches verbunden, sich in Flasche B befindet.

Diese Flasche B ist dreifach tubulirt, der eine Tubulus trägt die Verbindung r mit dem Entwicklungsgefässe, der zweite führt mittelst des Rohres uu zu dem graduirten Rohre C , der dritte, durch ein kurzes mit dem Quetschhahn q versehenes Gummirohr verschlossen, vermittelt die Verbindung mit der äusseren Luft.

Die in 25 Grade eingetheilte Gasmessröhre C bildet durch die untere Verbindung ein communicirendes Gefäss mit dem Gasdruckcontrolrohre D , welches zugleich am unteren Ende noch eine mittelst des Quetschhahnes p verschliessbare Abflussröhre enthält, die bis auf den Boden der zweihalsigen Wasserflasche E hinabreicht. Durch Einblasen von Luft durch ein Glasröhrchen oder besser mittelst eines Gummiballs kann man bei geöffnetem Quetschhahn p das in E enthaltene Wasser nach C und D emportreiben, andererseits kann dasselbe durch Oeffnen von p nach E abgelassen werden. Zur nothwendigen Beobachtung der Temperatur während der Versuche befindet sich am Apparate ein Thermometer.

Die Ausführung der Kohlensäurebestimmung mit dem beschriebenen Apparate geschieht in folgender Weise: Man wägt auf dem Tarirblech von der getrockneten, für diese Bestimmung besonders fein zerriebenen Kohle das dem Apparate beigegebene Normalgewicht (1,7 g) ab und bringt dasselbe in das vollkommen ausgetrocknete Gasentwicklungsgefäss A . Hierauf füllt man das Guttaperchagefäss s mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht¹⁾ und stellt dasselbe vorsichtig mittelst einer Pincette oder Tiegelzange aufrecht, schräg an die Glaswand gelehnt, in A hinein.

Nachdem durch Einblasen von Luft durch v oder durch Druck auf einen daselbst angesetzten hohlen Gummiball und gleichzeitiges Oeffnen des Quetschhahnes p der Wasserstand in C bis auf den Nullpunkt gehoben und sorgfältig eingestellt worden ist, wird A mit dem Glasstöpsel, welcher des sicheren Verschlusses halber mit Talg reichlich bestrichen ist, fest verschlossen. Die hierdurch verursachte Pressung der eingeschlossenen Luft und die Verschiebung des Flüssigkeitsstandes in C und D wird durch ein einmaliges Oeffnen des Quetschhahnes q aufgehoben.

Nachdem in dieser Weise der Apparat eingestellt ist, fasst man das Gefäss A mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand am Halse, während der Zeigefinger den Glasstöpsel hält, und giebt der Flasche eine schräge Stellung (s. die Figur), so dass die in dem Kautschukgefäss befindliche Salzsäure ausfliessen kann. Das in der Kohle enthaltene Calciumcarbonat wird hierdurch unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure

¹⁾ Es genügt zu dem Zwecke, 2 Raumtheile concentrirte Salzsäure mit 1 Raumtheil Wasser zu verdünnen.

sofort zersetzt, was man durch fortwährendes, vorsichtiges Schütteln der Flasche *A* unterstützt und beschleunigt. Gleichzeitig, während man mit der rechten Hand in vorstehender Weise verfährt, öffnet man mit der linken den Quetschhahn *p* und lässt allmählich so viel Wasser nach *E* ab, als nothwendig ist, um den Flüssigkeitsstand in den Röhren *C* und *D* auf etwa gleicher Höhe (in *D* stets etwas höher) zu halten.

Nachdem die Gasentwicklung vollendet, d. h. wenn durch längeres Schütteln des Gefässes *A* ein Sinken der Flüssigkeit in *C* nicht mehr bewirkt wird, so ist die Zersetzung als beendet zu betrachten. Dieselbe hat, wie jede derartige Reaction, eine geringe Wärmeentwicklung zur Folge gehabt, durch welche der Inhalt des Gefässes eine entsprechende Ausdehnung erhielt. Man lässt deshalb, behufs Ausgleichung der entstandenen Temperatur- und Druckunterschiede, fünf bis zehn Minuten verstreichen, stellt dann erst den Flüssigkeitsstand in *C* und *D* durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes *p* genau in gleiche Höhe *mn* und liest nunmehr den Stand des Wassers an der Scala der Röhre *C*, sowie die Temperatur ab. Mittelst dieser beiden Zahlen kann man den gesuchten Procentgehalt an kohlensaurem Calcium direct aus der umstehenden, von Scheibler berechneten Tabelle ablesen.

Man findet die gesuchte Zahl auf dem Kreuzungspunkte zweier gerader Linien; die eine, aus der ersten Spalte, bezeichnet „Abgelesenes Volumen“, von links nach rechts gezogen in der Höhe der abgelesenen Zahl; die andere, von oben nach unten gezogen, in der Spalte, welche als Kopf den beim Versuch abgelesenen Temperaturgrad trägt. Die abgelesenen Zehntel sind gleich den um das Zehnfache verkleinerten Beträgen für die ganzen Zahlen¹⁾.

c) Die Bestimmung des Gehaltes an **Gyps, Kohlenstoff, Sand, Thon, Schwefelcalcium und an organischen Stoffen** erfolgt in der auch bei anderen Analysen üblichen Weise.

d) **Entfärbungskraft.** Die Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle kann entweder im Grossen durch den Fabrikbetrieb oder durch einen Versuch mit einer kleinen Probe der zu prüfenden Kohle geschehen. Zu beiden Untersuchungen dient das S. 256 u. f. beschriebene Farbenmaass von Stammer.

Bestimmung durch den Fabrikbetrieb. Man stellt zunächst den Zuckergehalt der Durchschnittsmuster des unfiltrirten und des filtrirten Saftes mittelst Polarisation fest, bestimmt die Farbe beider Säfte auf 100 Theile Zucker bezogen und findet in dem Unterschied dieser beiden Zahlen die durch die Kohle entfernte Farbenmenge. Es wird dieselbe in Procenten der ursprünglichen Farbe angegeben.

¹⁾ Man findet hierdurch nicht den Kalk, welcher an organische Stoffe gebunden ist (Stammer, Lehrbuch, 2. Aufl. S. 674 und 740).

Berichtigung der Ableitung nach der Temperatur.

	Bei den Temperaturen (nach Cels.):																																					
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Abgelesenes Volumen																		
	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.78	0.77	0.77	0.77	0.77	0.76	0.76	0.75	0.75	0.74	0.74	0.74	0.73	0.73																			
2	1.88	1.87	1.86	1.86	1.85	1.84	1.82	1.81	1.80	1.79	1.79	1.78	1.77	1.77	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72																			
3	2.95	2.94	2.92	2.91	2.90	2.89	2.87	2.85	2.83	2.82	2.80	2.79	2.77	2.77	2.76	2.74	2.73	2.72	2.71																			
4	4.01	4.00	3.98	3.96	3.94	3.93	3.91	3.89	3.87	3.85	3.83	3.81	3.79	3.77	3.75	3.73	3.71	3.70	3.68																			
5	5.07	5.05	5.03	5.00	4.98	4.96	4.93	4.91	4.89	4.86	4.84	4.81	4.79	4.76	4.74	4.71	4.69	4.67	4.65																			
6	6.11	6.09	6.06	6.03	6.01	5.98	5.95	5.92	5.89	5.86	5.83	5.81	5.78	5.75	5.71	5.68	5.65	5.63	5.61																			
7	7.14	7.12	7.09	7.06	7.02	6.99	6.96	6.92	6.89	6.86	6.82	6.79	6.75	6.72	6.68	6.65	6.61	6.58	6.56																			
8	8.17	8.14	8.11	8.07	8.03	8.00	7.96	7.92	7.88	7.84	7.80	7.76	7.72	7.68	7.64	7.60	7.56	7.53	7.49																			
9	9.19	9.16	9.12	9.07	9.03	8.99	8.95	8.90	8.86	8.82	8.77	8.73	8.68	8.64	8.59	8.55	8.50	8.46	8.42																			
10	10.20	10.16	10.12	10.07	10.02	9.98	9.93	9.88	9.83	9.79	9.73	9.68	9.63	9.58	9.53	9.48	9.43	9.39	9.34																			
11	11.20	11.15	11.10	11.05	11.00	10.95	10.89	10.84	10.79	10.74	10.68	10.63	10.57	10.52	10.46	10.41	10.35	10.30	10.25																			
12	12.20	12.15	12.09	12.03	11.98	11.92	11.87	11.81	11.75	11.69	11.64	11.58	11.52	11.46	11.40	11.33	11.27	11.22	11.16																			
13	13.20	13.14	13.08	13.02	12.96	12.90	12.84	12.78	12.72	12.65	12.59	12.53	12.46	12.40	12.33	12.26	12.20	12.14	12.07																			
14	14.20	14.14	14.07	14.01	13.94	13.88	13.81	13.75	13.68	13.61	13.54	13.48	13.41	13.34	13.26	13.19	13.12	13.05	12.99																			
15	15.20	15.13	15.06	14.99	14.92	14.85	14.78	14.71	14.64	14.57	14.50	14.42	14.35	14.27	14.20	14.12	14.04	13.97	13.80																			
16	16.20	16.13	16.05	15.98	15.91	15.83	15.76	15.68	15.61	15.53	15.45	15.37	15.29	15.21	15.13	15.05	14.97	14.89	14.81																			
17	17.20	17.12	17.04	16.97	16.89	16.81	16.73	16.65	16.57	16.49	16.41	16.32	16.24	16.15	16.07	15.98	15.89	15.81	15.72																			
18	18.20	18.12	18.03	17.95	17.87	17.79	17.70	17.62	17.53	17.45	17.36	17.27	17.18	17.09	17.00	16.91	16.82	16.73	16.63																			
19	19.20	19.11	19.03	18.94	18.85	18.76	18.67	18.59	18.50	18.40	18.31	18.22	18.13	18.03	17.94	17.84	17.74	17.64	17.55																			
20	20.20	20.11	20.02	19.93	19.83	19.74	19.65	19.55	19.46	19.36	19.27	19.17	19.07	18.97	18.87	18.77	18.66	18.56	18.46																			
21	21.20	21.10	21.00	20.91	20.81	20.70	20.62	20.52	20.42	20.32	20.22	20.12	20.01	19.91	19.80	19.70	19.59	19.48	19.37																			
22	22.20	22.10	22.00	21.90	21.80	21.70	21.60	21.50	21.40	21.30	21.20	21.10	21.00	20.90	20.80	20.70	20.60	20.50	20.40																			
23	23.20	23.09	22.99	22.88	22.78	22.67	22.56	22.46	22.35	22.24	22.13	22.02	21.90	21.79	21.67	21.55	21.44	21.31	21.20																			
24	24.20	24.09	23.98	23.87	23.76	23.65	23.54	23.43	23.31	23.20	23.08	22.97	22.85	22.73	22.61	22.48	22.36	22.23	22.11																			
25	25.20	25.08	24.97	24.86	24.74	24.63	24.51	24.39	24.28	24.16	24.04	23.91	23.79	23.67	23.54	23.41	23.28	23.15	23.02																			

Man kann auch mit Umgehung der Zuckerbestimmung die erhaltenen Farbenzahlen direct mit einander vergleichen, wenn man beide Säfte auf gleiches Saccharometergewicht bringt.

Beispiel. Die Polarisation eines unfiltrirten Dünnsaftes ergab 10,2 Proc. Zucker und die Bestimmung der Farbe bei einer Ablesung von 15 Graden der Scala: $\frac{100}{15} = 6,7$. Auf 100 Theile berechnet, enthält mithin der Saft, nach dem Ansatz $10,2 : 100 = 6,7 : x$

$$x = \frac{100 \times 6,7}{10,2} = 65,7 \text{ Farbe.}$$

Der filtrirte Dünnsaft ergab 10,4 Proc. Zucker, abgelesene Grade am Farbenmaass = 45,0, mithin: $\frac{100}{45,0} = 2,2$ und auf 100 Zucker bezogen ($10,4 : 100 = 2,2 : x$)

$$x = \frac{100 \times 2,2}{10,4} = 21,2 \text{ Farbe.}$$

Der Unterschied zwischen diesen beiden, die Stärke (Intensität) der Farben bezeichnenden Zahlen $65,7 - 21,2 = 44,5$ entspricht der durch die Knochenkohle weggenommenen (absorbirten) Farbenmenge; mithin sind

$$65,7 : 44,5 = 100 : x$$

$$x = \frac{44,5 \times 100}{65,7} = 67,7 \text{ Proc.}$$

des im unfiltrirten Dünnsafte enthaltenen Farbstoffs vermittelt der Filtration durch die Knochenkohle entfernt.

Ausführung eines Versuchs im Laboratorium. Man löst zunächst eine beliebige Menge einer Melasse, etwa 200 bis 250 g, zu 1000 ccm und bestimmt die Farbe der Lösung. Die zu prüfende Kohle wird, wenn thunlich, in frisch ausgeglühtem Zustande, anderenfalls bei 140° C. getrocknet, zu der Bestimmung verwendet; es muss die Körnung derselben bei den verschiedenen Kohlen, deren Entfärbungskraft bestimmt und verglichen werden soll, möglichst eine gleiche sein.

Man übergiesst in einer Porzellanschale 100 g der zu prüfenden Kohle mit 400 ccm obiger Melasselösung und bestimmt durch Wägung das Gesamtgewicht der gefüllten Schale. Der Inhalt wird hierauf zum Sieden erhitzt und fünf Minuten lang im Kochen erhalten. Nach vollständigem Erkalten wird, um die Concentration der Lösung wieder auf die vorherige Stärke zu bringen, die Schale abermals auf die Wage gebracht und das beim Kochen verdampfte Wasser genau ersetzt. Nachdem der Inhalt gut gemischt und filtrirt ist, bestimmt man die Farbe abermals. Der Unterschied beider Farbenzahlen entspricht der durch die Kohle bewirkten Entfärbung und wird auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet.

Beispiel: 200 g Melasse, auf 1 Liter verdünnt, gab eine Lösung von 24,2 Farbe.

Nach der Behandlung der Lösung mit Knochenkohle in vorstehend beschriebener Weise wurde die Farbe zu 3,5 bestimmt. Die Entfärbung betrug mithin: $24,2 - 3,5 = 20,7$, und auf 100 der ursprünglichen Farbe berechnet:

$$24,2 : 20,7 = 100 : x$$

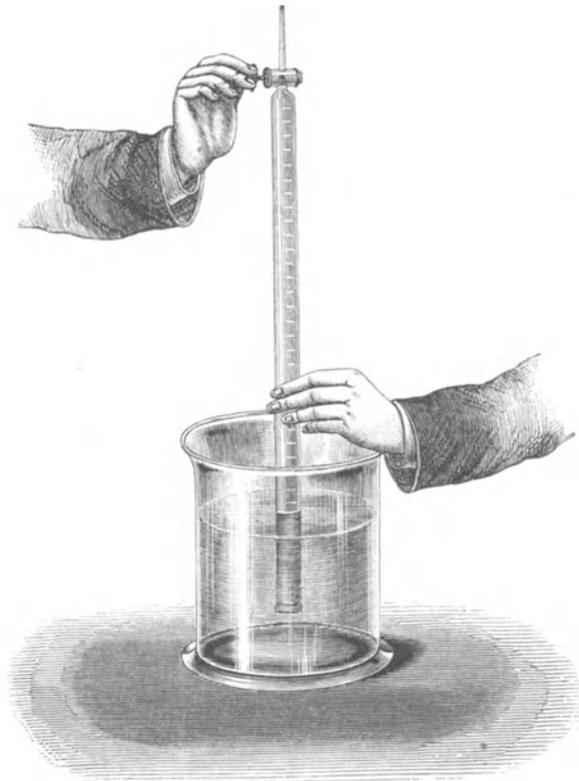
$$x = \frac{20,7 \times 100}{24,2} = 85,5 \text{ Proc.}$$

e) **Kohlensäure im Saturationsgas.** Zur Entnahme der Kohlensäureprobe bringt man an irgend einer passenden Stelle der Leitung zwischen

Fig. 28.



Fig. 29.



der Pumpe und den Saturationsgefäßen einen kleinen Probehahn an, an welchen man einen Gummischlauch ansetzen kann, und prüft das hier ausströmende Gas auf seinen Gehalt an reiner Kohlensäure mittelst Absorption durch kaustisches Kali oder Kalilauge.

Die einfachste und praktischste Ausführung dieser Prüfung besteht in der Anwendung der Fig. 28 dargestellten Messröhre, welche die Be-

stimmung in äusserst kurzer Zeit, ohne Mühe und unter Vermeidung der einflussreichen Fehlerquellen, gestattet, so dass ich dieselbe mit Ausschluss jeder anderen Einrichtung empfehle. Dieselbe ist in Cubikcentimeter mit Unterabtheilungen von Fünfteln getheilt, oben zu einer offenen Spitze verlängert und hier durch einen mit etwas Talg gedichteten Glashahn geschlossen, der Inhalt von diesem bis zu dem etwas vom unteren offenen Ende entfernten Nullpunkte beträgt 50 ccm und der Punkt 50 liegt unmittelbar an dem Hahnverschluss. Natürlich ist jede andere Grösse der Raumtheile anwendbar, nur darf die Röhre nicht zu lang und nicht zu weit sein, damit sie mit dem Finger verschlossen und leicht gehandhabt werden kann.

Die Messröhre wird in ein ziemlich weites cylindrisches Gefäss mit Wasser gestellt, der Gummischlauch des Probehähnchens über die Spitze gezogen, der Glashahn geöffnet und das Gas einige Minuten durch die Röhre und ihr Sperrwasser strömen gelassen. Hierauf schliesst man erst den Glashahn und nimmt dann den Schlauch ab. Durch diese bequeme Art der Füllung wird die Luft aus der Messröhre verdrängt und zugleich das Sperrwasser insoweit mit dem Gase gesättigt, dass durch dasselbe weiterhin kein Irrthum bewirkt werden kann. Die Röhre ist nun bis zur Mündung mit Gas erfüllt; um dieses auf das genaue Volumen oder den Nullpunkt einzustellen, bringt man die Röhre in die Fig. 29 dargestellte Lage und öffnet den Glashahn einen Augenblick, um ihn sogleich wieder zu verschliessen, wodurch das Wasser in's Innere steigt und bei richtiger Haltung der Röhre gerade 50 ccm Gas in dieser lässt. Man steckt nun ein Stückchen kaustisches Kali von unten in die Röhre und verschliesst dieselbe mit dem Finger. Ist das Glasgefäss hierzu nicht weit genug, so bringt man die mit einem Finger verschlossene Röhre in eine Schale mit Wasser, in welcher sie sich leichter bewegen lässt. Durch Umschütteln löst man das Kali in dem in der Röhre verbleibenden Wasser und bewirkt die Absorption durch mehrmaliges Umkehren derselben, worauf man sie unter dem Wasser öffnet; dieses steigt augenblicklich empor und erfüllt den Raum der absorbirten Kohlensäure. Man senkt die Röhre, welche man im Falle der Benutzung einer Schale wieder in den Glas-cylinder zurückgehoben hat, nun so weit in das Wasser, bis die Oberfläche desselben innen und aussen gleich steht. Die an der Theilung abgelesene Zahl ergiebt nach der Verdoppelung den raumprocentigen Gehalt des Gases an reiner Kohlensäure. Hat man vor dem Beginne der Messungen die Röhre die Zimmertemperatur annehmen lassen, so ist die Beobachtung von dem Einflusse der Temperatur unabhängig; ebenso hat der Luftdruck und die Löslichkeit des Gases im Sperrwasser keinen Einfluss auf das Resultat, welches demnach nur durch eigentliche Beobachtungsfehler gestört werden kann, und als in den Grenzen der Genauigkeit, welche für den rein praktischen Zweck des Vergleiches genügen, verbleibend anzunehmen ist.

Für diejenigen Chemiker, welche die Berührung des Fingers mit Kalihydrat als unangenehm tadeln, will ich bemerken, dass es sehr leicht ist, beim Neigen der Röhre das Stückchen Kali oben hängen bleiben zu lassen; auch Gummifingerlinge können von solchen Chemikern gebraucht werden.

Sogenannte „Verbesserungen“ dieser Messröhren, welche von Verschiedenen angebracht worden sind, kann ich ebensowenig, wie eine Anzahl anderer, in der Handhabung weniger einfacher Apparate empfehlen, wesshalb ihre Beschreibung hier nicht Platz findet.

6. Zwischenproducte der Melassenverarbeitung.

A. Zuckerkalk. Zur Betriebsüberwachung sind erforderlich: Bestimmung des Zuckergehaltes, des Kalkes und der Reinheit.

a) Zucker. In einem kleinen Porzellanmörser mit einem Stempel wägt man das halbe Normalgewicht Zuckerkalk ab, zerreibt diesen mit wenig Wasser zu einem gleichförmigen Brei, fügt als Indicator Rosolsäure¹⁾ zu und lässt unter fleissigem Bewegen und Zertheilen mit dem Stempel langsam Essigsäure²⁾ zufließen, bis die rothe Farbe sich in braune verändert, alles gelöst und die Lösung schwach sauer ist. Vorsichtiges Zusetzen der Säure und rasches Anrühren verhindert die Erhitzung, die ohnehin, so lange Zuckerkalk vorhanden, nicht nachtheilig ist. Die bezeichneten Erscheinungen müssen auch nach gutem Verreiben und Verrühren wahrnehmbar sein, und es darf weder ungelöster Zuckerkalk noch freie Säure verbleiben; im ersten Falle wird die Bestimmung falsch, im zweiten bleibt der zugesetzte Bleiessig wirkungslos. Ist die Zersetzung erreicht, so giesst man die nun klare Lösung in den 100 ccm-Kolben, fügt Bleiessig in geringer Menge zu, füllt zum Strich auf, filtrirt und polarisirt.

Ist mit Sorgfalt neutralisirt worden, so sind die Lösungen hierfür farblos genug, besonders bei Anwendung des Halbschatteninstrumentes, welches ich ganz besonders für diese Untersuchungen empfehle. Die Lösung muss vollkommen klar sein, und man fügt derselben daher wohl einige Tropfen Essigsäure, auch zum Ansäuern, hinzu. Dabei kommt es zuweilen vor, dass statt Klärung eine weitere Trübung entsteht, welche jede Ablesung vereitelt, da die Lösung auf keine Weise klar zu erhalten ist. Es ist dies einer der Fälle, die oben (S. 271) erwähnt worden sind und zwar ein sehr störender. Es bleibt nichts übrig, als von neuem anzufangen und

¹⁾ Man bereitet eine passende Lösung, indem man die käufliche Säure erst mit Alkohol vermischt, dann in Wasser zur tiefrothen Flüssigkeit löst und diese so weit wie thunlich mit Alkali abstumpft.

²⁾ Die „reine concentrirte Essigsäure“ des Handels (spec. Gew. etwa 1,06) reicht für die Fabrikproducte aus. Enthält der Zuckerkalk einen Ueberschuss von Kalk, so muss man die stärkste Essigsäure, den Eisessig, nehmen.

sehr wenig oder gar keinen Bleiessig anzuwenden, auf die Gefahr hin, eine dunkle Lösung zu erhalten und ein kürzeres Rohr anwenden zu müssen. Zusatz von Essigsäure muss dann, wenn Bleiessig genommen war, ganz wegleiben.

Diese Zuckerbestimmung wird zwar im Einzelnen vielfach etwas anders gehandhabt, doch kann ich nach meiner Erfahrung die beschriebene Art der Ausführung empfehlen, und enthalte ich mich daher anderer Angaben.

b) Kalkgehalt. Man wägt 2 g ab, zerreibt in einem kleinen Mörser, fügt Rosolsäure und unter Umrühren und Zerreiben Normalsalpetersäure bis zur Neutralität zu; die verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit $50 \times 0,028 = 1,40$ multiplicirt, ergeben den Kalkgehalt in 100 Theilen.

c) Reinheit. Unter Reinheit des Zuckerkalkes ist der Zuckergehalt auf 100 Theile der nach Abscheidung des Kalkes verbleibenden Trockensubstanz zu verstehen. Früher nahm man an, dass die Bestimmung der scheinbaren Reinheit, wenn dieselbe mit allen durch die Umstände, und namentlich durch die unvermeidliche Verdünnung der zu erhaltenden Lösungen gebotenen Vorsichtsmaassregeln auf das genaueste vorgenommen würde, ausreichenden Anhalt für die Beschaffenheit des Zuckerkalkes und somit für dessen weiteres Verhalten bei dem Verarbeiten darbiete. Vielerlei Beobachtungen aber haben mich seither belehrt, dass dies nicht zutrifft und dass man sich ganz besonders in diesem Falle nur mit der wirklichen Reinheit zu befassen habe, indem dieselbe mit dem weiteren Verlaufe der Arbeit übereinstimmende Zahlen ergiebt. Es lässt sich hierfür auch un schwer eine Erklärung geben, doch hat nicht eine solche, sondern längere Erfahrung und vergleichende Beobachtung mich zu diesem Schlusse, sowie zu der Anwendung von Phosphorsäure statt der Kohlensäure bei der Abscheidung des Kalkes geführt; die Phosphorsäure ist überhaupt in der Anwendung bequemer, erfordert weniger Zeit und liefert concentrirtere Lösungen. Das Verfahren soll hier kurz beschrieben werden, während ich mich der Begründung der Einzelheiten und der Widerlegung etwaiger Einwände als hier zu weit führend enthalte!

Man verdünnt eine gewisse Menge Zuckerkalk mit so viel Wasser, dass eine gleichmässige, weiterhin leicht zu behandelnde Flüssigkeit entsteht. Als Maassstab mag genügen, dass 100 g mit 150 ccm Wasser eine ausreichende Menge und geeignete Verdünnung liefern. Das Gemisch wird unter Umrühren in einer geräumigen Schale (sehr zweckmässig sind die emaillirten Eisenschalen) erhitzt, jedoch nicht bis zum Sieden, und dann nach und nach in immer kleiner werdenden Antheilen und unter starkem Umrühren reine Phosphorsäure¹⁾ zugefügt. Beim jedesmaligen Zusatze

¹⁾ Die „reine Phosphorsäure“ der Pharmakopöe (spec. Gew. 1,120) ist hierzu zu verwenden.

verdickt sich das Gemisch sehr beträchtlich, um dann beim Umrühren sich wieder zu verflüssigen. Allmählich tritt Neutralisation des Kalkes ein, was man mit Phenolphthaleinpapier verfolgt. Ist die Röthung desselben abnehmend, so fügt man die Phosphorsäure nur noch verdünnt und mit grösserer Vorsicht zu; die Erwärmung ist zu unterhalten, aber nicht zum Kochen zu treiben, das Umrühren nicht zu unterbrechen. Ist endlich der Punkt erreicht, wo das Probepapier eben nicht mehr geröthet wird, so erhitzt man etwas weiter, bis zum anfangenden Sieden und prüft noch einmal; meist ist dann wieder eine etwas alkalische Reaction bemerkbar und noch ein geringer Säurezusatz erforderlich. Die erreichte Neutralität ist auch daran zu erkennen, dass die früher gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine schmutziggraue übergegangen ist. Man giesst diese nun auf ein geräumiges Faltenfilter in einem Trichter über einem in kaltem Wasser stehenden Cylinderglase und lässt ruhig ablaufen, hilft auch wohl mit einem Spatel nach, ohne jedoch einen Druck auf den Rückstand auszuüben oder gar denselben auszuwaschen. Die aus der oben bezeichneten Menge Zuckerkalk ablaufende klare und farblose Lösung reicht zur Erkennung der Reinheit aus, da man zur Trocken- wie zur Zuckerbestimmung nur 10, bezw. 20 ccm benöthigt.

Nachdem die Lösung abgekühlt, wird sie umgerührt und einerseits davon etwa 10 ccm abgewogen und in einer flachen Schale mit Sand gemischt, sehr rasch, erst unter 100° , dann im Wasserbade bis zur Gewichtsunveränderlichkeit getrocknet und eine andere Probe nach Zusatz von einem Tropfen Essigsäure polarisirt. Da die Lösung meist etwa 10 Proc. Zucker enthält, so liefert die entsprechende Rechnung genaue Resultate. Die abgelesenen Polarisationsgrade sind dazu mit Hülfe des aus der Trockensubstanzbestimmung abgeleiteten specifischen Gewichtes nach der grossen Schmitz'schen Tafel in Gewichtsprocente umzuwandeln.

Für den Fall, dass die Zersetzung mittelst Kohlensäure vorgezogen werden sollte, verfährt man wie folgt. Von dem gut gemischten Saccharat werden 100 bis 200 g (ohne Wägung) in einer Porzellanreibschale mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerieben resp. verdünnt und in einen 1 bis 2 l fassenden Kochkolben gespült. Man verwendet im Ganzen 300 bis 400 ccm Wasser.

Die dünne Flüssigkeit wird mit Kohlensäure behandelt, welche den Zuckerkalk zerlegt und den Zucker in Lösung führt. Man entwickelt die Kohlensäure am besten in einem sogenannten Kipp'schen Apparat. Das entweichende Gas tritt zuerst in eine mit wenig Wasser versehene Waschflasche. Den Saturationskolben ¹⁾ schliesst ein doppelt durchbohrter Gummi-

¹⁾ S. Frühling u. Schulz, Anleitung.

pfropfen, von dessen beiden Glasröhren die eine kurz, oben mit Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen ist, die andere aber bis in die innere Ausbauchung des Kolbens hineinragt.

Zur Ausführung der Saturation öffnet man den Glashahn am Entwicklungsapparat, gleichzeitig den Quetschhahn am Kolben und treibt zunächst durch die heftig einströmende Kohlensäure die im Kolben enthaltene atmosphärische Luft aus.

Man schliesst hierauf den Quetschhahn und lässt unter kräftigem, fortwährendem Umschütteln des Kolbens so lange Kohlensäure eintreten, bis keine Absorption mehr stattfindet. Die Saturation vollzieht sich auf diese Weise unter dem schwachen Druck einer reinen Kohlensäure-Atmosphäre; sie ist beendet, sobald keine Gasblasen mehr in der Waschflasche erscheinen. Man schliesst dann den Glashahn, bringt den Kolben mit der saturirten Flüssigkeit auf ein Wasserbad mit kochendem Wasser, erhitzt eine Zeit lang und filtrirt sodann heiss ab.

Im Filtrat bestimmt man die (scheinbare oder) wirkliche Reinheit wie im Dünnsafte, doch sind aus der scheinbaren keine für den Betrieb brauchbaren Folgerungen zu ziehen.

B. Abfalllaugen und ähnliche Flüssigkeiten. Zucker. In einem engen Messcylinder, welcher die genaue Abmessung von halben Cubikcentimetern gestattet, misst man 25 ccm der Flüssigkeit ab, giesst sie, ohne nachzuspülen, in ein flaches Porzellanschälchen, fügt etwas Rosolsäure zu und neutralisirt mit verdünnter Essigsäure vorsichtig unter tropfenweisem Zusatz. Ist die rothe Farbe verschwunden, so giesst man den Inhalt des Schälchens in den Messcylinder zurück, spült mit Wasser nach und füllt mit wenig Bleiessig und mit Wasser bis zum 50 ccm-Strich auf, filtrirt und polarisirt im 400 mm-Rohr. Bei der Uebertragung der Ablesung ist das specifische Gewicht nicht zu berücksichtigen.

Die Reinheit solcher Flüssigkeiten wird meist nur annähernd als scheinbare in bekannter Weise bestimmt. Soll dabei der Kalk berücksichtigt werden, so ist er durch Kohlensäure abzuscheiden, doch ist dies für die Bedürfnisse des Betriebes kaum erforderlich.

C. Strontiansaccharat. Die Untersuchung des Strontiansaccharates schliesst sich in allen Punkten den für die Analyse des Kalksaccharates gegebenen Vorschriften an. Man bestimmt auch hier im Saccharat den Zuckergehalt, den Gehalt an Strontiumoxyd (oder Strontiumhydroxyd). 1,0 ccm Normalsäure entspricht 0,0516 g Strontiumoxyd. Fast alle Berechnungen bei der Titration strontianhaltiger Fabrikationsproducte beziehen sich indessen gewöhnlich nicht auf Strontiumoxyd, sondern auf das krystallisirte Strontiumoxydhydrat oder -hydroxyd, welches acht Molecüle Krystallwasser einschliesst $[\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}]$. 1,0 ccm Normalsäure würde 0,13245 g desselben entsprechen.

Das Moleculargewicht dieser Verbindung, des krystallisirten Strontiumhydroxydes, ist nun zufällig ein Betrag, welcher eine für die Fabrikpraxis sehr erwünschte und angenehme Vereinfachung der Berechnungen zulässt. Man titirt nämlich zweckmässiger Weise nicht mit Normalsäure, sondern mit einer dreiviertel-normalen Säure, wie sie leicht erhalten wird, wenn man dreiviertel Liter Normalsäure (750 ccm) zu einem Liter (1000 ccm) Flüssigkeit mit Wasser verdünnt.

Nach dem oben angegebenen Gehalt der Normalsäure (1,0 ccm = 0,13245 g krystallisirtes Hydroxyd) berechnet sich für 750 ccm derselben:

$$1000 : 132,45 = 750 : x$$

$$x = \frac{132,45 \times 750}{1000} = 99,34 \text{ g Strontiumhydroxyd.}$$

Werden also diese 750 ccm Normalsäure zu 1000 ccm mit Wasser verdünnt, so entspricht 1,0 ccm dieser dreiviertel-normalen Säure = 0,09934 g Hydroxyd, eine Zahl, für welche ohne Weiteres 0,1 g gesetzt werden darf.

Bei Anwendung von 10,0 g oder ccm der zu titirenden Substanz geben somit die verbrauchten Cubikcentimeter der dreiviertel-normalen Säure direct Procente krystallisirten Strontiumhydroxydes an. (1,0 ccm dieser dreiviertel-normalen Säure würde 0,0387 g Strontiumoxyd entsprechen.)

Andere Bestimmungen, sowie die schliessliche Zusammenstellung und Berechnung der Resultate werden genau so ausgeführt, wie oben bei dem Kalksaccharat angegeben worden ist.

Bier.

A. Rohmaterialien.

Von

Dr. Böckmann.

I. Wasser.

Die Beschaffenheit des Wassers übt zwar sicher, namentlich beim Weichen der Gerste und beim Sudprocesse, einen Einfluss aus, dagegen ist derselbe von jeher stark übertrieben worden und die noch vielfach vertretene Ansicht, dass zur Erzeugung gewisser Biere ein Wasser von ganz bestimmter chemischer Zusammensetzung nothwendig sei — wie etwa bei der Türkischrothfärberei ein solcher Einfluss des Wassers und gewisser Bestandtheile desselben auf die Schönheit der Farbe und wohl mit mehr Recht angenommen wird — geht entschieden zu weit. Nicht dem „eigentlichen Münchener Wasser“, sondern der grossen Sorgfalt, welche man dort auf das vorsichtige Darren des Malzes, auf die Gährung und auf alle anderen wesentlichen Theile des Brauprocesses verwendet, verdankt das Münchener Bier seinen wohlverdienten Weltruf.

Im Allgemeinen hat man für Brauereizwecke Quell- und Brunnenwasser dem weniger kühlen und mehr mit organischen Verunreinigungen beladenen Fluss-, Bach- oder Teichwasser vorzuziehen. Insbesondere kommt die grössere Frische, die gleichmässige niederere Temperatur des erstgenannten Wassers bei seiner Verwendung zum Kühlen der Würze, zur Fabrikation von künstlichem Eis und beim Weichen der Gerste vortheilhaft zur Geltung.

Man kann im Allgemeinen sagen, dass jedes als Trinkwasser noch taugliche Wasser ohne Weiteres auch für Zwecke der Bierbrauerei verwendet werden kann. Demnach könnte man in der Regel jedes Wasser benutzen, das bei gutem Geschmack und — was besonders wichtig! — bei Abwesenheit von leicht oxydirbaren und leicht in Fäulniss übergehenden organischen Substanzen (namentlich thierischer Abkunft) pro Liter nicht mehr als etwa 0,5 g Trockensubstanz, 0,05 g Chlor und (nach Fischer's Chem. Technologie des Wassers) nicht mehr als 0,020 Salpetersäure und 0,050 durch Kaliumpermanganat zerstörbare organische Substanz,

dabei kein Ammoniak (keine sofortige Reaction mit Nessler's Reagens!), keine salpetrige Säure und wenig niedere Organismen (jedenfalls nicht mehr als 1000 pro Cubikcentimeter bei der Cultur auf Nährgelatine) enthält. Ja man kann bei Brauwasser wohl bis zu 0,040 Salpetersäure und bis zu 0,10 Chlor gehen.

Mässig hartes Wasser (8—12 deutsche Härtegrade) dürfte am besten sich eignen. Dass man übrigens sowohl mit sehr weichem, als sehr hartem Wasser unter Umständen ein ganz gutes Bier brauen kann, zeigen folgende von Thausing¹⁾ mitgetheilte Analysen zweier Wasser, welche beide mit vollkommen befriedigendem Erfolge in Bierbrauereien gebraucht wurden.

Summe der fixen Bestandtheile	Pro 1 Liter	
	I.	II.
	0,123	1,114
Kalk	0,040	0,283
Magnesia	0,004	0,075
Schwefelsäure	0,007	0,117
Chlor	nicht bestimmt	0,106
Salpetersäure	unbedeutend	starke Reaction
Salpetrige Säure	—	—
Ammoniak	—	—
Oxydirbare Substanz	unbedeutend	0,031
Gesamthärte	4,6	39,1 (!)

Ein grosser Gehalt an Eisenoxydulcarbonat und stickstoffhaltigen organischen Stoffen, wenn dabei gleichzeitig Ammoniak oder viel Nitrate oder Chloride vorhanden sind, und das Entstehen vieler Mikroorganismen bei Culturversuchen machen Wasser zur Benutzung für Brauzwecke (insbesondere zum Weichen und Einmaischen) ungeeignet. Organische Substanz pflanzlicher Herkunft ist weit unbedenklicher als solche thierischer Abstammung.

Neuerdings hat W. Schultze²⁾ zur Verbesserung schlechten (fein vertheilten Thon oder Bacterien enthaltenden) Brauwassers die langsame (dies ist sehr wesentlich!) Filtration durch Quarzsandfilter empfohlen.

Was nun die einzelnen Operationen des Brauprocesses betrifft, so spielen bei der Verwendung von Wasser zum Abwässern der Hefe und zum Reinigen der Hefe- und Gährgefässe die anorganischen Bestandtheile desselben gar keine Rolle, die Hauptsache ist hier, dass das Wasser keine überriechenden, in Fäulniss begriffenen Stoffe enthält und nicht zu viel Mikroorganismen beim Culturversuche (siehe „Bacteriologische Prüfung des Wassers, Bd. I.) entwickelt. Beim Kühlen der Würze

¹⁾ „Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation“, Leipzig 1888, 103.

²⁾ Allg. Z. f. Bierbr. u. Malzfabr., 1891, 1.

und beim Herstellen von künstlichem Eis ist, wie schon erwähnt, eine gleichmässige, niedrige Temperatur (d. h. Brunnen- oder Quellwasser) von Vortheil.

Beim Einweichen der Gerste verwende man nur ein Wasser, das beim Verhalten zum Lichte in geschlossenen Flaschen¹⁾ gut besteht. Wird ein Wasser bei gleicher Belichtung in gleicher Zeit von einer deutlich sichtbaren Algenvegetation durchzogen, setzt sich am Boden und an den Wänden des Gefässes Algenschleim ab, während ein anderes Wasser diese Erscheinung nicht oder nur in geringem Maasse zeigt, so lässt sich daraus mit Sicherheit schliessen, dass ersteres mehr Verunreinigungen enthält und dass dessen Gebrauch beim Weichen der Gerste Schimmelbildung auf der Tenne begünstigt.

Stark kochsalzhaltiges Weichwasser lässt stickstoffreichere Würzen erzielen, indem wahrscheinlich die Wurzelkeime schwächer entwickelt werden, weniger Stickstoff also dorthin und mehr in Lösung durch das Salz geht²⁾.

Weiches Wasser ist dem harten zum Einweichen der Gerste vorzuziehen, weil ein grösserer Kalkgehalt Phosphorsäure ausfällt und hierdurch auf die Entstehung der Hefe, mithin auf die Gärung hemmend einwirkt. Dagegen kann zum Einmaischen kalkhaltiges Wasser, wenn es nicht schon einen ziemlich beträchtlichen Gehalt an Kalk erreicht, unbedenklich verwendet werden. Es scheint sogar ein gewisser Gehalt an kohlensaurem Kalk nothwendig zur Bindung der im Brauprocess auftretenden schädlichen Säuren.

Viel hat man über die Wirkung des Gypsgehaltes auf den Sudprocess geschrieben und gestritten. Nach den Einen soll ein grösserer Gehalt des Einmaischwassers an schwefelsaurem Kalk hemmend auf die Gärung und geschmackverschlechternd wirken. Andere, wie Liebig, empfehlen gerade gypshaltiges Wasser und ist es auch Thatsache, dass englische und Wiener vortreffliche Biere mit stark gypshaltigem Wasser gebraut werden. Nach Lintner³⁾ wirkt Gyps günstig in Richtung der Haltbarkeit des Bieres (also ähnlich wie beim Weine), indem er phosphorsauren Kalk und mit ihm gewisse, zur Zersetzung neigende Stoffe ausscheidet. Nach Mayer⁴⁾ verzögert Gyps anfangs die Gärung bedeutend, was aber durch eine spätere ausgiebigere Gärung mehr als ausgeglichen wird. Fest scheint zu stehen, dass stark gypshaltiges Brauwasser die Extractausbeute um 5—7 Proc. herabmindert.

¹⁾ Harz, Z. f. Biologie **12**, I. Heft; Bayer. Bierbrauer **1876**, 215.

²⁾ Thausing „Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation“, Leipzig **1888**, 101.

³⁾ Bayer. Bierbrauer **1876**, 214.

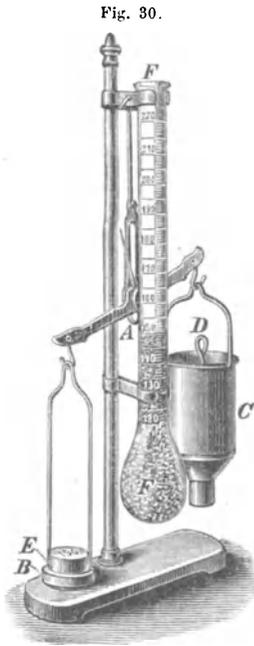
⁴⁾ „Untersuchungen über die alkoholische Gärung, den Stoffbedarf und Stoffwechsel der Hefepflanze.“ Heidelberg **1869**.

Suspendirte, anorganische, das Wasser trübende Stoffe sind nach Thausing¹⁾ nicht so schlimm für den Brauprocess, weil sie durch das Filter, welches die Treber im Läuterbottich bilden, zurückgehalten werden. Der grössere Theil des Kalk- und Magnesia-Gehaltes des Wassers, soweit er als Bicarbonat vorhanden war, findet sich in den Trebern wieder.

II. Gerste.

Sehr wesentlich für die Erlangung zuverlässiger Prüfungsergebnisse ist die Entnahme von wirklichen Durchschnittsproben aus der zuvor ordentlich durcheinander und umgeschaukelten Gerste.

1. Volumgewicht. Dasselbe giebt einen ziemlich sicheren, aber keineswegs unfehlbaren Maassstab für die Güte der Gerste. Je höher dasselbe ist, desto mehr Stärkemehl und desto weniger Hülsen und Verunreinigungen wird im Allgemeinen die betreffende Gerste haben. Auf Fruchtbörsen hat man die Normalfruchtwagen mit mechanischer Füllvorrichtung, für kleinere zu prüfende Mengen bedient man sich der Fruchtmusterwagen²⁾, ebenfalls mit mechanischer Füllvorrichtung. Im Laboratorium füllt man am einfachsten ein genau 1 l fassendes Gefäss unter Vermeidung jedes Rüttelns mit der Gerste an und rechnet durch Multiplikation mit 104,9³⁾ auf 1 hl um.



Am einfachsten und genauesten erfolgt die Bestimmung des Volumgewichtes mittelst des Getreideprüfers von Professor E. Brauer⁴⁾ in Darmstadt. Bei dieser Wage, welche in der Praxis sich rasch eingebürgert hat, ermittelt man zunächst die „Sperrigkeit“, d. h. den Raum, welchen 150 g abgewogene Gerste (resp. Malz, Weizen oder Roggen) einnehmen.

Je höher dieser Sperrigkeitsgrad, den man in der Praxis jetzt meistens für sich (ohne Uebertragung auf Volumgewicht) gelten lässt, desto geringer das Hektolitergewicht und desto werthloser das untersuchte Getreide.

¹⁾ „Die Theorie u. Praxis der Malzbereitung u. Bierfabrikation“, Leipzig 1888, 101.

²⁾ Bezugsquelle u. A. Schember u. Söhne, Wien. Preis 35 fl. ö. W.

³⁾ Die Multiplikation mit 100 gäbe unrichtige Zahlen, weil je kleiner das Gefäss, desto geringer der Druck ist und desto weniger Körner im gleichen Raume Platz haben.

⁴⁾ Alleiniger Fabrikant (D. R. P. 50887) Fr. Lux in Ludwigshafen a. Rh. Preis 30 Mk.

Auf der Wage (Fig. 30), welche leer einspielt, wenn sie links die Schale *B*, rechts den Trichter *C* nebst Stopfen *D* trägt, wägt man mittelst des Gewichtsstückes *E* 150 g Gerste ab, hängt sodann den Trichter ab und setzt ihn auf das Glasgefäß *F*, so dass beim Herausziehen des Stopfens die Körner aus stets gleichbleibender Höhe in die Kugel fallen und diese vollständig, das Rohr aber bis zu irgend einem Theilstriche füllen. Die Sperrigkeit beträgt für Gerste etwa 133 bis 180°, für Weizen 122 bis 133 und für Roggen ungefähr 133 bis 166°.

Da für die Glasrohr-Theilung des Brauer'schen Getreideprüfers 1,5 ccm die Einheit bilden, so giebt die durch die Füllung erhaltene Zahl an, wie vielmal 1,5 ccm durch 150 g oder also 1 ccm durch 100 g Getreide beansprucht wird und man wird demnach das dem Sperrigkeitsgrad entsprechende Volumgewicht (Hektolitergewicht) erhalten, wenn man mit ersterem in die Zahl 10000 dividirt. Eine dem Prüfer beigegebene Tabelle¹⁾ erspart diese Umrechnung.

Dem so gefundenen Hektolitergewicht hat man für Gerste und Roggen 1, für Weizen $\frac{1}{2}$ Proc. desselben zuzuzählen, da in Wirklichkeit die Lagerung im Hektoliter oder Scheffel (50 l) etwas dichter ist. Hat man also für eine Gerste einen Sperrigkeitsgrad von 151, entsprechend $\frac{10000}{151} = 66,2$ Hektolitergewicht (Volumgewicht) gefunden, so hat man letzterem noch 0,66 hinzuzuzählen, so dass die richtige Zahl $66,2 + 0,7 = 66,9$ ist.

In guten Erntejahren hat die Gerste 65—68 Volumgewicht. 56—62 ist gering, 66—68 gut, 70—72 ist aussergewöhnlich und dann nicht immer auch sehr gut, das gewöhnliche Volumgewicht schwankt zwischen 64—66.

2. Specificsches Gewicht (Dichte). Dasselbe beträgt meistens 1,20 bis 1,32, nimmt ab mit zunehmendem Wassergehalt und steht in keiner Beziehung zum Gehalte an nützlichen Bestandtheilen.

3. Das absolute Körnergewicht variirt etwa zwischen 30 und 46 mg. Auch hier besteht kein Zusammenhang zwischen Gewicht und Gehalt an werthvollen Bestandtheilen.

4. Grösse der Körner. Grosse enthalten meist mehr Stärke, kleine mehr Proteïn und Cellulose.

5. Mehligkeit des Kornes. Man durchbeisst 100 Körner und zählt die mehligten, die glasigen und halbglasigen²⁾. Die glasigen, hornigen,

¹⁾ Mitgetheilt in dem III. Bd. von Böckmann's „Untersuchungs-Methoden“ unter „Special-Tabellen“.

²⁾ Auf der Münchener Versuchsstation für Brauwesen ergaben 73 in 1885/86 untersuchte Gersten als Minimum eine Glasigkeit von 27,1, als Maximum eine solche von 95,6%, das Mittel war 68,3%.

speckigen Körner sind schwerer durchzubeissen oder durchzuschneiden (erstere Prüfungsart ist zuverlässiger!), als die weichen, mehligten Körner. Man hat besondere Schneideapparate für diese Prüfung construiert¹⁾.

6. Farbe und Geruch. Gute mehligte Gerste soll eine gleichmässige lichte Farbe mit einem Stiche in's Gelbliche haben. Keinesfalls darf die Gerste „rothspitzig“ sein. Glasige Gerste ist meist weiss mit einem Stich in's Graue.

Von Wichtigkeit ist die Prüfung des Geruches. Gute Gerste soll beim Anhauchen reinen Strohgeruch zeigen. Feucht eingefahrene oder aufbewahrte Gerste zeigt einen eigenthümlichen dumpfigen Geruch und kann man dann mit Sicherheit auf einen hohen Procentsatz (bis 50 Proc. und darüber!) nicht keimfähiger Körner schliessen.

7. Keimfähigkeit. Man wendet zweckmässig den Keimapparat von Nobbe oder einen ähnlichen einfachen Apparat (vgl. auch im Abschnitte „Spiritus“) an, wobei man mindestens 200 Gerstenkörner bei etwa $12\frac{1}{2}^{\circ}$ C. (ungefähre Temperatur des Malzkellers) keimen lässt, die Entwicklung der Keime beobachtet und die nichtgekeimten Körner zählt. Die Körner sollen beim Keimversuche möglichst zu gleicher Zeit „spitzen“ und ihre Wurzelkeime sollen sich möglichst gleichzeitig entwickeln. Eine Keimfähigkeit der Gerste von unter 90 Proc. ist sehr schlecht, von 96—98 Proc. gut. Während 2 Jahre alte Gerste noch eine mittelmässige Keimfähigkeit zeigt, ist sie bei 3 jähriger auf 40 und 30 Proc. reducirt. Man darf höchstens 2 jährige Gerste noch vermälzen.

Nach Kirchner²⁾ ergeben eingehende Versuche der Professoren Strebel und Behrend in Hohenheim eine Abnahme der Keimkraft (und bei den leichtesten Sorten Gerste auch der Keimfähigkeit) mit abnehmendem Hektolitergewicht.

8. Prüfung auf Schimmelbildung. Hierzu reicht bei Malzgetreide die einfache mikroskopische Prüfung nicht aus, da sehr oft eine bei letzterer rein befundene Gerste während der sachgemäss ausgeführten Mälzung trotzdem stark von Schimmel befallen wird. Man prüft deshalb auf Entwicklung von Mikroorganismen im Brutkasten von Rempel³⁾. Proben der zu prüfenden Gerste werden in sterilisirte Probegläser mit so viel reinem, kurz vorher ausgekochtem Wasser als zur guten Durchfeuchtung derselben nothwendig erscheint, gefüllt, und die Gläser mit Kautschukstopfen, die in einer Durchbohrung dünne, mit reiner Baumwolle gefüllte Glasröhren tragen, verschlossen in die an der vorderen Wand des Deckels

¹⁾ Z. B. das Farinatom (Gerstenabschneider) von E. Printz, Karlsruhe.

²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1889, 82.

³⁾ Chem. Z. 1885, 1222. Der Apparat ist in dem später erscheinenden III. Bande von Böckmann's „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

des Brutkastens befindlichen Oeffnungen eingeschoben. Die Temperatur im Innern des Brutkastens wird alsdann 20—30 Stunden durch eine untergestellte Flamme — womöglich unter Zuhülfenahme eines Wärmeregulators — auf 30 bis 40° gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit besichtigt man die Proben. Ein gutes Malzgetreide und ein gutes Braumalz darf alsdann äusserlich keine Schimmelbildung zeigen, und eine mit der Probe geschüttelte geringe Wassermenge darf bei der mikroskopischen Prüfung nur vereinzelte Spaltpilze aufweisen.

9. Wasser. Man wägt 5 g mittelst einer Kaffeemühle fein geschroteter Gerste zwischen Uhrgläsern ab und trocknet im Luftbade bei 105°. Gute Gerste soll möglichst trocken sein, leicht durch die Finger rinnen und sich nicht kalt anfühlen oder beim Greifen mit der Hand ballen.

10. Die Eiweissstoffe dürfen in guter Braugerste nicht zu reichlich vorhanden sein (nicht über etwa 9,5 Proc.). Man bestimmt sie in ungefähr 2 g gröblich zerkleinerter Gerste nach Kjeldahl, in der Modification von Willfarth-Ulsch, mit dem bekannten Factor 6,25 für den gefundenen Stickstoff.

III. Malz.

1. Die Malzausbeute der Gerste ermittelt man, indem man eine bestimmte Menge Gerste abwägt, den Abfall beim Putzen (wenn geputzt wird) und durch Weichen feststellt und das gedarrte, geputzte Malz wägt.

2. Aeussere Kennzeichen des Malzes. Gutes Darrmalz muss nach Lintner¹⁾ einen eigenthümlichen, angenehmen Darrmalzgeruch haben, beim Angreifen wie trockene Gerste durch die Finger laufen, voll, bauchig und so leicht sein, dass es im Wasser nicht untersinkt. Beim Zerbeißen soll es wie lockere Weissbrodrinde krachen, im Innern schön weiss sein und süss schmecken.

Die Farbe des Darrmalzes ist um so weniger von der Farbe der Gerste verschieden, mit je grösserer Sorgfalt es bereitet war. Je weniger das Gelb dem Graugelben Platz gemacht hat, desto besser ist das Malz. Gut bereitetes Malz erhärtet nicht beim Aufbewahren, wird vielmehr dadurch mürber, so dass der Mehlkörper dann beim Maischen leichter gelöst wird, als in dem vollkommen ausgetrockneten harten Zustande, unmittelbar nach dem Darren. Es ist desshalb zweckmässig, das Malz nicht sogleich nach dem Darren zu verwenden, sondern es zuvor einige Wochen erst lagern zu lassen.

¹⁾ Lehrbuch der Bierbrauerei 1878, 197.

3. Wasser. Man trocknet 10 g Malz in einer Trockenröhre oder einer sog. Trockenente etwa 60 Stunden im Oelbade bei 108—110° bis zur Gewichtsconstanz. Die Temperatur regulirt man zweckmässig mittelst des Reischauer'schen Thermostaten.

4. Extract-Ausbeute¹⁾. Zwei Bechergläser von 600 ccm Inhalt werden abgewogen und in beide je 50 g Malz in ganzen Körnern (frei von Keimen und Staub) eingewogen. Mittelst kleiner, eng gestellter Mahlmühle schrotet man und bringt das Schrot in das Glas zurück. Hierauf wägt man nochmals und ersetzt das (durch Verstauben etc.) sich ergebende Gewichtsmanco durch Zugabe von in einer Reibschale zerquetschten Körnern. Mit 200 ccm Wasser wird unter Umrühren mit einem Glasstabthermometer eingeteigt. Nun wird in einem Wasserbade gemaischt, auf dessen Boden ein Drahtdreieck und darüber ein Drahtnetz liegt. Man setzt die Bechergläser in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein, das aussen bis zum Niveau der Maische hinaufreichen soll. Man maischt nun nach der aufwärts maischenden Infusionsmethode und zwar so, dass man unter fleissigem Umrühren die Temperatur für je 5 Minuten um 6° steigen lässt, bis die Abmaischttemperatur von 70° erreicht ist. Dazu sind etwa 50 Minuten erforderlich.

Die Maische verbleibt hierauf so lange bei 70°, bis alle Stärke in Maltose und Dextrin übergeführt ist, was am Ausbleiben der Jodstärkereaction erkennbar ist. Man bringt zu dieser Prüfung in ein weisses Porzellanschälchen mittelst des Glasstabthermometers 25 Tropfen Maische und nach dem Erkalten aus einem kleinen Tropffläschchen 8—10 Tropfen Märcker'sche Jodlösung²⁾. Nach Ablauf von 10 Minuten, vom Abmaischen an gerechnet, färbt sich die Maische im Schälchen in der Regel noch blau, worauf man die Probe mit heissem Wasser in das Becherglas zurückspült. Nach weiteren 5 Minuten wird die Probe bei genannter Prüfung röthlich bis braun. Bei rasch verzuckernden Maischen verschwindet die Stärke nach 20 Minuten vom Abmaischen an gerechnet, die Probe hat dann eine reingelbe Farbe und beim Hineinspülen in das Becherglas ist nicht die Spur von blauen Pünktchen zu sehen. Eine Verzuckerungszeit von 25—30 Minuten kann als Mittel gelten, mitunter allerdings beträgt dieselbe auch mehr als eine Stunde, ja zuweilen ist sogar völlige Verzuckerung gar nicht möglich.

Während des Maischens achte man auf den Geruch der Maische. Niedrig abgedarrte Malze geben Maischen mit wenig Aroma, hochgedarrte Malze verbreiten hierbei einen angenehm-aromatischen Geruch.

¹⁾ Thausing „Die Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation“, Leipzig 1888, 449 u. 451.

²⁾ 0,5 g Jod mit 1 g Jodkalium zusammengerieben und in 200 ccm Wasser gelöst.

Man kühlt nun nach vollendeter Verzuckerung mit Eiswasser auf 15° und füllt mit soviel Wasser auf, dass das Gesamtgewicht von Becherglas und Maische genau 500 g beträgt. Man rührt tüchtig durch und filtrirt bei bedecktem Trichter und Bechergläse durch ein Faltenfilter, wobei man auf Farbe der Würze und Schnelligkeit des Ablaufens der Würze von den Trebern achtet.

Man bestimmt die Saccharometergrade. Angenommen, man habe hierfür 9° und als Wassergehalt des Malzes 6 Proc. gefunden. Das Becherglas habe 80 g gewogen, die Maische also 500—80 = 420 g. In den angewandten 50 g Malz sind 3 g Wasser, die Maische enthält also 420—47 = 373 g Wasser. Da in der Würze ferner auf 91 g Wasser 9 g Extract kommen, so kommen auf 373 g Wasser

$$\frac{9 \times 373}{91} = 36,66 \text{ g Extract,}$$

welche aus 50 g Malz stammen. Folglich ist die Extract-Ausbeute $2 \times 36,66 = 73,32$ Proc.

Mit Hülfe der erhaltenen Zahlen für Malz- und Extract-Ausbeute und des Hektolitergewichtes und Preises der Gerste lässt sich nun berechnen, was 100 kg Extract kosten und ob es z. B. vortheilhafter im gegebenen Falle ist, schwere oder leichte Gerste zu verarbeiten.

Thausing¹⁾ giebt hierfür folgendes Beispiel.

	I.	II.
	Leichte Gerste	Schwere Gerste
Hektolitergewicht	63 kg	70 kg
Preis pro 100 kg Gerste	7,5 fl.	9,5 fl.
Abfall beim Putzen und an Abschwemmgerste	2 kg	0,5 kg
Malz von 100 kg Gerste	75 kg	78 kg
Die Gerste für 100 kg Malz kostet	10 fl.	12,18 fl.
Extract, gewonnen im Sudhaus aus 100 kg Malz	62 kg	68 kg
100 kg Malzextract kosten	16,12 fl.	17,91 fl.
Der Extract pro 1 hl 10 grad. Bier (S.-A. 10,5 %) kostet	1,53 fl.	1,70 fl.

5. Gehalt an Trebern. 5, höchstens 10 g (eine grössere Menge Malz liesse sich nicht vollständig auswaschen) werden auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter, oder auf ein ungewogenes Filter gebracht, das mit einem zweiten, genau gleich schweren Filter vorher tarirt wurde, und mit Wasser von 70° ausgewaschen, bis das Filtrat auf Platinblech ohne Rückstand verdampft. Hierauf trocknet man bei 110° im trockenen Luftstrom. Aus dem Gehalte des Malzes an Wasser und Trebern lässt sich ebenfalls die Extract-Ausbeute berechnen.

¹⁾ l. c. 1888, 222.

IV. Hopfen.

1. Aeussere Eigenschaften. Nach Lintner¹⁾ müssen bei gutem Hopfen die Dolden ganz und ungetrennt, die Deckblätter weisslich-grün oder gelb, nicht aber grün, bräunlich oder roth sein. Der rothe Hopfen ist überreif oder verdorben, der grüne unreif. Zu stark getrockneter Hopfen fällt leicht auseinander und verliert an seinem Aroma, zu schwach getrockneter wird leicht schimmelig und dumpfig und ist dann nicht mehr zu gebrauchen. „Bodenrother“ Hopfen, der aussen und innen dunkelrothe Flecken zeigt, ist nach der Ernte beim Trocknen fahrlässig behandelt worden und ist ziemlich werthlos. Guter Hopfen muss sich fett und klebrig anfühlen und stark aromatisch riechen. Am unteren Theile der Deckblätter muss sich viel Hopfenmehl (Lupulin) befinden, die Körnchen desselben müssen gefüllt und kugelförmig sein und eine hell- bis citronengelbe Farbe haben. Macht man mit verschiedenen Hopfendolden Striche auf der Hand, so soll sich ein gelblich-grüner, fettig anzufühlender Streifen bilden; alter Hopfen zieht hierbei einen trockenen, mehligem Streifen. Bei recht reifem Hopfen ist der Strich mehr gelb, bei nicht reifem mehr grün. Ueberreifer Hopfen hat eine dunkelbraune Farbe, bei unreifem sind die Lupulinkörner klein und eingeschrumpft. Kennzeichen alten Hopfens sind die dunkle Farbe der Dolde und des Lupulins, sowie der säuerliche Käse-(Baldrian-)Geruch. Schon nach einem Jahre verliert der Hopfen beträchtlich an Werth; im zweiten Jahre wird das Hopfenmehl goldgelb, im dritten und vierten Jahre wird der aromatische Geruch schwächer und das Hopfenmehl dunkelgelb und röthlich, im fünften und sechsten Jahre ist gar kein feines Aroma mehr wahrzunehmen.

2. Gehalt an Hopfenmehl. Zur Bestimmung desselben und anderer Hopfenbestandtheile kann man vorläufig nur einen mechanisch-trennenden Weg einschlagen, da die chemische Bestimmung, ja selbst nur Ermittlung der einzelnen wirksamen Hopfenbestandtheile einstweilen nicht möglich ist. Man entnimmt nach Haberlandt²⁾ der zu untersuchenden Hopfenprobe an verschiedenen Stellen etwa 100 Dolden im Gewichte von 10—20 g und bestimmt deren genaues Gewicht, worauf man dieselben portionsweise zu 10 oder 15 Stück über einem feinen Siebe, das 25—30 Fäden auf 1 cm hat, zerzupft. Diese Arbeit darf nicht mit den Fingern geschehen, da an diesen zu viel Mehl hängen bleiben und verschmiert würde, sondern man bedient sich hierzu zweier feiner Pincetten und beachtet, dass die Deckblätter einzeln auf das Sieb fallen.

Die Fruchtspindel und die Stiele werden in einem Glasschälchen ge-

¹⁾ Lehrbuch der Bierbrauerei 1878, 83.

²⁾ Wiener landw. Ztg. 1875, No. 48; Lintner, l. c. 1878, 518.

sammelt, die abgezapften Deckblätter aber im Siebe mit einem weichen Haarpinsel 5 bis 10 Minuten lang abgescheuert und gebürstet, wobei das Hopfenmehl durch das Sieb auf die Unterlage, ein schwarzes Glanzpapier, herabfällt und hier leicht zusammengekehrt werden kann. Auch die Spindeln befreit man auf diese Weise von dem Mehl. Hat man sämtliche Dolden der Probe derart behandelt, so bestimmt man das Gewicht des gewonnenen Mehles, der Deckblätter, Früchte, Fruchtspindel und Stiele extra, addirt die erhaltenen Zahlen und den gegenüber dem Gewichte der Probe entstandenen kleinen Gewichtsverlust schlägt man zu dem Gewichte der Deckblätter.

Nach Lintner (l. c.) ist bei dieser Werthprüfung sehr die richtige Trockenheit des Hopfens massgebend. Ist derselbe nicht trocken genug, so ist das Hopfenmehl schwer von den Schuppen zu trennen und verschmiert auch die Haare des Pinsels und das Sieb. Ist derselbe zu trocken, so zerreiben sich auch sehr leicht die Deckschuppen beim Absieben zu Pulver.

3. Geschwefelter Hopfen wird im Apparate von Reischauer¹⁾ leicht erkannt. Man bereitet von 10—20 Dolden (jedenfalls nicht unter 10 g Hopfen entsprechend) einen wässerigen Hopfenauszug, zersetzt denselben in genanntem (oder einem anderen zweckdienlichen) Apparate mit Zink und Salzsäure, absorbt das sich (ganz schwach) entwickelnde Gas (Wasserstoff mit Schwefelwasserstoff, letzterer entstanden aus SO_2) in den Kalilauge enthaltenden vier Kugeln des Absorptionsapparates und prüft hierauf im Probirrohr mit einem Paar Tropfen essigsäurem Blei oder Nitroprussidnatrium.

Oder man zersetzt den wie oben gewonnenen Hopfenauszug in einem kleinen Glaskölbchen mit 0,5 g Natriumamalgam (100 Th. Quecksilber, 4 Th. Natrium) und ganz wenig Salzsäure und prüft mittelst eines in die lose verschlossene Kölbchen-Oeffnung gehängten, mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifens. Tritt nach 10—20 Minuten, spätestens einer halben Stunde, die Reaction nicht ein, so ist der Hopfen sicher ungeschwefelt. Uebrigens entwickelt jeder Hopfen nach längerem Stehen des wässerigen Auszuges bei diesen Prüfungen ganz geringe Mengen Schwefelwasserstoff.

Geschwefelter Hopfen kostet bedeutend weniger als nicht geschwefelter und wird gegenwärtig in manchen Ländern und Bierbrauereien fast ausschliesslich verwendet. Häufig kommen auch Mischungen von geschwefeltem und ungeschwefeltem Hopfen im Handel vor. Bekannt ist das dem Schwefeln günstige Gutachten von Liebig²⁾. Immerhin ist aber zweifellos unge-

¹⁾ Bayer. Bierbrauer 8, No. 6; Lintner, l. c. S. 519, Fig. 126.

²⁾ Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1859, 260; 1861, 428.

schwefelter Hopfen für die Bierbrauerei vorzuziehen, wenn man auch davon abgekommen ist, das Schwefeln als betrügerische Manipulation zu betrachten und zu verbieten.

4. „Verbesserungen“ des Hopfens¹⁾ werden meist vorgenommen, um sein höheres Alter zu verdecken. Aus diesem Grunde wird mitunter das Schwefeln vorgenommen, es fehlt dann aber am feinen Aroma und den übrigen oben erwähnten Eigenschaften. Oder man besprengt alten Hopfen mit eingesottener Bierwürze oder mengt ihn mit gepulvertem Harze. Beide Manipulationen sollen ihm die Fettigkeit und Klebrigkeit von frischem Hopfen geben. Auch eine Verfälschung mit gelber Ockererde (von der Farbe des Hopfenmehles) kommt zuweilen vor. Eine derartige Verfälschung giebt sich schon beim Zerkauen einer damit bestreuten Hopfendolde an dem Knirschen unter den Zähnen zu erkennen.

V. Brauerpech.

Als solches finden sowohl verschiedene durch Aussieden gewonnene (möglichst terpentinfreie) Harze von Nadelhölzern oder künstliche Mischungen von Colophonium und Fetten oder Harzöle u. dgl. Anwendung.

Reines Brauerpech soll nach Aubry und Lintner²⁾ entweder geschmack- und geruchlos sein oder den angenehmen aromatisch harzigen Geschmack des Coniferenharzes, möglichst frei von Terpentin, wahrnehmen lassen. Gutes Brauerpech darf nicht spröde sein; beim Zerbrechen grösserer Stücke muss es einen muscheligen Bruch zeigen, der nicht matt oder opalisirend, sondern rein und glänzend in der Farbe des Harzes erscheint.

Wichtig für seine Verwendung ist die Bestimmung des Schmelzpunktes (siehe S. 15). Derselbe soll ein mittlerer sein und etwa zwischen 40 bis 55° liegen.

Der Wassergehalt (zu bestimmen bei 100°, wobei man die Substanz in sehr dünner Schicht auf einem grösseren Uhrglase vertheilt) soll nicht bedeutend sein, kann aber in einzelnen Handelssorten bis nahe 15 Proc. steigen.

Zu empfehlen ist auch die Anstellung einer Probe auf Geschmack etc. mit dem wässerigen Auszug des Peches. Man verreibt zur besseren Extraction einige Gramme Pech mit einer vertheilend wirkenden, indifferenten Substanz (z. B. reinem Thon) und einer entsprechenden Menge Wasser, fügt noch mehr Wasser hinzu und filtrirt nach 24stündigem Stehen. Das Filtrat soll nach genannten Verf. höchstens schwachen Harzgeruch und Geschmack besitzen, Lackmus kaum röthen und mit Bleiessig Trübung, aber keinen starken Niederschlag geben.

¹⁾ Vergl. Stohmann in Muspratt's Chemie, 4. Aufl. Bd. I, S. 1359.

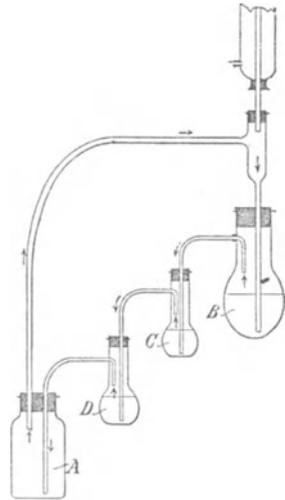
²⁾ Post „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl. II, 2. Lief. S. 362.

Gutes Pech wird, wenn man 50 g in Alkohol löst, in der Regel nur einen geringen Rückstand geben. Letzteren zieht man, falls man einen Zusatz von Bleichromat als Färbemittel vermuthet, mit verdünnter Natronlauge aus und setzt zu dem Filtrate Essigsäure im Ueberschuss (gelber Niederschlag!).

Milkowski¹⁾ bestimmt in Brauerpech neutral reagirendes Harz, Harz und fettes Oel, wobei man sich zweckmässig statt eines Scheidetrichters des vom Verf. abgeänderten Schwarz'schen Extractionsapparates (Fig. 31.) bedient.

0,5 bis 1 g Pech werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, zur Trockene verdampft und in Wasser gelöst. Die aufgelöste Seife schüttelt man entweder im Scheidetrichter mit Aether aus oder man laugt sie mit letzterem, welcher in die Flasche *A* gebracht wird, im Kolben *B* aus. Die Waschflasche *C* enthält verdünnte Salzsäure, *D* Wasser. Die das neutral reagirende Harz enthaltende ätherische Lösung wird im Wäggläschen eingetrocknet und gewogen. Nun zersetzt man (im Scheidetrichter oder Auslaugeapparat) die Seifenlösung mit verdünnter Salzsäure, löst den entstandenen flockigen Niederschlag von Fettsäuren und Harz in Aether und wäscht mit Wasser gut aus. Dann verdunstet man den Aether, trocknet bei 100° und wägt Harz + Fettsäuren. Hierauf löst man in 15–20 ccm Alkohol, setzt Kalilauge bis zur alkalischen Reaction hinzu, verdampft auf 5 ccm, nimmt mit Wasser auf und fällt mit Silbersalz.

Fig. 31.



Das Gemenge der Harz- und fettsauren Silbersalze wird bei 100° getrocknet und mit Aether extrahirt, wodurch Harz mit einer Spur Silber in Lösung geht. Nach der Fällung des letzteren mit Salzsäure wird die in ein Trockengläschen filtrirte ätherische Lösung eingetrocknet und gewogen. Die Fettsilbersalze zersetzt man mit Säure, nimmt das freigewordene Fett mit Aether auf, trocknet ein und wägt. Nöthigenfalls bestimmt man noch die Art des Fettes durch die Verseifungszahl.

Verf. fand auf diese Weise in einem Brauerpech:

Neutral reagirendes Harz	11,52 Proc.
Harz	74,86 -
Fettes Oel	13,42 -
	<hr/>
	99,80

¹⁾ Z. anal. Ch. 1890, 573.

B. Untersuchung des Bieres.

Von

Dr. O. Mertens.

Unter „Bier“ versteht man ein gegohrenes und noch in einem gewissen Stadium der Nachgärung befindliches Getränk, das aus Gerstenmalz, Wasser und Hopfen unter Beihülfe von Hefe bereitet ist.

Dasselbe muss klar sein und ist hefen- und bakterientrübes Bier als der Gesundheit nachtheilig zu beanstanden.

Die im Bier enthaltenen Bestandtheile sind Wasser, Alkohol, Kohlensäure, Zucker, Dextrin, Proteinstoffe, Glycerin, Säuren (Milch-, Essig-, Bernsteinsäure) und Salze, welche letzteren sechs den sogenannten Extract bilden. Bei einer ausführlichen Bieruntersuchung hat man ausser der Bestimmung der hier angeführten Bestandtheile noch Rücksicht auf Surrogate und antiseptische Mittel zu nehmen. Ebenso pflegt man den ursprünglichen Extractgehalt der Würze, sowie den Vergährungsgrad zu berechnen und diese sowie das spec. Gew. des Bieres der Analyse beizufügen.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Bieres wird im Grossen und Ganzen nach den von der Versammlung bayerischer Chemiker angenommenen Methoden (s. Vereinbarungen S. 133) ausgeführt.

1. Bestimmung des spec. Gewichts. Zur Bestimmung des spec. Gewichts wird das Bier durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreit, auf die Messtemperatur von 15° C. gebracht und in dieser Flüssigkeit die Bestimmung mittelst der Mohr-Westphal'schen Wage oder des langhalsigen Pyknometers ausgeführt. Eine genaue Bestimmung des spec. Gew. ist deshalb unerlässlich, da alle Resultate in Gewichtsprocenten gegeben werden und zu vielen Bestimmungen die zu untersuchende Menge abgemessen wird.

2. Bestimmung des Alkohols. Derselbe wird durch Destillation bestimmt. 75 ccm durch Schütteln möglichst von Kohlensäure befreites Bier werden so lange der Destillation unterworfen, bis ungefähr $\frac{2}{3}$ übergegangen sind. Als Vorlage dient das langhalsige, mit einer Scala am Halse versehene Pyknometer für 50 ccm, dessen Rauminhalt für jeden Grad der Scala genau kalibriert ist. Reicht das Destillat ungefähr bis in die Mitte dieser Scala, so wird die Destillation unterbrochen, die Temperatur auf 15° C. gebracht und das Volumen der vorhandenen Flüssigkeit direct abgelesen. Durch Wägung des Pyknometers ermittelt man das spec. Gew. des alkoholischen Destillats und reducirt dieses nach nachstehender Tabelle auf Alkoholgewichtsprocente (A).

Stark saures Bier muss vor der Destillation annähernd neutralisirt werden.

Es ist dann $A = \frac{D \cdot d}{g}$, wobei D das Gewicht des Destillates, d den Procentgehalt des Destillates an Alkohol und g die angewandte Menge des Bieres bezeichnet. Schwächere Biere enthalten 2—2,8 Gewichtsprocente Alkohol, stärkere 3—5 Proc.

Alkohol-Tabelle berechnet für 15° C. von Dr. G. Holzner.

Vereinbarungen S. 148.

Spec. Gewicht	Gewichts-Procente						
0·9981	1·01	0·9953	2·57	0·9925	4·19	0·9897	5·95
0·9980	1·06	0·9952	2·62	0·9924	4·25	0·9896	6·02
0·9979	1·12	0·9951	2·68	0·9923	4·31	0·9895	6·09
0·9978	1·17	0·9950	2·74	0·9922	4·37	0·9894	6·16
0·9977	1·22	0·9949	2·80	0·9921	4·44	0·9893	6·22
0·9976	1·28	0·9948	2·85	0·9920	4·50	0·9892	6·29
0·9975	1·33	0·9947	2·91	0·9919	4·56	0·9891	6·36
0·9974	1·38	0·9946	2·97	0·9918	4·62	0·9890	6·43
0·9973	1·44	0·9945	3·03	0·9917	4·68	0·9889	6·50
0·9972	1·49	0·9944	3·08	0·9916	4·75	0·9888	6·56
0·9971	1·54	0·9943	3·14	0·9915	4·81	0·9887	6·63
0·9970	1·60	0·9942	3·20	0·9914	4·87	0·9886	6·70
0·9969	1·65	0·9941	3·26	0·9913	4·93	0·9885	6·77
0·9968	1·71	0·9940	3·31	0·9912	5·00	0·9884	6·84
0·9967	1·77	0·9939	3·37	0·9911	5·06	0·9883	6·90
0·9966	1·82	0·9938	3·43	0·9910	5·12	0·9882	6·97
0·9965	1·88	0·9937	3·49	0·9909	5·18	0·9881	7·04
0·9964	1·94	0·9936	3·54	0·9908	5·25	0·9880	7·11
0·9963	2·00	0·9935	3·60	0·9907	5·31	0·9879	7·17
0·9962	2·05	0·9934	3·66	0·9906	5·37	0·9878	7·24
0·9961	2·11	0·9933	3·72	0·9905	5·44	0·9877	7·31
0·9960	2·17	0·9932	3·77	0·9904	5·50	0·9876	7·38
0·9959	2·22	0·9931	3·83	0·9903	5·56	0·9875	7·45
0·9958	2·28	0·9930	3·89	0·9902	5·62	0·9874	7·52
0·9957	2·34	0·9929	3·95	0·9901	5·69	0·9873	7·58
0·9956	2·40	0·9928	4·01	0·9900	5·75	0·9872	7·65
0·9955	2·45	0·9927	4·07	0·9899	5·82	0·9871	7·72
0·9954	2·51	0·9926	4·13	0·9898	5·89		

3. Bestimmung des Extractes. 75 ccm Bier werden in einem Bechergläschen genau gewogen, auf dem Wasserbade bei 90° nicht überschreitender Temperatur bis ungefähr auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und nach dem Erkalten durch Zusatz von destillirtem Wasser genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. In der sorgfältig gemischten Flüssigkeit wird das spec. Gewicht (wie unter 1 angegeben) bestimmt und

hieraus nach beifolgender Tabelle von Schultze der Extractgehalt in Procenten ermittelt und als Procent-Extract Schultze (E) bezeichnet.

Die Menge des Extracts schwankt bei Lagerbieren zwischen 4—6 Proc., bei den schweren Exportbieren zwischen 6—8 Proc.

Das Verhältniss zwischen Alkohol und Extract soll bei gut gebrauten Bieren etwa wie 1 : 1,75 sein.

Extract-Tabelle nach Dr. Schultze für 15° C.

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g	Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g	Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g	Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g	Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g
1·0001	0·263	1·0041	10·783	1·0081	21·220	1·0121	31·597	1·0161	41·892
1·0002	0·526	1·0042	11·044	1·0082	21·480	1·0122	31·855	1·0162	42·148
1·0003	0·789	1·0043	11·305	1·0083	21·740	1·0123	32·113	1·0163	42·404
1·0004	1·053	1·0044	11·567	1·0084	22·000	1·0124	32·371	1·0164	42·659
1·0005	1·316	1·0045	11·828	1·0085	22·259	1·0125	32·628	1·0165	42·915
1·0006	1·579	1·0046	12·089	1·0086	22·519	1·0126	32·886	1·0166	43·171
1·0007	1·842	1·0047	12·350	1·0087	22·779	1·0127	33·144	1·0167	43·427
1·0008	2·105	1·0048	12·611	1·0088	23·038	1·0128	33·402	1·0168	43·682
1·0009	2·368	1·0049	12·872	1·0089	23·298	1·0129	33·659	1·0169	43·938
1·0010	2·632	1·0050	13·133	1·0090	23·558	1·0130	33·917	1·0170	44·194
1·0011	2·895	1·0051	13·394	1·0091	23·818	1·0131	34·175	1·0171	44·450
1·0012	3·158	1·0052	13·655	1·0092	24·077	1·0132	34·432	1·0172	44·705
1·0013	3·421	1·0053	13·916	1·0093	24·337	1·0133	34·690	1·0173	44·961
1·0014	3·684	1·0054	14·177	1·0094	24·597	1·0134	34·948	1·0174	45·217
1·0015	3·947	1·0055	14·439	1·0095	24·857	1·0135	35·206	1·0175	45·473
1·0016	4·211	1·0056	14·700	1·0096	25·116	1·0136	35·463	1·0176	45·728
1·0017	4·474	1·0057	14·961	1·0097	25·376	1·0137	35·721	1·0177	45·984
1·0018	4·737	1·0058	15·222	1·0098	25·636	1·0138	35·979	1·0178	46·240
1·0019	5·000	1·0059	15·483	1·0099	25·895	1·0139	36·237	1·0179	46·496
1·0020	5·263	1·0060	15·744	1·0100	26·155	1·0140	36·494	1·0180	46·751
1·0021	5·526	1·0061	16·005	1·0101	26·415	1·0141	36·752	1·0181	47·007
1·0022	5·790	1·0062	16·266	1·0102	26·675	1·0142	37·010	1·0182	47·263
1·0023	6·053	1·0063	16·527	1·0103	26·934	1·0143	37·268	1·0183	47·519
1·0024	6·316	1·0064	16·788	1·0104	27·194	1·0144	37·525	1·0184	47·774
1·0025	6·579	1·0065	17·049	1·0105	27·454	1·0145	37·783	1·0185	48·030
1·0026	6·842	1·0066	17·311	1·0106	27·714	1·0146	38·041	1·0186	48·286
1·0027	7·105	1·0067	17·572	1·0107	27·973	1·0147	38·298	1·0187	48·542
1·0028	7·368	1·0068	17·833	1·0108	28·233	1·0148	38·556	1·0188	48·797
1·0029	7·632	1·0069	18·094	1·0109	28·493	1·0149	38·814	1·0189	49·053
1·0030	7·895	1·0070	18·355	1·0110	28·753	1·0150	39·072	1·0190	49·309
1·0031	8·158	1·0071	18·616	1·0111	29·012	1·0151	39·329	1·0191	49·565
1·0032	8·421	1·0072	18·877	1·0112	29·272	1·0152	39·587	1·0192	49·820
1·0033	8·684	1·0073	19·138	1·0113	29·532	1·0153	39·845	1·0193	50·076
1·0034	8·947	1·0074	19·400	1·0114	29·792	1·0154	40·102	1·0194	50·330
1·0035	9·211	1·0075	19·660	1·0115	30·051	1·0155	40·358	1·0195	50·585
1·0036	9·474	1·0076	19·921	1·0116	30·309	1·0156	40·613	1·0196	50·839
1·0037	9·737	1·0077	20·181	1·0117	30·567	1·0157	40·869	1·0197	51·094
1·0038	10·000	1·0078	20·441	1·0118	30·824	1·0158	41·125	1·0198	51·348
1·0039	10·261	1·0079	20·701	1·0119	31·082	1·0159	41·381	1·0199	51·603
1·0040	10·522	1·0080	20·960	1·0120	31·340	1·0160	41·636	1·0200	51·857

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g								
1·0201	52·111	1·0253	65·303	1·0305	78·392	1·0357	91·361	1·0409	104·202
1·0202	52·366	1·0254	65·555	1·0306	78·643	1·0358	91·609	1·0410	104·447
1·0203	52·620	1·0255	65·808	1·0307	78·894	1·0359	91·856	1·0411	104·693
1·0204	52·875	1·0256	66·060	1·0308	79·145	1·0360	92·104	1·0412	104·939
1·0205	53·129	1·0257	66·313	1·0309	79·397	1·0361	92·352	1·0413	105·185
1·0206	53·384	1·0258	66·565	1·0310	79·648	1·0362	92·599	1·0414	105·430
1·0207	53·638	1·0259	66·818	1·0311	79·899	1·0363	92·847	1·0415	105·676
1·0208	53·893	1·0260	67·070	1·0312	80·150	1·0364	93·094	1·0416	105·922
1·0209	54·147	1·0261	67·323	1·0313	80·400	1·0365	93·342	1·0417	106·167
1·0210	54·402	1·0262	67·575	1·0314	80·649	1·0366	93·589	1·0418	106·413
1·0211	54·656	1·0263	67·828	1·0315	80·898	1·0367	93·837	1·0419	106·659
1·0212	54·911	1·0264	68·080	1·0316	81·147	1·0368	94·084	1·0420	106·904
1·0213	55·165	1·0265	68·333	1·0317	81·396	1·0369	94·332	1·0421	107·150
1·0214	55·419	1·0266	68·585	1·0318	81·646	1·0370	94·579	1·0422	107·396
1·0215	55·674	1·0267	68·838	1·0319	81·895	1·0371	94·827	1·0423	107·642
1·0216	55·928	1·0268	69·091	1·0320	82·145	1·0372	95·074	1·0424	107·887
1·0217	56·183	1·0269	69·343	1·0321	82·394	1·0373	95·322	1·0425	108·133
1·0218	56·437	1·0270	69·596	1·0322	82·643	1·0374	95·579	1·0426	108·379
1·0219	56·692	1·0271	69·848	1·0323	82·893	1·0375	95·817	1·0427	108·624
1·0220	56·946	1·0272	70·100	1·0324	83·142	1·0376	96·065	1·0428	108·870
1·0221	57·201	1·0273	70·351	1·0325	83·391	1·0377	96·312	1·0429	109·116
1·0222	57·455	1·0274	70·603	1·0326	83·641	1·0378	96·559	1·0430	109·361
1·0223	57·709	1·0275	70·854	1·0327	83·890	1·0379	96·807	1·0431	109·607
1·0224	57·964	1·0276	71·105	1·0328	84·140	1·0380	97·055	1·0432	109·853
1·0225	58·218	1·0277	71·357	1·0329	84·389	1·0381	97·302	1·0433	110·098
1·0226	58·473	1·0278	71·608	1·0330	84·638	1·0382	97·550	1·0434	110·343
1·0227	58·727	1·0279	71·859	1·0331	84·888	1·0383	97·797	1·0435	110·587
1·0228	58·982	1·0280	72·110	1·0332	85·137	1·0384	98·045	1·0436	110·832
1·0229	59·236	1·0281	72·362	1·0333	85·386	1·0385	98·292	1·0437	111·076
1·0230	59·491	1·0282	72·613	1·0334	85·636	1·0386	98·540	1·0438	111·321
1·0231	59·745	1·0283	72·864	1·0335	85·885	1·0387	98·787	1·0439	111·565
1·0232	60·000	1·0284	73·115	1·0336	86·135	1·0388	99·035	1·0440	111·810
1·0233	60·252	1·0285	73·367	1·0337	86·384	1·0389	99·282	1·0441	112·054
1·0234	60·505	1·0286	73·618	1·0338	86·633	1·0390	99·530	1·0442	112·299
1·0235	60·757	1·0287	73·869	1·0339	86·883	1·0391	99·777	1·0443	112·543
1·0236	61·010	1·0288	74·120	1·0340	87·132	1·0392	100·025	1·0444	112·788
1·0237	61·262	1·0289	74·372	1·0341	87·381	1·0393	100·271	1·0445	113·032
1·0238	61·515	1·0290	74·623	1·0342	87·631	1·0394	100·516	1·0446	113·277
1·0239	61·767	1·0291	74·874	1·0343	87·880	1·0395	100·762	1·0447	113·521
1·0240	62·020	1·0292	75·125	1·0344	88·130	1·0396	101·008	1·0448	113·766
1·0241	62·272	1·0293	75·377	1·0345	88·379	1·0397	101·253	1·0449	114·010
1·0242	62·525	1·0294	75·628	1·0346	88·628	1·0398	101·499	1·0450	114·255
1·0243	62·777	1·0295	75·879	1·0347	88·878	1·0399	101·745	1·0451	114·500
1·0244	63·030	1·0296	76·130	1·0348	89·127	1·0400	101·990	1·0452	114·744
1·0245	63·282	1·0297	76·382	1·0349	89·376	1·0401	102·236	1·0453	114·988
1·0246	63·535	1·0298	76·633	1·0350	89·626	1·0402	102·482	1·0454	115·233
1·0247	63·787	1·0299	76·884	1·0351	89·875	1·0403	102·728	1·0455	115·477
1·0248	64·040	1·0300	77·135	1·0352	90·124	1·0404	102·973	1·0456	115·722
1·0249	64·293	1·0301	77·387	1·0353	90·371	1·0405	103·219	1·0457	115·966
1·0250	64·545	1·0302	77·638	1·0354	90·619	1·0406	103·465	1·0458	116·211
1·0251	64·798	1·0303	77·889	1·0355	90·866	1·0407	103·710	1·0459	116·455
1·0252	65·050	1·0304	78·140	1·0356	91·114	1·0408	103·956	1·0460	116·700

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g								
1·0461	116·944	1·0513	129·588	1·0565	142·106	1·0617	154·514	1·0669	166·817
1·0462	117·189	1·0514	129·831	1·0566	142·345	1·0618	154·752	1·0670	167·053
1·0463	117·434	1·0515	130·073	1·0567	142·585	1·0619	154·989	1·0671	167·289
1·0464	117·678	1·0516	130·314	1·0568	142·824	1·0620	155·227	1·0672	167·525
1·0465	117·922	1·0517	130·555	1·0569	143·063	1·0621	155·464	1·0673	167·761
1·0466	118·167	1·0518	130·796	1·0570	143·302	1·0622	155·702	1·0674	167·997
1·0467	118·411	1·0519	131·037	1·0571	143·542	1·0623	155·939	1·0675	168·232
1·0468	118·656	1·0520	131·278	1·0572	143·781	1·0624	156·177	1·0676	168·468
1·0469	118·900	1·0521	131·519	1·0573	144·020	1·0625	156·414	1·0677	168·704
1·0470	119·145	1·0522	131·760	1·0574	144·260	1·0626	156·652	1·0678	168·940
1·0471	119·389	1·0523	132·001	1·0575	144·499	1·0627	156·889	1·0679	169·176
1·0472	119·634	1·0524	132·242	1·0576	144·738	1·0628	157·127	1·0680	169·412
1·0473	119·878	1·0525	132·483	1·0577	144·977	1·0629	157·365	1·0681	169·648
1·0474	120·122	1·0526	132·724	1·0578	145·216	1·0630	157·602	1·0682	169·883
1·0475	120·365	1·0527	132·965	1·0579	145·455	1·0631	157·840	1·0683	170·119
1·0476	120·607	1·0528	133·206	1·0580	145·695	1·0632	158·077	1·0684	170·353
1·0477	120·850	1·0529	133·447	1·0581	145·934	1·0633	158·315	1·0685	170·588
1·0478	121·093	1·0530	133·687	1·0582	146·173	1·0634	158·552	1·0686	170·823
1·0479	121·336	1·0531	133·928	1·0583	146·412	1·0635	158·790	1·0687	171·058
1·0480	121·578	1·0532	134·169	1·0584	146·652	1·0636	159·027	1·0688	171·292
1·0481	121·821	1·0533	134·410	1·0585	146·891	1·0637	159·265	1·0689	171·527
1·0482	122·064	1·0534	134·651	1·0586	147·130	1·0638	159·502	1·0690	171·762
1·0483	122·306	1·0535	134·892	1·0587	147·369	1·0639	159·740	1·0691	171·997
1·0484	122·549	1·0536	135·133	1·0588	147·609	1·0640	159·977	1·0692	172·231
1·0485	122·792	1·0537	135·374	1·0589	147·848	1·0641	160·213	1·0693	172·466
1·0486	123·035	1·0538	135·615	1·0590	148·087	1·0642	160·449	1·0694	172·701
1·0487	123·277	1·0539	135·856	1·0591	148·326	1·0643	160·685	1·0695	172·936
1·0488	123·520	1·0540	136·097	1·0592	148·566	1·0644	160·921	1·0696	173·170
1·0489	123·763	1·0541	136·338	1·0593	148·805	1·0645	161·157	1·0697	173·405
1·0490	124·005	1·0542	136·579	1·0594	149·044	1·0646	161·393	1·0698	173·640
1·0491	124·248	1·0543	136·820	1·0595	149·283	1·0647	161·629	1·0699	173·875
1·0492	124·491	1·0544	137·061	1·0596	149·522	1·0648	161·864	1·0700	174·109
1·0493	124·734	1·0545	137·302	1·0597	149·762	1·0649	162·100	1·0701	174·344
1·0494	124·976	1·0546	137·543	1·0598	150·001	1·0650	162·336	1·0702	174·579
1·0495	125·219	1·0547	137·784	1·0599	150·239	1·0651	162·572	1·0703	174·813
1·0496	125·462	1·0548	138·025	1·0600	150·476	1·0652	162·808	1·0704	175·048
1·0497	125·704	1·0549	138·266	1·0601	150·714	1·0653	163·044	1·0705	175·283
1·0498	125·947	1·0550	138·507	1·0602	150·951	1·0654	163·280	1·0706	175·518
1·0499	126·190	1·0551	138·748	1·0603	151·189	1·0655	163·515	1·0707	175·752
1·0500	126·433	1·0552	138·989	1·0604	151·426	1·0656	163·751	1·0708	175·987
1·0501	126·675	1·0553	139·230	1·0605	151·664	1·0657	163·987	1·0709	176·222
1·0502	126·918	1·0554	139·471	1·0606	151·901	1·0658	164·223	1·0710	176·457
1·0503	127·161	1·0555	139·712	1·0607	152·139	1·0659	164·459	1·0711	176·691
1·0504	127·403	1·0556	139·953	1·0608	152·376	1·0660	164·695	1·0712	176·926
1·0505	127·646	1·0557	140·192	1·0609	152·614	1·0661	164·931	1·0713	177·161
1·0506	127·889	1·0558	140·432	1·0610	152·851	1·0662	165·166	1·0714	177·396
1·0507	128·132	1·0559	140·671	1·0611	153·089	1·0663	165·402	1·0715	177·630
1·0508	128·374	1·0560	140·910	1·0612	153·327	1·0664	165·638	1·0716	177·865
1·0509	128·617	1·0561	141·149	1·0613	153·564	1·0665	165·874	1·0717	178·100
1·0510	128·860	1·0562	141·388	1·0614	153·802	1·0666	166·110	1·0718	178·335
1·0511	129·103	1·0563	141·628	1·0615	154·039	1·0667	166·346	1·0719	178·569
1·0512	129·345	1·0564	141·867	1·0616	154·277	1·0668	166·581	1·0720	178·804

Spec. Gewicht der Würze	Extract in 1000 g								
1·0721	179·039	1·0741	183·708	1·0761	188·370	1·0781	193·011	1·0801	197·640
1·0722	179·274	1·0742	183·941	1·0762	188·603	1·0782	193·242	1·0802	197·872
1·0723	179·508	1·0743	184·174	1·0763	188·836	1·0783	193·474	1·0803	198·103
1·0724	179·743	1·0744	184·407	1·0764	189·069	1·0784	193·705	1·0804	198·335
1·0725	179·978	1·0745	184·640	1·0765	189·302	1·0785	193·937	1·0805	198·566
1·0726	180·211	1·0746	184·873	1·0766	189·535	1·0786	194·168	1·0806	198·798
1·0727	180·444	1·0747	185·106	1·0767	189·768	1·0787	194·400	1·0807	199·029
1·0728	180·677	1·0748	185·339	1·0768	190·001	1·0788	194·631	1·0808	199·261
1·0729	180·910	1·0749	185·572	1·0769	190·233	1·0789	194·863	1·0809	199·492
1·0730	181·144	1·0750	185·806	1·0770	190·464	1·0790	195·094	1·0810	199·724
1·0731	181·377	1·0751	186·039	1·0771	190·696	1·0791	195·326	1·0811	199·955
1·0732	181·610	1·0752	186·272	1·0772	190·927	1·0792	195·557	1·0812	200·186
1·0733	181·843	1·0753	186·505	1·0773	191·159	1·0793	195·789	1·0813	200·416
1·0734	182·076	1·0754	186·738	1·0774	191·390	1·0794	196·020	1·0814	200·645
1·0735	182·309	1·0755	186·971	1·0775	191·622	1·0795	196·251	1·0815	200·875
1·0736	182·542	1·0756	187·204	1·0776	191·853	1·0796	196·483	1·0816	201·105
1·0737	182·775	1·0757	187·437	1·0777	192·085	1·0797	196·714	1·0817	201·335
1·0738	183·008	1·0758	187·670	1·0778	192·316	1·0798	196·946	1·0818	201·565
1·0739	183·241	1·0759	187·903	1·0779	192·548	1·0799	197·177	1·0819	201·795
1·0740	183·475	1·0760	188·137	1·0780	192·779	1·0800	197·409	1·0820	202·025

4. Bestimmung der Asche. 100 ccm Bier werden in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand bei niedriger Temperatur verkohlt. Die auf einem Pistill fein zerdrückte Asche wird durch dreimaliges Ausziehen mit heissem Wasser von den löslichen Salzen befreit und nach dem Trocknen weiss gebrannt. Hierzu wird die wässrige Lösung der Salze gesetzt und nach dem Eindampfen derselben der Rückstand nochmals schwach gegläht. Der Aschengehalt liegt bei guten Bieren zwischen 0,2—0,3 Proc.; ein höherer Aschengehalt spricht für einen Zusatz von Alkalicarbonaten, der sich ausserdem auch dadurch zu erkennen giebt, dass die Asche auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure stark braust, während die Asche unverfälschten Bieres nur Spuren von Kohlensäure enthält.

5. Bestimmung der Proteinstoffe. 50 ccm Bier werden in einem Kolben bis zur Extractdicke eingedampft und nach Kjeldahl's Methode mit conc. Schwefelsäure erhitzt. Der hierauf gefundene Stickstoff giebt, mit 6,25 multiplicirt, die Menge der im Bier enthaltenen Proteinstoffe an, die sich im Mittel auf 0,8—1,0 Proc. des Extracts beläuft. Ein geringerer Gehalt als 0,65 Proc. lässt auf Verwendung von Malzsurogaten schliessen.

6. Bestimmung der Kohlensäure. 100 ccm Bier werden in einem Glaskolben, der mit einer ammoniakalische Chlorbariumlösung enthaltenen Vorlage luftdicht verbunden ist, längere Zeit bis zum beginnenden

Kochen erhitzt, der sich in der Vorlage abscheidende kohlen saure Baryt schnell abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit 0,2233 erhält man die in 100 ccm enthalten gewesene Kohlensäure, deren Gehalt im Mittel 0,20—0,25 Proc. beträgt.

7. Bestimmung der freien Säure. Ausser der Kohlensäure kommen im normalen Bier noch Milchsäure, höchst geringe Mengen von Essigsäure und Spuren von Bernsteinsäure vor.

Zur Bestimmung derselben werden 100 ccm durch Schütteln oder Erwärmen bis auf 40—50° von Kohlensäure befreites Bier mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, 10 ccm titrirte Schwefelsäure und einige Tropfen Corallinlösung hinzugefügt und hierauf mit Barytwasser titirt. Zieht man von der verwendeten Menge Barytwasser die zur Neutralisation der 10 ccm Schwefelsäure nothwendige ab, so ergibt sich aus dem Mehrverbrauch die im Bier enthaltene freie Säure, die für gewöhnlich als Milchsäure berechnet wird. 1 Th. SO_3 entspricht 2,25 Th. Milchsäure. Normale Biere enthalten im Durchschnitt nicht über 0,27 g Milchsäure pro 100 g Bier; beträgt der Gehalt hiervon weniger als 0,11 Proc., so ist das Bier der Neutralisation dringend verdächtig, die sich auch aus der Quantität und Zusammensetzung der Asche ergeben würde. Soll Essigsäure, die in normalen Bieren nur in sehr geringen Quantitäten (höchstens 0,06 Proc.) vorkommt, z. B. in sauer gewordenem Biere bestimmt werden, so geschieht dies nach der von Landmann angegebenen Methode durch Destillation mit Wasserdämpfen (Z. anal. Ch. 22, 516). Das Destillat wird mit Barytwasser titirt und das Ergebniss auf Essigsäure berechnet. 1 Th. Schwefelsäure (SO_3) entspricht 1,5 Th. Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

8. Bestimmung des Zuckers und Dextrins. 25 ccm durch Erwärmen von Kohlensäure befreites Bier werden nach dem Erkalten in einem Becherglase mit 50 ccm Fehling'scher Lösung vermischt, zum Sieden erhitzt und 4 Minuten darin erhalten. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird auf einem Soxhlet'schen Asbestfilter gesammelt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrome durch Glühen reducirt. 1 Th. wasserfreie Maltose entspricht 1,13 Th. Kupfer. Der Gehalt des Bieres an Zucker schwankt bei leichten Bieren zwischen 0,4—0,8 Proc., bei starken geht er bis auf 1,8 Proc. hinauf.

Da eine directe Methode zur Bestimmung des Dextrins bis jetzt nicht existirt, so wird dasselbe durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker übergeführt.

50 ccm Bier werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mit 20 ccm Salzsäure und 130 ccm Wasser vermischt und 3 Stunden auf kochendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen und Neutralisiren mit Natronlauge füllt man zu 250 ccm auf und bestimmt in 25 ccm

den Gesamtzuckergehalt in der oben beschriebenen Weise. Aus nachstehender, von Allihn angegebener Tabelle berechnet man den Gehalt an Traubenzucker und zieht davon die aus der Maltose entstandene Dextrose ab (19 Gewichtstheile Maltose liefern durch Wasseraufnahme 20 Gewichtstheile Dextrose). Der Rest entspricht dem in Dextrose verwandelten Dextrin, aus dem man durch Multiplikation mit 0,9 den Dextringehalt ermittelt, da 9 Th. Dextrin 10 Th. Traubenzucker entsprechen.

Dextrinreiche dunkle Biere sollen bei länger andauerndem Genusse der Gesundheit nicht zuträglich sein, sondern eine ungünstige Wirkung auf die Magenschleimhaut ausüben und die Absonderung des Magensaftes verhindern. (Ind. Bl. 1884, 105.)

Tabelle zur Ermittlung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

Kupfer	Traubenzucker												
mg	mg												
10	6·1	44	22·9	78	39·8	112	57·0	146	74·4	180	92·1	214	110·0
11	6·6	45	23·4	79	40·3	113	57·5	147	74·9	181	92·6	215	110·6
12	7·1	46	23·9	80	40·8	114	58·0	148	75·5	182	93·1	216	111·1
13	7·6	47	24·4	81	41·3	115	58·6	149	76·0	183	93·7	217	111·6
14	8·1	48	24·9	82	41·8	116	59·1	150	76·5	184	94·2	218	112·1
15	8·6	49	25·4	83	42·3	117	59·6	151	77·0	185	94·7	219	112·7
16	9·0	50	25·9	84	42·8	118	60·1	152	77·5	186	95·2	220	113·2
17	9·5	51	26·4	85	43·4	119	60·6	153	78·1	187	95·7	221	113·7
18	10·0	52	26·9	86	43·9	120	61·1	154	78·6	188	96·3	222	114·3
19	10·5	53	27·4	87	44·4	121	61·6	155	79·1	189	96·8	223	114·8
20	11·0	54	27·9	88	44·9	122	62·1	156	79·6	190	97·3	224	115·3
21	11·5	55	28·4	89	45·4	123	62·6	157	80·1	191	97·8	225	115·9
22	12·0	56	28·8	90	45·9	124	63·1	158	80·7	192	98·4	226	116·4
23	12·5	57	29·3	91	46·4	125	63·7	159	81·2	193	98·9	227	116·9
24	13·0	58	29·8	92	46·9	126	64·2	160	81·7	194	99·4	228	117·4
25	13·5	59	30·3	93	47·4	127	64·7	161	82·2	195	100·0	229	118·0
26	14·0	60	30·8	94	47·9	128	65·2	162	82·7	196	100·5	230	118·5
27	14·5	61	31·3	95	48·4	129	65·7	163	83·3	197	101·0	231	119·0
28	15·0	62	31·8	96	48·9	130	66·2	164	83·8	198	101·5	232	119·6
29	15·5	63	32·2	97	49·4	131	66·7	165	84·3	199	102·0	233	120·1
30	16·0	64	32·8	98	49·9	132	67·2	166	84·8	200	102·6	234	120·7
31	16·5	65	33·3	99	50·4	133	67·7	167	85·3	201	103·1	235	121·2
32	17·0	66	33·8	100	50·9	134	68·2	168	85·9	202	103·7	236	121·7
33	17·5	67	34·3	101	51·4	135	68·8	169	86·4	203	104·2	237	122·3
34	18·0	68	34·8	102	51·9	136	69·3	170	86·9	204	104·7	238	122·8
35	18·5	69	35·3	103	52·4	137	69·8	171	87·4	205	105·3	239	123·4
36	18·9	70	35·8	104	52·9	138	70·3	172	87·9	206	105·8	240	123·9
37	19·4	71	36·3	105	53·5	139	70·8	173	88·5	207	106·3	241	124·4
38	19·9	72	36·8	106	54·0	140	71·3	174	89·0	208	106·8	242	125·0
39	20·4	73	37·3	107	54·5	141	71·8	175	89·5	209	107·4	243	125·5
40	20·9	74	37·8	108	55·0	142	72·3	176	90·0	210	107·9	244	126·0
41	21·4	75	38·3	109	55·5	143	72·9	177	90·5	211	108·4	245	126·6
42	21·9	76	38·8	110	56·0	144	73·4	178	91·1	212	109·0	246	127·1
43	22·4	77	39·3	111	56·5	145	73·9	179	91·6	213	109·5	247	127·6

Kupfer	Trauben-																
mg	mg																
248	128·1	279	145·0	310	162·0	341	179·3	372	196·8	403	214·6	434	232·8				
249	128·7	280	145·5	311	162·6	342	179·8	373	197·4	404	215·2	435	233·4				
250	129·2	281	146·1	312	163·1	343	180·4	374	198·0	405	215·8	436	233·9				
251	129·7	282	146·6	313	163·7	344	180·9	375	198·6	406	216·4	437	234·5				
252	130·3	283	147·2	314	164·2	345	181·5	376	199·1	407	217·0	438	235·1				
253	130·8	284	147·7	315	164·8	346	182·1	377	199·7	408	217·5	439	235·7				
254	131·4	285	148·3	316	165·3	347	182·6	378	200·3	409	218·1	440	236·3				
255	131·9	286	148·8	317	165·9	348	183·2	379	200·8	410	218·7	441	236·9				
256	132·4	287	149·4	318	166·4	349	183·7	380	201·4	411	219·3	442	237·5				
257	133·0	288	149·9	319	167·0	350	184·3	381	202·0	412	219·9	443	238·1				
258	133·5	289	150·5	320	167·5	351	184·9	382	202·5	413	220·4	444	238·7				
259	134·1	290	151·0	321	168·1	352	185·4	383	203·1	414	221·0	445	239·3				
260	134·6	291	151·6	322	168·6	353	186·0	384	203·7	415	221·6	446	239·8				
261	135·1	292	152·1	323	169·2	354	186·6	385	204·3	416	222·2	447	240·4				
262	135·7	293	152·7	324	169·7	355	187·2	386	204·8	417	222·8	448	241·0				
263	136·2	294	153·2	325	170·3	356	187·7	387	205·4	418	223·3	449	241·6				
264	136·8	295	153·8	326	170·9	357	188·3	388	206·0	419	223·9	450	242·2				
265	137·3	296	154·3	327	171·4	358	188·9	389	206·5	420	224·5	451	242·8				
266	137·8	297	154·9	328	172·0	359	189·4	390	207·1	421	225·1	452	243·4				
267	138·4	298	155·4	329	172·5	360	190·0	391	207·7	422	225·7	453	244·0				
268	138·9	299	156·0	330	173·1	361	190·6	392	208·3	423	226·3	454	244·6				
269	139·5	300	156·5	331	173·7	362	191·1	393	208·8	424	226·9	455	245·2				
270	140·0	301	157·1	332	174·2	363	191·7	394	209·4	425	227·5	456	245·7				
271	140·6	302	157·6	333	174·8	364	192·3	395	210·0	426	228·0	457	246·3				
272	141·1	303	158·2	334	175·3	365	192·9	396	210·6	427	228·6	458	246·9				
273	141·7	304	158·7	335	175·9	366	193·4	397	211·2	428	229·2	459	247·5				
274	142·2	305	159·3	336	176·5	367	194·0	398	211·7	429	229·8	460	248·1				
275	142·8	306	159·8	337	177·0	368	194·6	399	212·3	430	230·4	461	248·7				
276	143·3	307	160·4	338	177·6	369	195·1	400	212·9	431	231·0	462	249·3				
277	143·9	308	160·9	339	178·1	370	195·7	401	213·5	432	231·6	463	249·9				
278	144·4	309	161·5	340	178·7	371	196·3	402	214·1	433	232·2						

9. Bestimmung der Phosphorsäure, der Schwefelsäure und des Chlor. Die Bestimmung der Phosphorsäure gewährt einen sicheren Anhaltspunkt, ob zur Bereitung des Bieres nur Gerstenmalz oder auch andere Materialien, wie Kartoffelzucker, Glycerin etc., die keine Phosphorsäure enthalten, genommen worden sind. Es sollte daher bei geringeren Bieren der Gehalt an Phosphorsäure bei 0,2 Proc. Asche mindestens 0,06 Proc. betragen, bei gehaltreicheren dagegen 0,07—0,1 Proc.

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschieht wie folgt:

100 ccm Bier werden in einer geräumigen Platinschale mit Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, eingedampft und bis zum Weisswerden der Asche geglüht. Die so erhaltene Asche wird in Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung die Phosphorsäure durch Fällen mit molybdänsaurem Ammoniak bestimmt, wobei man besonders darauf zu achten hat, dass der gelbe Niederschlag möglichst vollständig auf das

Filter gebracht wird. Handelt es sich darum, den Phosphorsäuregehalt eines Bieres möglichst schnell, wenn auch nur annähernd zu bestimmen, so bedient man sich der Titrimethode mit essigsauerm Uran (1 ccm = 0,005 Phosphorsäure P_2O_5). 100 ccm Bier werden mit 10 ccm essigsauerm Natron versetzt und hierzu allmählich so viel essigsaueres Uran hinzugefügt, bis eine herausgenommene Probe der Mischung mit einem Tropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz eben einen röthlich braunen Ring erzeugt. Bei einer 2. Probe lässt man gleich die ganze vorhin angewandte Menge Uranlösung zufließen, kocht auf, prüft mit Blutlaugensalz und lässt, falls noch keine Reaction sichtbar, so lange Uranlösung (0,1 ccm) hinzuströmen, bis die erste, schwach bräunliche Färbung eintritt. Aus der Zahl der verbrauchten ccm wird der Phosphorsäuregehalt berechnet.

Soll auch der Gehalt an Schwefelsäure ermittelt werden, so löst man die mit Aetzbaryt erhaltene Asche in Salzsäure und bestimmt in dieser zum Sieden erhitzten Lösung die vorhandene Schwefelsäure durch Fällen mit heissem Chlorbarium nach der bekannten Methode.

Das Chlor wird in der unter Zusatz von Soda bereiteten Asche in gewöhnlicher Weise bestimmt.

10. Bestimmung des Glycerins. Die quantitative Bestimmung des Glycerins, das häufig als Verbesserungsmittel sauer und schal schmeckenden Bieren zugesetzt wird, führt man zweckmässig nach der von Clausnitzer angegebenen Methode aus (Z. anal. Ch. 20, 58).

50 ccm Bier werden auf dem Wasserbade in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, nach dem Entweichen der Kohlensäure mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von 10 g gepulvertem Marmor unter häufigem Umrühren vollständig getrocknet. Der Inhalt der Schale wird zu Pulver zerrieben und ein abgewogener Theil ($\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$) in einem Extractionsapparate mit 20 ccm 90 proc. Alkohol 4 bis 6 Stunden extrahirt. Der alkoholische Auszug wird nach dem Erkalten mit 25 ccm Aether versetzt, der entstandene Niederschlag nach einstündigem Stehen durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt und Niederschlag und Filter mit Aether-Alkohol (3 : 2) ausgewaschen. Das fast farblose Filtrat wird auf dem Wasserbade im schief liegenden Kölbchen durch schwaches Erwärmen von Alkohol und Aether befreit und der Rückstand in leicht bedecktem Kölbchen bei 100—110° so lange getrocknet, bis die Gewichtsabnahme nach 2 stündigem Trocknen noch höchstens 2 mg beträgt. Unter Umständen kann noch eine Aschenbestimmung des so erhaltenen Glycerins nothwendig werden. Zu diesem Zweck behandelt man dasselbe mit wenig Wasser, spült die Lösung in ein gewogenes Platinschälchen, verdampft zur Trockne, verascht, wägt den Rückstand und zieht die Menge desselben von dem zuerst erhaltenen unreinen Glycerin ab. Da das Bier von Natur 0,07—0,25 Proc. Glycerin enthält,

so dürfte ein höherer Gehalt als 0,40 Proc. als Verfälschung zu betrachten sein.

Dieser bis jetzt gebräuchlichsten Methode wird von Törring (Z. angew. Ch. 1889, 364) der Vorwurf gemacht, in Folge Verdampfung zu niedrige Resultate zu geben. Derselbe beschreibt (l. c.) ein neues Verfahren, das bessere Resultate liefern soll, da Verluste ausgeschlossen seien. Das Wesentliche des Verfahrens ist: Extraction des mit Gyps eingedampften Bieres mit Alkohol, Entfernung desselben durch Verdampfen und Destillation der wässrigen Glycerinlösung im Vacuum bei 190—210°. Endlich Abscheidung des Glycerins als Benzoësäureäther nach Diez (Z. f. physiol. Ch. 11, 972) mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge, der schliesslich gewogen wird. 0,385 Benzoat entsprechen 0,1 Glycerin.

Das Verhältniss des Alkohols zum Glycerin ist im normalen Bier nach Borgmann (Z. anal. Ch. 22, 534) ein nahezu constantes. Es verhält sich im Mittel wie 100 : 4,803 (Max. 100 : 5,497, Min. 100 : 4,140).

11. Ermittlung des ursprünglichen Extractgehaltes der Würze und des wirklichen Vergährungsgrades. Der Extractgehalt der Stammwürze wird aus dem Extract- und Alkoholgehalt des Bieres nach nachstehender Formel

$$e = \frac{100 (E + 2,0665 A)}{100 + 1,0665 A}$$

(E Extract des Bieres, A Alkohol, e Extractgehalt der Stammwürze) berechnet.

Der Extractgehalt der Stammwürze beträgt bei leichten Bieren 10 bis 13 Proc., bei schwereren 13—18 Proc.

Den Vergährungsgrad des Bieres, d. h. das Verhältniss der wirklichen Attenuation zum Extractgehalt der Würze wird nach der Formel:

$$V = 100 \left(1 - \frac{E}{e} \right)$$

berechnet, wobei 100 den Vergährungsgrad für den Fall bezeichnet, dass der Extract vollkommen vergohren wäre. E bezeichnet den Extractgehalt des Bieres, e den der Stammwürze. Der wirkliche Vergährungsgrad eines Bieres soll mindestens 48 Proc. des ursprünglichen Extractgehaltes betragen.

12. Bestimmung der schwefligsauren Salze. 200 ccm Bier werden nach Zusatz von etwas Phosphorsäure abdestillirt und das Destillat in vorgelegter Jodlösung (5 g J und 7,5 KJ auf 1000 ccm H₂O) aufgefangen. Ist etwa die Hälfte überdestillirt, so wird das von Jod noch gefärbte Destillat mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und heisse Chlorbariumlösung hinzugesetzt. Liefert ein Bier mehr als 10 mg BaSO₄ pro 200 ccm, so ist der Zusatz von Sulfiten unzweifelhaft. Sind dieselben nicht im Biere vorhanden, so entsteht durch Chlorbarium kein Niederschlag, sondern höchstens eine schwache Trübung.

13. Nachweis von Salicylsäure. 100 ccm Bier werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) angesäuert und mit dem annähernd gleichen Volumen eines Gemisches Aether und Petroläther in einem geräumigen Scheidetrichter unter Vermeidung zu starken Schüttelns ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird von der wässrigen getrennt, filtrirt und der Aether bis auf einige ccm abdestillirt.

In den noch heissen Kolben bringt man 3—4 ccm Wasser, schwenkt um, fügt unter Umschütteln einige Tropfen stark verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und filtrirt durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter. Bei Abwesenheit von Salicylsäure ist das Filtratwasser hell mit einem Stich in's Gelbliche, bei Anwesenheit derselben nimmt das Filtrat die bekannte violette Färbung an (Z. anal. Ch. 25, 591).

14. Nachweis von Saccharin. Zum Nachweis desselben im Bier wird nach Allen (Anal. 1888 S. 105) die Probe auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft, falls noch keine saure Reaction vorhanden sein sollte, mit etwas Phosphorsäure versetzt und darauf durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen mehr oder weniger bitter schmeckenden Rückstand, der mit Alkali unter Zusatz von etwas Nitrat geglüht wird. Enthält die Probe Saccharin, so findet sich in der wässrigen Lösung der Schmelze Alkalisulfat, welches in bekannter Weise mit Chlorbarium bestimmt werden kann. Das Gewicht des Bariumsulfates mit 0,785 multiplicirt, ergiebt das Gewicht des vorhanden gewesenen Saccharins. Fällt man das Bier zunächst mit Bleilösung, filtrirt den entstehenden Niederschlag und behandelt das Filtrat in der angegebenen Weise — ohne den Ueberschuss der Bleilösung zu entfernen — so erhält man nach dem Entfernen des Aethers einen viel weniger verunreinigten Rückstand.

Ausser Saccharin sollen im Bier keine schwefelhaltigen organischen Stoffe vorkommen, welche in Aether löslich sind.

15. Nachweis fremder Bitterstoffe. Zum schnellen Nachweis, ob ein Bier Hopfen oder fremden Bitterstoff enthält, kann man sich nach Dietsch folgenden Verfahrens bedienen: Fügt man zu Bier so lange Bleiessig hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so hat die über demselben stehende klare Flüssigkeit keinen bitteren Geschmack mehr, wenn nur Hopfen darin war, während bei allen sonstigen Bitterstoffen die Flüssigkeit bitter bleibt. Bleiessig fällt das Hopfenbitter, die anderen Bitterstoffe nicht.

Kocht man ferner Bier auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein und versetzt es noch heiss mit etwas Kochsalz, so entwickelt sich der Geruch des Hopfens und etwa vorhandener bitterer Pflanzenstoffe sehr deutlich.

Ogleich das Vorkommen fremder giftiger Bitterstoffe im Biere mehr der Phantasie ängstlicher Gemüther als der Wirklichkeit angehört und

meines Wissens in Deutschland noch kein Fall vorgekommen ist, in dem es gelungen wäre, mit Sicherheit fremde Pflanzenstoffe nachzuweisen, so will ich doch der Vollständigkeit halber die Bitterstoffe, die als Surrogate des Hopfens dienen sollen, hier anführen. Als solche werden angesehen: Wermuthkraut (Absynthin), Biberklee (Menyanthin), Enzianwurzel (Gentiopikrin), Quassiaholz (Quassiin), Aloë (Aloin), Herbstzeitlose (Colchicin), Kokkelskörner (Picrotoxin), Krähenaugen (Strychnin, Brucin), Coloquinthen (Colocynthin), Pikrinsäure. Der Nachweis derselben wird nach der von Dragendorff-Wittstein angegebenen Methode ausgeführt.

Um Pikrinsäure im Bier sicher nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, hat sich nach Fleck folgendes Verfahren bewährt: Man verdampft 500 ccm des zu untersuchenden Bieres zur Syrupsconsistenz ein, versetzt mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht denselben thunlichst aus und verdampft das alkoholische Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gefärbt erscheint, das Wasser wird eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält die Pikrinsäure fast rein. Um dieselbe quantitativ zu bestimmen, wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem Chloroform oder Benzol behandelt und der Auszug in einer tarirten Schale verdunstet.

Zum schnellen Nachweis des Pikrotoxins kann man sich des Verfahrens von Palm (Pharm. Ztschr. Russl. 1887, 257) bedienen. 500 ccm Bier werden im Wasserbade zur Trockne verdampft, mit etwas Wasser aufgenommen, angesäuert, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung wird der Rückstand in Wasser gelöst, über Thierkohle filtrirt, mit Bleiessig ausgefällt und dann das Filtrat anhaltend mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem, kali- und ammoniakfreiem Bleihydroxyd geschüttelt. Dann wird filtrirt und der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Ist Pikrotoxin zugegen, so tritt eine schön safrangelbe Farbenreaction ein, die durch Alkalien verschwindet, durch starke Säuren aber wieder hervorgerufen wird.

Weinanalyse.

Von

Dr. Max Barth,

Director der Kais. landwirthschaftlichen Versuchsstation für Elsass-Lothringen in Rufach.

Durch die chemische Untersuchung eines Weines soll in den meisten Fällen festgestellt werden, ob derselbe die normale Zusammensetzung eines nur durch Vergärung von Traubenmost entstandenen Naturweins besitzt oder nicht.

Diese Untersuchung wird sich daher zu erstrecken haben:

1. auf diejenigen Bestandtheile, welche, schon im Most vorhanden, nach der Gärung im Wein verblieben sind;
2. auf solche Bestandtheile, welche durch die Gärung unmittelbar oder mittelbar aus dem Zucker des Mostes entstanden sind;
3. auf Substanzen, welche durch fremde Zusätze in den Wein gelangen;
4. auf Zersetzungsproducte, welche aus normalen oder fremdartigen Weinbestandtheilen durch Krankheit oder fehlerhafte Behandlung des Weines entstehen.

Da als Zusätze seltener Substanzen verwendet werden, welche dem reinen Weine ganz fremd sind, häufiger dagegen solche, welche in grösserer oder geringerer Menge bereits in Naturweinen sich vorfinden, so kann man nur durch quantitative Bestimmung der letzteren Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Weines gewinnen.

Zu den unter 1. genannten Weinbestandtheilen gehören Zucker, ein Theil der nicht flüchtigen (fixen) Säuren, Weinstein, Pectinkörper, Gerbstoff, Farbstoff, Mineral-(Aschen-)bestandtheile.

Unter 2. angeführte Weinbestandtheile sind:

Weingeist, Glycerin, ein anderer Theil der fixen Säuren (Bernsteinsäure), flüchtige Säuren.

Als Zusätze kommen unter Anderem neben Wasser, welches eine quantitative Verminderung der normalen Weinbestandtheile bewirkt, zur Verwendung: Rohrzucker, Stärkezucker, zuckerreiche Stoffe (Honig), Weingeist (direct oder in Form gespriteter Weine), Glycerin, Weinstein, Weinsteinsäure, Citronensäure und andere Pflanzen-

säuren oder Stoffe, welche solche Pflanzensäuren enthalten (Tamarinden, Feigen, Datteln, Johannisbrot, Dörrobst), Gummi, Gerbsäure und gerbstoffhaltige Materialien (z. B. Kino, Katchu), Obstwein, verschiedene Salze, fremde Farbstoffe, Aetherarten und Aromata u. s. w., endlich Salicylsäure, deren man sich zur Erhöhung der Haltbarkeit des Weines an Stelle der schwefligen Säure (des Einbrennens der Fässer mit Schwefelschnitten) bedient.

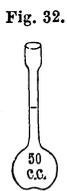
Bei den meisten Weinuntersuchungen bestimmt man ferner das specifische Gewicht, welches einerseits als ein wesentliches Characteristicum des Weines betrachtet wird, andererseits als Anhaltspunkt für die Erkennung der etwaigen Identität zweier vorliegenden Weine dient; die Bestimmung des specifischen Gewichts ist schliesslich auch eine Hülfmanipulation für eine Art der Bestimmung des Weingeistgehalts. — Die nicht flüchtigen Bestandtheile (und zu ihnen im weiteren Sinne rechnet man auch das Glycerin und die Bernsteinsäure) werden endlich in jedem Weine summarisch bestimmt und deren gesammte Gewichtsmenge unter der Bezeichnung „Extract“ zusammengefasst.

Analytische Methoden.

*Die mit einem * eingeleiteten Methoden entsprechen genau den Beschlüssen der im Jahre 1884 im Reichsgesundheitsamte zusammengetretenen Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines. Neben diesen Methoden sind zuweilen andere kurz beschrieben, welche unter gewissen beschränkten Verhältnissen ebenfalls gute Dienste leisten. Bei Untersuchungen für Behörden und zum Zwecke der Abgabe sachverständiger Gutachten im Interesse des Weinhandels sind stets nur die mit * bezeichneten Methoden anzuwenden.

1. Specifisches Gewicht.

* Das specifische Gewicht des Weines bestimmt man, nachdem man denselben auf eine Temperatur von 15° C. gebracht hat, mit Hilfe eines Pyknometers oder einer geprüften Westphal'schen Wage. Als Pyknometer kann man Messkölbchen von 50 ccm Gehalt mit engem Halse und becherförmiger Erweiterung der oberen Oeffnung benutzen. Diese Erweiterung dient zum Aufsetzen eines Stopfens während des Einstellens in ein Gefäss mit Wasser zum Zweck der Normirung der Temperatur auf 15° C. (Fig. 32). Ist der Wein bei 15° C. genau auf die Marke eingestellt und alle über dem Niveau im Halse und Becher haftende Flüssigkeit sorgfältig entfernt, dann kann die Wägung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur erfolgen.



Es ist das spezifische Gewicht $S = \frac{G - P}{n}$, wo G das Gewicht des Pyknometers mit Wein, P das Gewicht des leeren, trockenen Pyknometers, n der Inhalt desselben in Cubikcentimetern ist.

Die Westphal'sche Wage und ihre Handhabung muss hier als bekannt vorausgesetzt werden.

H. Mollenkopf in Stuttgart hat für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Weine gläserne Aräometer construiert, von denen das eine für Flüssigkeiten von 0,9880 bis 1,0000, das andere für solche von 1,0000 bis 1,0120 spezifischem Gewicht benutzbar ist. Diese Aräometer ermöglichen eine auf 4 Decimalen genaue Ablesung des spezifischen Gewichtes, und wenn sie durch Vergleiche mit pyknometrischen Bestimmungen controlirt sind, so geben sie brauchbare Resultate und vereinfachen die Bestimmung ganz ausserordentlich.

Der vom Mechaniker Rumann in Göttingen construirten Vorrichtung, welche, auf demselben Princip wie die Westphal'sche Wage beruhend, sich an jeder feinen chemischen Wage anbringen lässt, sei hier nur Erwähnung gethan.

2. Weingeist.

* a) Bestimmung durch Destillation: 50 ccm Wein werden über dem Drahtnetz und freiem Feuer der Destillation unterworfen und das gekühlte Destillat in einem als Pyknometer dienenden 50 ccm-Kölbchen (wie Fig. 32) aufgefangen; wenn 35—40 ccm Destillat übergegangen sind, wird das letztere bei 15° unter quirlendem Umschwenken auf 50 ccm gebracht und das spezifische Gewicht des Destillats bestimmt, woraus sich der Weingeistgehalt des Weines mit Hülfe der folgenden Tabelle¹⁾ ergibt.

Die Weingeistmengen werden gewöhnlich nach den Zahlen für Gewichtsprocente in der Weise angegeben, dass gesagt wird: in 100 ccm Wein bei 15° C. sind n Gramm Weingeist enthalten.

Um mehrere Weingeistbestimmungen durch Destillation gleichzeitig neben einander vornehmen zu können, leistet der nachstehende, von Dr. B. Landmann²⁾ construirte Apparat treffliche Dienste. Fig. 33 veranschaulicht das Profil des ganzen Apparates, Fig. 34 die Perspective des metallenen Gestelles und Kühlgefässes.

Der Apparat besteht aus einem gemeinschaftlichen Kühlgefäss A von Blech, 54 cm lang, 30 cm hoch und 5 cm tief, mit den Oeffnungen a für das Durchführen der Kühlrohre, g und h für das Ein- und Ableiten des Kühlwassers. Das Kühlgefäss steht auf den 23—24 cm langen, eisernen

¹⁾ Nach Otto Hehner's Alkoholtafeln, Wiesbaden bei C. W. Kreidel 1880.

²⁾ Z. anal. Ch. 22, 394.

Spec. Gewicht bei 15:50	Weingeist										
	Gewicht %	Volum. %									
1:0000	0:00	0:00									
0:9999	0:05	0:07	0:9959	2:33	2:93	0:9919	4:69	5:86	0:9879	7:33	9:13
8	0:11	0:13	8	2:39	3:00	8	4:75	5:94	8	7:40	9:21
7	0:16	0:20	7	2:44	3:07	7	4:81	6:02	7	7:47	9:29
6	0:21	0:26	6	2:50	3:14	6	4:87	6:10	6	7:53	9:37
5	0:26	0:33	5	2:56	3:21	5	4:94	6:17	5	7:60	9:45
4	0:32	0:40	4	2:61	3:28	4	5:00	6:24	4	7:67	9:54
3	0:37	0:46	3	2:67	3:35	3	5:06	6:32	3	7:73	9:62
2	0:42	0:53	2	2:72	3:42	2	5:12	6:40	2	7:80	9:70
1	0:47	0:60	1	2:78	3:49	1	5:19	6:48	1	7:87	9:78
0	0:53	0:66	0	2:83	3:55	0	5:25	6:55	0	7:93	9:86
0:9989	0:58	0:73	0:9949	2:89	3:62	0:9909	5:31	6:63	0:9869	8:00	9:95
8	0:63	0:79	8	2:94	3:69	8	5:37	6:71	8	8:07	10:03
7	0:68	0:86	7	3:00	3:76	7	5:44	6:78	7	8:14	10:12
6	0:74	0:93	6	3:06	3:83	6	5:50	6:86	6	8:21	10:21
5	0:79	0:99	5	3:12	3:90	5	5:56	6:94	5	8:29	10:30
4	0:84	1:06	4	3:18	3:98	4	5:62	7:01	4	8:36	10:38
3	0:89	1:13	3	3:24	4:05	3	5:69	7:09	3	8:43	10:47
2	0:95	1:19	2	3:29	4:12	2	5:75	7:17	2	8:50	10:56
1	1:00	1:26	1	3:35	4:20	1	5:81	7:25	1	8:57	10:65
0	1:06	1:34	0	3:41	4:27	0	5:87	7:32	0	8:64	10:73
0:9979	1:12	1:42	0:9939	3:47	4:34	0:9899	5:94	7:40	0:9859	8:71	10:82
8	1:19	1:49	8	3:53	4:42	8	6:00	7:48	8	8:79	10:91
7	1:25	1:57	7	3:59	4:49	7	6:07	7:57	7	8:86	11:00
6	1:31	1:65	6	3:65	4:56	6	6:14	7:66	6	8:93	11:08
5	1:37	1:73	5	3:71	4:63	5	6:21	7:74	5	9:00	11:17
4	1:44	1:81	4	3:76	4:71	4	6:28	7:83	4	9:07	11:26
3	1:50	1:88	3	3:82	4:78	3	6:36	7:92	3	9:14	11:35
2	1:56	1:96	2	3:88	4:85	2	6:43	8:01	2	9:21	11:44
1	1:62	2:04	1	3:94	4:93	1	6:50	8:10	1	9:29	11:52
0	1:69	2:12	0	4:00	5:00	0	6:57	8:18	0	9:36	11:61
0:9969	1:75	2:20	0:9929	4:06	5:08	0:9889	6:64	8:27	0:9849	9:43	11:70
8	1:81	2:27	8	4:12	5:16	8	6:71	8:36	8	9:50	11:79
7	1:87	2:35	7	4:19	5:24	7	6:78	8:45	7	9:57	11:87
6	1:94	2:43	6	4:25	5:32	6	6:86	8:54	6	9:64	11:96
5	2:00	2:51	5	4:31	5:39	5	6:93	8:63	5	9:71	12:05
4	2:06	2:58	4	4:37	5:47	4	7:00	8:72	4	9:79	12:13
3	2:11	2:64	3	4:44	5:55	3	7:07	8:80	3	9:86	12:22
2	2:17	2:72	2	4:50	5:63	2	7:13	8:88	2	9:93	12:31
1	2:22	2:79	1	4:56	5:71	1	7:20	8:96	1	10:00	12:40
0	2:28	2:86	0	4:62	5:78	0	7:27	9:04	0	10:08	12:49

Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist		Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist		Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist		Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist	
	Gewicht ‰	Volum. ‰									
0·9839	10·15	12·58	0·9819	11·69	14·46	0·9799	13·23	16·33	0·9779	14·91	18·36
8	10·23	12·68	8	11·77	14·56	8	13·31	16·43	8	15·00	18·48
7	10·31	12·77	7	11·85	14·65	7	13·38	16·52	7	15·08	18·58
6	10·38	12·87	6	11·92	14·74	6	13·46	16·61	6	15·17	18·68
5	10·46	12·96	5	12·00	14·84	5	13·54	16·70	5	15·25	18·78
4	10·54	13·05	4	12·08	14·93	4	13·62	16·80	4	15·33	18·88
3	10·62	13·15	3	12·15	15·02	3	13·69	16·89	3	15·42	18·98
2	10·69	13·24	2	12·23	15·12	2	13·77	16·98	2	15·50	19·08
1	10·77	13·34	1	12·31	15·21	1	13·85	17·08	1	15·58	19·18
0	10·85	13·43	0	12·38	15·30	0	13·92	17·17	0	15·67	19·28
0·9829	10·92	13·52	0·9809	12·46	15·40	0·9789	14·00	17·26	0·9769	15·75	19·39
8	11·00	13·62	8	12·54	15·49	8	14·09	17·37	8	15·83	19·49
7	11·08	13·71	7	12·62	15·58	7	14·18	17·48	7	15·92	19·59
6	11·15	13·81	6	12·69	15·68	6	14·27	17·59	6	16·00	19·68
5	11·23	13·90	5	12·77	15·77	5	14·36	17·70	5	16·08	19·78
4	11·31	13·99	4	12·85	15·86	4	14·45	17·81	4	16·15	19·87
3	11·38	14·09	3	12·92	15·96	3	14·55	17·92	3	16·23	19·96
2	11·46	14·18	2	13·00	16·05	2	14·64	18·03	2	16·31	20·06
1	11·54	14·27	1	13·08	16·15	1	14·73	18·14	1	16·38	20·15
0	11·62	14·37	0	13·15	16·24	0	14·82	18·25	0	16·46	20·24

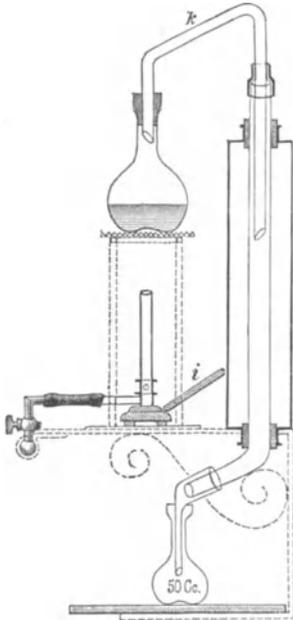
Spec. Gewicht bei 15·5°	Weingeist	
	Gew. ‰	Vol. ‰
0·9755	16·85	20·71
0·9750	17·25	21·19
0·9745	17·67	21·69
0·9740	18·08	22·18
0·9735	18·46	22·64
0·9730	18·85	23·10
0·9725	19·25	23·58
0·9720	19·67	24·08
0·9715	20·08	24·58
0·9710	20·50	25·07

Trägern *b*, an welchen am vorderen Ende das Gasleitungsrohr *f* mit sechs 5 cm langen Hähnen und einer Leuchtflamme angeschraubt ist. Die Träger sind fest verbunden durch die beiden parallelen Stangen *e* und durch das eiserne Gestell *d*, welches 4 cm vom Kühlgefäß angebracht ist, eine Höhe von 20 cm und eine Breite von 7 cm hat.

Zum Tragen der Auffanggefäße dient ein Brett, welches auf die Träger *c* 20 cm von *b* entfernt befestigt wird. Das Schutzbrettchen *i* dient

dazu, die strahlende Wärme der Flammen von den Ausflussmündungen abzuhalten.

Fig. 33.

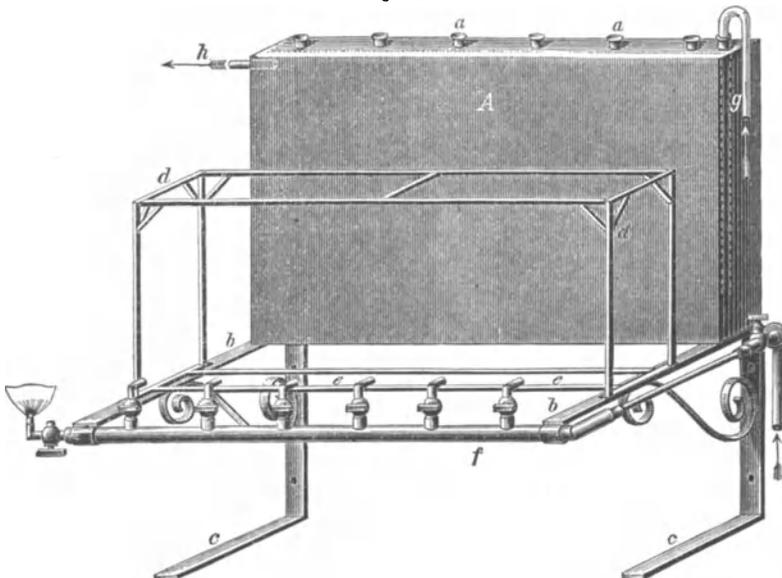


Die Vorlagen sind enghalsige Pyknometerkölbchen von 50 ccm Inhalt wie Fig. 33.

Andere sehr einfach auszuführende Methoden von allerdings geringerer Genauigkeit sind folgende:

b) Bestimmung aus der Differenz der specifischen Gewichte des entgeisteten und des ursprünglichen Weines. Weingeistgehalt und Extractgehalt beeinflussen das specifische Gewicht des Weines in entgegengesetztem Sinne, der Weingeist erniedrigt, die Extractbestandtheile erhöhen dasselbe. Bestimmt man das specifische Gewicht des Weines, nachdem man den Weingeist aus demselben entfernt hat, und zieht hiervon das Gewicht des ursprünglichen Weines ab, so erhält man diejenige Zahl, um welche der Weingeistgehalt das specifische Gewicht des Weines erniedrigt; diese Zahl von 1 abgezogen, giebt das specifische Gewicht eines wässerigen Weingeistes von dem gleichen Alkoholgehalt, wie

Fig. 34.

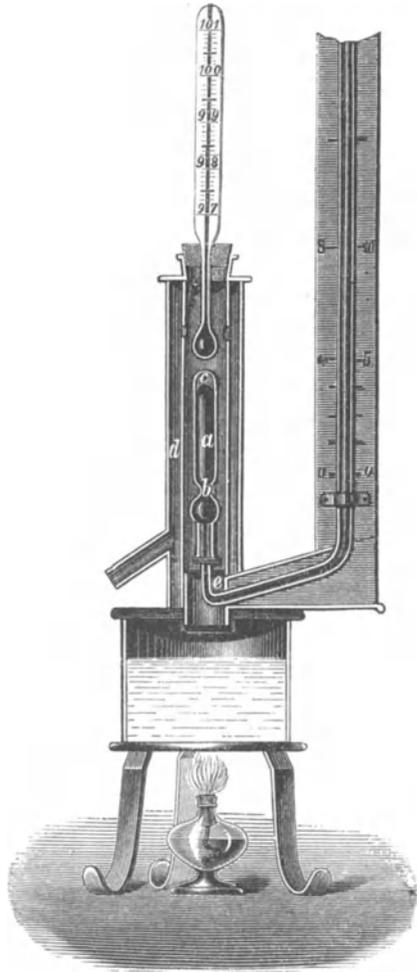


er in dem Wein vorhanden ist; der Alkoholgehalt selbst kann aus dieser Zahl mit Hülfe der Seite 330 enthaltenen Tabelle ermittelt werden.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des entgeisteten Weines dampft man, je nachdem man die Bestimmung mit dem Pyknometer oder der Westphal'schen Wage oder aräometrisch vornehmen will, 50—200 ccm Wein auf dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein, setzt, wenn der Eindampfdruckstand noch warm ist, annähernd die verdampfte Menge Flüssigkeit an Wasser zu, lässt erkalten, füllt bei 15° auf das ursprüngliche Volumen wieder auf und schüttelt gut um. Das specifische Gewicht des entgeisteten bestimmt man wie das des ursprünglichen Weines. Lässt man den concentrirten Wein vor dem Auffüllen erkalten, so scheidet sich in körnigen Krystallen Weinstein aus, der sich in kaltem Wasser nicht mehr oder nur sehr schwer wieder vollständig löst, wodurch natürlich die Bestimmung fehlerhaft wird.

c) Mit Hülfe des Vaporimeters. Eine sehr bequeme und für viele Fälle genügende, daher in der Weinpraxis häufig ausgeführte Bestimmung des Weingeistgehalts geschieht mit Hülfe des Geissler'schen Vaporimeters (Fig. 35); sie beruht auf dem Princip, dass die Spannung eines alkoholhaltigen Wasserdampfes desto grösser ist, je alkoholreicher derselbe ist. Der Wein muss vor der Verwendung von Kohlensäure befreit sein; dies wird am besten erreicht durch Schütteln mit pulverigem gelöschten Kalk, womit er bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, dann filtrirt wird. Das Glasgefäss *a*, in dessen Hals das conische Ende der zweimal umgebogenen Vaporimeterröhre leicht beweglich, aber dicht

Fig. 35.



eingeschliffen ist, wird bis zur Einschnürung *b* mit Quecksilber, dann einige Male bis zum Ueberlaufen mit dem alkalischen Wein gefüllt, mit dem Daumen verschlossen, umgeschwenkt, der Wein mit einer gebogenen Pipette abgesogen und so das Gefäß mit dem betreffenden Wein ausgespült; nach der letzten Füllung wird der Zapfen der Vaporimeterröhre in den Hals des Gefäßes fest eingesteckt und durch Umkehren des Apparats der Wein in die obere Wölbung *c* des Glasgefäßes gebracht; es darf bei *c* kein Luftbläschen zu sehen sein. Nun wird Gefäß und Rohr dem besonders dafür construirten kleinen Wasserbad aufgefugt und über das Glasgefäß der Hohlcylinder *d* mit dem Thermometer aufgesetzt, der durch das Rohr nicht ausgefüllte Theil der Ausschnittsöffnung bei *e* mit Baumwolle verstopft und das Wasser des Bades zum lebhaften Sieden erhitzt.

Die Gewichts- und Volumprocente werden am Ende der Quecksilbersäule abgelesen, wenn dieselbe längere Zeit ihre Höhe constant innehält; die erhaltenen Werthe bedürfen aber, wenn der Siedepunkt des Wassers nicht genau 100° beträgt, einer Correctur, welche für Volumprocente nach folgender Tabelle ausgeführt werden kann:

Abgelesen bei	Vaporimeter-Angabe										
	6	6·5	7	7·5	8	8·5	9	9·5	10	10·5	11
	Wirklicher Weingeistgehalt										
99 °	6·22	6·74	7·26	7·78	8·30	8·82	9·33	9·85	10·37	10·89	11·41
99·1°	6·20	6·72	7·23	7·75	8·27	8·79	9·29	9·81	10·33	10·85	11·36
99·2°	6·18	6·69	7·21	7·72	8·24	8·76	9·25	9·77	10·29	10·81	11·32
99·3°	6·15	6·67	7·18	7·70	8·21	8·72	9·22	9·73	10·25	10·77	11·28
99·4°	6·13	6·64	7·16	7·67	8·18	8·69	9·19	9·70	10·21	10·73	11·24
99·5°	6·11	6·62	7·13	7·64	8·15	8·66	9·16	9·67	10·18	10·69	11·20
99·6°	6·09	6·60	7·10	7·61	8·12	8·62	9·12	9·63	10·14	10·65	11·16
99·7°	6·07	6·57	7·08	7·58	8·09	8·59	9·09	9·59	10·10	10·61	11·12
99·8°	6·04	6·55	7·05	7·55	8·06	8·56	9·06	9·56	10·06	10·57	11·08
99·9°	6·02	6·52	7·03	7·52	8·03	8·53	9·03	9·53	10·03	10·53	11·04
100·0°	6·00	6·50	7·00	7·50	8·00	8·50	9·00	9·50	10·00	10·50	11·00
100·1°	5·98	6·48	6·98	7·48	7·97	8·47	8·97	9·47	9·97	10·47	10·96
100·2°	5·96	6·46	6·96	7·45	7·94	8·44	8·94	9·44	9·93	10·43	10·92
100·3°	5·94	6·44	6·93	7·42	7·91	8·41	8·91	9·40	9·90	10·39	10·88
100·4°	5·92	6·41	6·90	7·39	7·88	8·38	8·88	9·37	9·86	10·35	10·84
100·5°	5·89	6·38	6·87	7·36	7·85	8·34	8·84	9·33	9·82	10·31	10·80
100·6°	5·87	6·36	6·85	7·34	7·83	8·31	8·81	9·30	9·79	10·27	10·76
100·7°	5·85	6·34	6·83	7·31	7·80	8·28	8·78	9·26	9·75	10·23	10·72
100·8°	5·83	6·32	6·80	7·28	7·77	8·25	8·74	9·23	9·71	10·19	10·68
100·9°	5·81	6·29	6·77	7·25	7·74	8·22	8·71	9·19	9·67	10·15	10·64
101 °	5·78	6·26	6·74	7·22	7·70	8·18	8·67	9·15	9·63	10·11	10·59

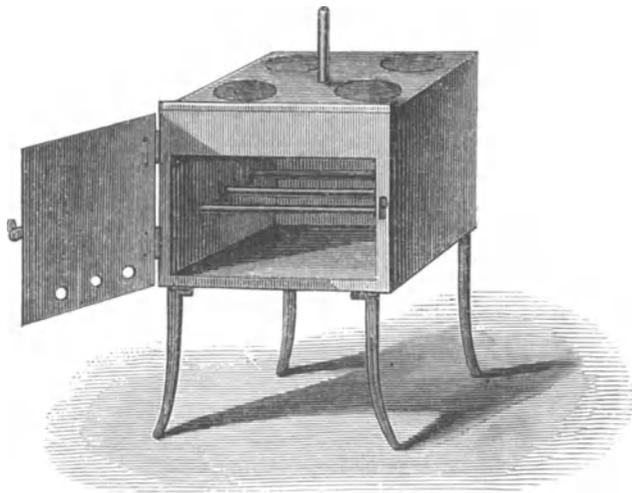
Für die in der Tabelle nicht aufgezeichneten Zwischenwerthe kann man die Correctionsgrößen leicht durch Interpoliren finden.

Für 12 Volumprocente Weingeist beträgt die Differenz zwischen dem abgelesenen und wirklichen Alkoholgehalt 0,04 bzw. 0,05 Proc. pro 0,1° C., für 13 Volumprocente 0,05 Proc., für 14 Volumprocente 0,06 Proc.

3. Extract.

* a) Directe Gewichtsbestimmung des Extractes. 50 ccm Wein (bei zuckerreichen Weinen soviel, dass etwa 1 bis 1½ g Extract

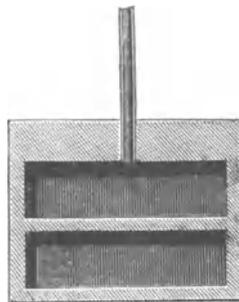
Fig. 36.



schliesslich zur Wägung gelangen) werden in einer flachen Platinschale (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe, 75 ccm Inhalt und ca. 20 g Gewicht) auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, welche in etwa einer Stunde erreicht ist; der Rückstand wird 2½ Stunden im Wassertrockenschrank erhitzt, unter dem Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

Spiessige Krystalle im Extract deuten auf das Vorhandensein von Mannit. Der Wassertrockenschrank ist ein kupferner Kasten mit doppelten Wandungen (Fig. 36 und 37). In dem zwischen den Wandungen vorhandenen Raume befindet sich Wasser, welches in lebhaftem Sieden erhalten wird; durch quergezogene, mit Hartloth gut eingelöthete Röhren, deren Hohlräume mit dem Zwischenraum zwischen den Wandungen communiciren, lassen

Fig. 37.



sich in dem Kasten zwei Etagen für die Aufnahme von Platinschalen herstellen. Die Zwischenräume für das Speisewasser müssen, wenn nicht eine Vorrichtung vorhanden ist, durch welche das Niveau des Wassers constant erhalten wird, so bemessen sein, dass das Wasser darin 4 Stunden lebhaft sieden kann, ohne aufgebraucht zu werden. Nach zweieinhalb-stündigem Trocknen bei der Siedetemperatur des Wassers wird der Extract, im Exsiccator erkaltet, gewogen.

Hager'sche Tabelle zur Berechnung des Extractgehalts aus dem specifischen Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit bei 15°.

Spec. Gewicht	Extract %								
1·0010	0·23	1·0050	1·09	1·0090	1·98	1·0130	2·85	1·0274	6·00
11	0·25	51	1·11	91	2·00	131	2·87	1·0286	6·25
12	0·27	52	1·14	92	2·02	132	2·90	1·0298	6·50
13	0·30	53	1·16	93	2·04	133	2·92	1·0309	6·75
14	0·32	54	1·18	94	2·07	134	2·94	1·0321	7·00
15	0·34	55	1·20	95	2·09	135	2·96	1·0332	7·25
16	0·36	56	1·23	96	2·11	136	2·98	1·0343	7·50
17	0·39	57	1·25	97	2·14	137	3·00	1·0355	7·75
18	0·41	58	1·27	98	2·16	138	3·02	1·0367	8·00
19	0·43	59	1·29	99	2·18	139	3·04	1·0378	8·25
20	0·45	60	1·32	1·0100	2·20	140	3·07	1·0390	8·50
21	0·48	61	1·34	101	2·23	141	3·09	1·0402	8·75
22	0·50	62	1·36	102	2·25	142	3·11	1·0414	9·00
23	0·52	63	1·39	103	2·27	143	3·14	1·0426	9·25
24	0·54	64	1·41	104	2·29	144	3·16	1·0437	9·50
25	0·56	65	1·43	105	2·31	145	3·18	1·0449	9·75
26	0·58	66	1·45	106	2·33	146	3·20	1·0461	10·00
27	0·60	67	1·48	107	2·35	147	3·23	1·0473	10·25
28	0·62	68	1·50	108	2·37	148	3·25	1·0485	10·50
29	0·64	69	1·52	109	2·40	149	3·27	1·0496	10·75
30	0·67	70	1·54	110	2·42	150	3·29	1·0508	11·00
31	0·69	71	1·57	111	2·44	151	3·31	1·0520	11·25
32	0·71	72	1·59	112	2·46	152	3·33	1·0532	11·50
33	0·73	73	1·61	113	2·48	153	3·36	1·0544	11·75
34	0·75	74	1·63	114	2·50	154	3·38	1·0555	12·00
35	0·77	75	1·66	115	2·52	155	3·40	1·0567	12·25
36	0·79	76	1·68	116	2·54	156	3·42	1·0579	12·50
37	0·81	77	1·70	117	2·57	157	3·44	1·0591	12·75
38	0·83	78	1·72	118	2·59	158	3·46	1·0603	13·00
39	0·85	79	1·75	119	2·61	159	3·48	1·0614	13·25
40	0·87	80	1·77	120	2·64	160	3·50	1·0626	13·50
41	0·89	81	1·79	121	2·66	1·0171	3·75	1·0638	13·75
42	0·92	82	1·81	122	2·68	1·0183	4·00	1·0651	14·00
43	0·94	83	1·83	123	2·70	1·0194	4·25	1·0663	14·25
44	0·96	84	1·85	124	2·73	1·0205	4·50	1·0675	14·50
45	0·98	85	1·87	125	2·75	1·0216	4·75	1·0688	14·75
46	1·00	86	1·89	126	2·77	1·0228	5·00	1·0700	15·00
47	1·02	87	1·92	127	2·79	1·0239	5·25		
48	1·04	88	1·94	128	2·81	1·0251	5·50		
49	1·07	89	1·96	129	2·83	1·0263	5·75		

(Das spec. Gewicht verändert sich mit je 1° C. um 0,00024.)

Bei dieser Extract-Bestimmung verflüchtigt sich ein Theil des vorhandenen Glycerins; ein anderer Theil des Extracts geht geringfügige Zersetzungen ein, welche zwar sein äusseres Aussehen etwas beeinflussen, seine Gewichtsmenge aber kaum merklich verringern¹⁾. Da beide Fehlerquellen nur durch ein weit umständlicheres Verfahren zu vermeiden sind²⁾, so hat man sich veranlasst gefühlt, nach der beschriebenen, äusserst bequem ausführbaren Methode eine grosse Anzahl Untersuchungen von Naturweinen vorzunehmen, deren Resultate, unter allgemeine Gesichtspunkte gebracht, der Beurtheilung der Weine bezüglich ihres Extractgehalts zur Basis dienen³⁾.

b) Indirecte Extractbestimmung. Aus dem specifischen Gewicht des entgeisteten Weines kann man nach einer von Hager⁴⁾ entworfenen Tabelle den Extractgehalt des Weines annähernd berechnen; die so erhaltenen Werthe stimmen in vielen Fällen mit den Resultaten der directen Wägung der Extracte überein, in anderen Fällen zeigen sie jedoch mehr oder weniger grosse Abweichungen von den letzteren. Zuckerreiche Weine ergeben meist eine geringere Extractmenge durch Wägung, als nach der Berechnung, bei glycerinreichen Weinen tritt das umgekehrte Verhältniss ein.

Der berechnete Extractgehalt bietet daher ein ganz interessantes Vergleichsobject mit dem durch Wägung gefundenen, bei Beurtheilung des Weines wird aber stets nur der letztere in Betracht gezogen. (Siehe vorstehende Tabelle.)

Für Süssweine, deren Extract zum weitaus grössten Theil aus Zucker besteht, dient zur Ermittlung des Extractgehaltes die nachstehende Balling'sche Tabelle.

Balling'sche Tabelle für Weine mit sehr hohem Zuckergehalt.

Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung.	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung	Spec. Gewicht	Gramm Zucker in 100 g Lösung
1·0404	10	1·0744	18	1·1106	26	1·1490	34	1·1898	42
1·0446	11	1·0788	19	1·1153	27	1·1540	35	1·1951	43
1·0488	12	1·0832	20	1·1200	28	1·1590	36	1·2004	44
1·0530	13	1·0877	21	1·1247	29	1·1641	37	1·2057	45
1·0572	14	1·0922	22	1·1295	30	1·1692	38	1·2111	46
1·0614	15	1·0967	23	1·1343	31	1·1743	39	1·2165	47
1·0657	16	1·1013	24	1·1391	32	1·1794	40		
1·0700	17	1·1059	25	1·1440	33	1·1846	41		

¹⁾ Vergl. hierüber Nessler u. Barth, Extractbestimmung im Wein, in Z. anal. Ch. **21**, 43.

²⁾ a. a. O. **21**, 46.

³⁾ a. a. O. **21**, 192, 198; **22**, 48, 514; **23**, 45, 515; **25**, 360; **27**, 729; **28**, 525.

⁴⁾ a. a. O. **17**, 503.

Zum Vergleich mit dem gefundenen Extractgehalt, welcher auf 100 ccm Wein bezogen ist, hat man den aus dieser Tabelle abgelesenen Gehalt mit dem specifischen Gewicht des entgeisteten Weines zu multipliciren.

4. Gesamt-Mineralbestandtheile (Asche).

* Zur Aschenbestimmung verwendet man am zweckmässigsten den gewogenen Extract aus 50 ccm Wein. Man verbrennt ihn über freier Flamme, die man theilweise auch von oben her in die Platinschale hineinschlagen lässt. Bei Süssweinen muss man ausserordentlich vorsichtig mit dem Erhitzen und Verbrennen des Extractes sein, weil der schmelzende und bei der Zersetzung sich blähende Zucker leicht über den Rand der Schale kriecht. Sehr glycerinreiche Extracte spritzen beim Erhitzen über der freien Flamme und veranlassen dadurch bedeutende Aschenverluste; dem Uebelstand kann man in den meisten Fällen vorbeugen, wenn man die weichen, schmierigen Extracte zunächst längere Zeit auf dem Drahtnetz bei mässiger Flamme oder sehr vorsichtig von der Seite aus erhitzt. Wenn der Extract verkohlt ist, wird die Masse unter vorsichtigem Durcharbeiten mit einem Platinspatel bei dunkler Rothgluth weiss gebrannt. Speciel bei an Kochsalz reichen Aschen gelingt dies nicht ohne Weiteres. Solche Aschen schmelzen leicht und umschliessen Kohletheilchen, die sich ohne übermässiges Glühen nicht entfernen lassen. Man lauge den kohligen Rückstand mit Wasser aus und verglühe die Kohle für sich, gebe nach dem Erkalten die Auslaugeflüssigkeit wieder in die Platinschale, verdampfe sie auf dem Wasserbade und erhitze dann sehr vorsichtig, um das spritzende Knistern des Kochsalzes zu vermeiden. In vielen Fällen genügt es, die Kohle nur anzunässen, die wässerige Flüssigkeit durch Neigen von den Kohlepartikelchen zu entfernen, ohne sie abzugliessen, und nun zu erhitzen und zu glühen.

Die weissgebrannte Asche wird ohne weitere Behandlung nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen, sodann mit Wasser befeuchtet und ihre Reaction geprüft, welche deutlich bis stark alkalisch sein soll. Wenn Weine häufig umgefüllt worden sind, und zwar stets in stark mit Schwefel eingebrannte Fässer, so werden sie durch Oxydation der schwefligen Säure im Wein allmählich stark schwefelsäurehaltig; solche und sehr stark gegypste Weine, bei denen aller Weinstein zersetzt worden ist, und schwefelsaures, z. Th. doppeltschwefelsaures Kali an dessen Stelle getreten ist, liefern neutrale oder nur ausserordentlich schwach alkalische Aschen.

5. Einzelne Mineralbestandtheile.

Die eingehendere Untersuchung der Mineralbestandtheile geschieht nur in seltenen Fällen und kann sich erstrecken auf die Bestimmung der Alkalinität, des Kalis, Natrons, Kalks, der Magnesia, der Phosphor-

säure, des Chlors, der Schwefelsäure. Diese Bestimmungen geschehen mit Ausnahme etwa der Chlorbestimmung nach den gewöhnlichen Methoden der Mineralanalyse; der Kalk muss, der Gegenwart von Phosphorsäure wegen, aus essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt werden.

Für die Phosphorsäurebestimmung muss eine besondere Menge Wein (50 bis 100 ccm) unter Zusatz von etwas Soda (bis zur alkalischen Reaction) und Salpeter eingedampft und verbrannt werden.

* Chlorbestimmung. Zur Chlorbestimmung müssen 50 ccm Wein mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat eingedampft und verascht werden; in der Asche wird das Chlor gewichtsanalytisch oder nach Volhard¹⁾ bestimmt. Demgemäss wird der wässrige Auszug der Asche mit Salpetersäure stark angesäuert, mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung im Ueberschuss versetzt, und der Ueberschuss mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammonium oder -Rhodankalium unter Benutzung von schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Eisenalaun) als Indicator bis zum Eintreten einer bleibenden Röthung durch Eisenrhodanid zurücktitrirt. Die zugesetzte Salpetersäure und alle verwendeten Substanzen müssen völlig frei von Nitriten sein. 1 ccm wirklich verbrauchter $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung (nach Abzug des zurücktitrirten Ueberschusses) entspricht 3,55 mg Chlor.

* Schwefelsäure.

Um Weine darauf zu prüfen, ob und in welchem Grade sie gegypst sind, nimmt man eine annähernde Schwefelsäurebestimmung im ursprünglichen Wein vor.

Man bereitet sich nach Marty eine Chlorbariumlösung von bestimmtem Gehalt, indem man 14 g reines trockenes krystallisirtes Chlorbarium unter Beigabe von 50 ccm Salzsäure zum Liter löst. Verwendet man zur Prüfung 10 ccm Wein, dann entspricht 1 ccm verbrauchter Chlorbariumlösung einem Gehalt von 1 g schwefelsaurem Kali im Liter Wein. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht nun in der Weise, dass man je 10 ccm Wein mit 0,7, 1, 1,5, 2 ccm und, wenn nöthig, mehr Chlorbariumlösung versetzt, kocht, absitzen lässt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorbariumlösung prüft. Der Schwefelsäuregehalt ist grösser, als dem Chlorbariumzusatz einer Probe entspricht, wenn in deren Filtrat auf weiteren Zusatz noch ein Niederschlag resp. eine Trübung entsteht, — kleiner, wenn das Filtrat klar bleibt.

6. Gesamtsäuren des Weines.

* Bestimmung durch Titration. 20 ccm Wein werden mit etwas Lackmustinctur versetzt (Rothweine bedürfen keines Tincturzusatzes, der

¹⁾ Liebig's Ann. 190, 1.

im Uebrigen nur den Zweck hat, das Nahen des Neutralisationspunktes anzuzeigen) und titrirte Alkaliflüssigkeit oder Barytlauge so lange, zuletzt zehntelcubikcentimeterweise zugegeben, bis ein Tropfen auf empfindlichem rothen Lackmuspapier eine deutliche, beim Verlaufen des Tropfens im Papier verbleibende blaue Zone hervorruft. Bei Verwendung von Barytlauge wird das Erkennen der Endreaction durch das Ausscheiden von Barytsalzen erleichtert, welche, sobald keine freie Säure mehr vorhanden, respective die Flüssigkeit auch nur äusserst schwach alkalisch ist, unlöslich werden. — Die durch Titration ermittelte freie Säure wird als Weinsäure berechnet. 1 ccm $\frac{1}{3}$ Normalalkali entspricht 25 mg freier Säure. Der bequemen beliebigen Titerstellung wegen wird meist Natron- oder Kalilauge, oder endlich Ammoniakflüssigkeit zum Titriren verwendet. Stellt man die Lauge so, dass 37,5 ccm derselben 10 ccm Normalschwefelsäure neutralisiren, dann geben bei Verwendung von 20 ccm Wein die verbrauchten ganzen Cubikcentimeter direct den Säuregehalt in Zehntelprocenten an.

7. Flüchtige Säuren.

* Die Bestimmung der flüchtigen Säuren geschieht durch Destillation im Wasserdampfstrom. Durch dieses Verfahren ist es möglich, die Essigsäure, welche erst bei 119° C. siedet, schon bei der Temperatur des siedenden Weines und Wassers vollständig in das Destillat überzuführen, wenn man etwa 4mal soviel Wasser in Dampfform den Wein durchströmen lässt, als man Wein angewandt hat.

Man wendet gewöhnlich 50 ccm Wein und über $\frac{1}{4}$ Liter Wasser an, lässt 200 ccm Destillat übergehen und leitet das Erhitzen des Wasser- und des Weinkolbens derart, dass während der Operation der Wein nur auf etwa $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ seines ursprünglichen Volumens concentrirt worden ist.

Der in Fig. 38 veranschaulichte, von Dr. B. Landmann¹⁾ construirte Apparat leistet für die Destillation zur Bestimmung der flüchtigen Säure vortreffliche Dienste. *A* und *B* sind zwei durch Glasröhren verbundene Kochkolben, von denen *A* circa 500 ccm fasst und mit 300 ccm Wasser beschickt wird. In *B* (Inhalt circa 300 ccm) giebt man 50 ccm Wein, sowie zur Vermeidung des blasigen Aufschäumens eine Messerspitze voll Tanninpulver.

Die Glasrohrverbindung reicht in dem Kolben *B* bis nahe an den Boden und ist nach unten ziemlich stark verengt.

Von *B* führt ein Destillationsrohr, 6 mm weit, über dem Stopfen mit

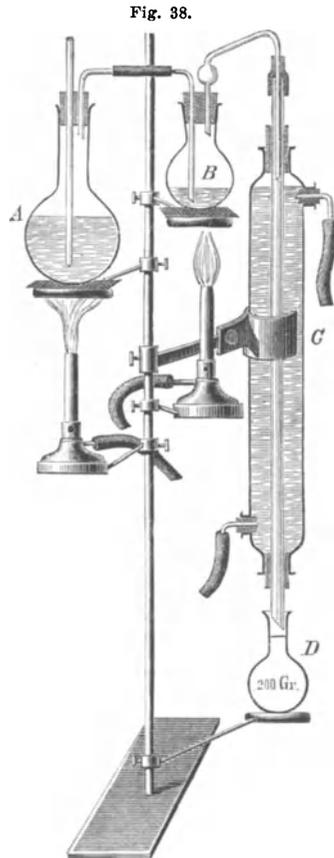
¹⁾ Z. anal. Ch. 22, 516.

einer Kugel versehen und an dem in dem Hals des Kolbens befindlichen Ende schräg abgeschliffen, in den Kühler *C*.

Der Vorlagekolben *D* fasst bis zum Halse 200 ccm. Bei Ausführung der Bestimmung werden die Flüssigkeiten in den Kolben *A* und *B* gleichzeitig zum lebhaften Kochen erhitzt, und sobald dies erreicht ist, wird die Flamme unter *B* kleiner gemacht.

Die Schrägung des Destillationsrohres und die Kugel bezwecken, die möglicherweise bis dorthin mitgerissenen nichtflüchtigen Weintheilchen wieder in den Destillationskolben zurückzuführen.

Die Destillation wird beendet, wenn 200 ccm übergegangen sind, was in längstens $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist. Das Destillat wird nach Zugabe einiger Tropfen Indicator-Tinctur titrirt und der Befund an flüchtiger Säure als Essigsäure $C_2H_4O_2$ berechnet. — Wenn man nun das Resultat der Titration auf Weinsäure berechnet und von der Gesamtsäure des Weines abzieht, so ergibt sich daraus die nicht flüchtige (fixe) Säure des Weines.



8. Weinstein und freie Weinsteinsäure.

*a) Nach Berthelot u. Fleurieu¹⁾ (modificirt von Nessler u. d. Vf.)²⁾.

Von zweimal je 20 ccm Wein wird der einen Probe 0,15 bis 0,2 ccm einer 20 procentigen, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugefügt, beide Proben sodann mit je 100 ccm Alkohol und 100 ccm Aether versetzt, durchgeschüttelt und in verkorkten Kolben an einem nicht über 10° warmen Orte 18 bis 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird filtrirt, der zum grossen Theil an den Wänden des Kolbens haftende krystallinische Niederschlag mit Alkohol-Aether oder 96 procentigem Weingeist abgespült und das Filter

¹⁾ Z. anal. Ch. **3**, 216.

²⁾ a. a. O. **22**, 160.

mit der Spülflüssigkeit ausgewaschen; das Filter wird zu dem im Kolben befindlichen Niederschlag gegeben, die Weinsteinmengen in beiden Kolben werden in etwa 20 ccm Wassers gelöst und mit $\frac{1}{20}$ Normalalkali titirt.

Der Kolben *b*, in welchem der Kalisalzzusatz erfolgte war, enthält den im Wein vorhandenen Weinstein und die freie Weinsäure in Form von Weinstein, der andere Kolben *a* den Weinstein des Weines ohne die freie Weinsäure. Die zur Titration des letzteren verbrauchte Alkalimenge wird als Weinstein, die Differenz zwischen dem Verbrauch für *b* und *a* als Weinsäure berechnet.

1 ccm $\frac{1}{20}$ Normalalkali entspricht 0,047 Proc. Weinstein und 0,0375 Proc. freier Weinsäure im Wein.

* b) Nach Nessler u. dem Verfasser¹⁾.

50 ccm Wein werden zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft, der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen 96procentigem Weingeist und nöthigenfalls mit Hülfe eines Platinspatels sorgfältig Alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter Umschütteln weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zuge setzte Alkoholmenge 100 ccm beträgt. Man lässt verkorkt etwa 4 Stunden an einem kalten Ort stehen, filtrirt dann, spült den Niederschlag ab und wäscht das Filter mit 96grädigem Weingeist aus; das Filter giebt man in den Kolben mit dem zum Theil flockigklebrigen, zum Theil krystallinischen Niederschlag zurück, versetzt mit etwa 30 ccm warmen Wassers, titirt nach dem Erkalten die wässrige Lösung des Alkoholniederschlags und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, da die zähklumpig sich ausscheidenden Pectinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure einschliessen.

Zum Titiren verwende man $\frac{1}{15}$ Normalalkali, von welchem je 1 ccm 0,025 Proc. Weinstein im Wein entspricht.

Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0,5 ccm der 20procentigen angesäuerten Lösung von essigsauerm Kali zugesetzt und dadurch in wässriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun wie der erste Eindampfrückstand unter Verwendung von 96grädigem Weingeist zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 ccm ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt etwa 4 Stunden kalt stehen gelassen, abfiltrirt, ausgewaschen, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst und mit $\frac{1}{15}$ Normalalkali titirt.

1 ccm hierzu verbrauchte Alkaliflüssigkeit entspricht 0,02 Proc. ursprünglich vorhandener freier Weinsäure.

¹⁾ a. a. O. 22, 161.

Man erhält die $\frac{1}{15}$ Normalalkaliflüssigkeit bequem, wenn man 1 Th. der zum Titriren der Gesamtsäure empfohlenen Lauge mit 3 Th. destillirten Wassers verdünnt.

Diese Methode zur Bestimmung der freien Weinsäure hat vor der ersteren den Vorzug, dass sie frei von allen Mängeln einer Differenzbestimmung ist.

Die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten beeinträchtigt den Werth beider Methoden.

* Eine qualitative, leicht bei jedem Wein vorzunehmende Prüfung auf freie Weinsäure ist folgende:

Etwa 40 ccm Wein werden mit einem erheblichen Ueberschuss (3 bis 4 g) staubfein pulverisirten Weinstein mehrere Stunden lang wiederholt geschüttelt, so dass fortwährend Weinstein in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach dieser Zeit wird klar abfiltrirt, zum Filtrat 5 Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten 20 procentigen Lösung von essigsaurem Kali gesetzt und umgeschwenkt. Enthält der Wein irgend in Betracht kommende Mengen freier Weinsäure, so bildet sich innerhalb einiger Stunden (oft schneller, bei Spuren aber erst nach 12 bis 14 Stunden) in der klaren Flüssigkeit eine krystallinische Weinsteinausscheidung. Die Temperatur des Raumes, in welchem die Prüfung vorgenommen wird, darf während des Stehens der Weinsteinlösungen nicht wesentlich wechseln.

Nur wenn diese Prüfung im Vergleich zur Gesamtsäure merkliche Mengen freier Weinsäure erkennen lässt, nimmt man die quantitative Bestimmung derselben nach einer der vorher beschriebenen Methoden vor.

9. Citronensäure¹⁾.

Die Bestimmung der Citronensäure wird, wie die unten folgende der Aepfel- und Bernsteinsäure, nur in besonderen Fällen ausgeführt, wenn entweder eine erschöpfende Untersuchung des betreffenden Weines gewünscht wird, oder durch besondere Indicien die Vermuthung der Verwendung von Citronensäure oder Tamarindenmus zur Weinbereitung nahegelegt wird.

100 ccm Wein werden auf etwa 7 ccm eingedampft; nach dem Erkalten wird mit 80 procentigem Weingeist alles darin Unlösliche abgetrennt, nach einstündigem Stehen filtrirt, der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser auf etwa 20 ccm gebracht, durch Zusatz von etwas dünner Kalkmilch ein Theil der Säure abgestumpft (Rothweinen setzt man etwas ausgelaugte Thierkohle zu) und filtrirt; das Filtrat, welches

¹⁾ Z. anal. Ch. **21**, 62.

noch deutlich sauer sein muss, wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0,5 bis 1 ccm einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsauren Blei unter sehr energischem Umschütteln zugesetzt. Der Bleiniederschlag enthält einen Theil der Aepfelsäure, eine Spur Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure und Citronensäure. Er wird abfiltrirt, sammt dem Filter in einem geschlossenen Kolben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser energisch durchgeschüttelt und dadurch zersetzt; nach längerem Stehen wird die vollkommen farblose und klare Flüssigkeit, welche die oben genannten Säuren bis auf einen Theil der Weinsäure enthält, abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen verjagt, die etwa 15 ccm betragende Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und so die Phosphorsäure abgeschieden, dann filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und durch $\frac{1}{2}$ bis einstündiges Stehen der Rest eventuell vorhandener Weinsäure in Form von weinsaurem Kalk in genügendem Grade entfernt. Man dampft die Flüssigkeit zum Beseitigen der freien Essigsäure bis zur Trockne ein, nimmt mit etwas heissem Wasser auf und concentrirt nochmals, bis der citronensaure Kalk krystallinisch sich abscheidet. Einmal abgeschieden, löst er sich in heissem Wasser nicht mehr; er wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet und gewogen. 570 mg citronensaurer Kalk entsprechen 420 mg Citronensäure. Beim Veraschen auf dem Platinblech zeigt das Salz zuerst einen eigenthümlichen Glanzwechsel, dann ein Aufblähen und gleich darauf starkes Zusammenkriechen (beruhend auf dem Verlust des Krystallwassers); erst dann verkohlt es.

10. Bernsteinsäure (nach Kayser)¹⁾.

200 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedampft, mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und filtrirt; dadurch wird Weinsäure und Phosphorsäure entfernt. In das Filtrat wird Kohlensäure eingeleitet, darauf zum Sieden erhitzt und aus dem neutralen Filtrat die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid als basisch bernsteinsaures Eisenoxyd abgeschieden, letzteres mit 70 procentigem Weingeist gewaschen, getrocknet, gegläht und das restirende Eisenoxyd gewogen. 2 Moleküle gewogenes Eisenoxyd entsprechen 3 Molekülen Bernsteinsäure (320 mg Eisenoxyd entsprechen 354 mg Bernsteinsäure).

11. Aepfelsäure (nach Kayser)¹⁾.

100 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedunstet, mit kohlen-saurem Natron übersättigt, in einem graduirten Schüttelcylinder von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Bariumchloridlösung versetzt, mit Wasser zu 100 ccm

¹⁾ Rep. an. Ch. 1, 210.

aufgefüllt, tüchtig umgeschüttelt und 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Von den Säuren des Weines bleiben nur Aepfelsäure und Essigsäure in Lösung. Die Lösung wird abfiltrirt, ein aliquotes Quantum (10 bis 20 ccm) mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand enthält nur neutrale Chloride und freie Aepfelsäure, die durch Titration bestimmt wird. Bei dem Abdampfen mit Salzsäure und dem Erhitzen zur Trockne zersetzen sich aber nicht unerhebliche Mengen von Aepfelsäure.

12. Salpetersäure.

Salpetersäure ist zwar durchaus kein Bestandtheil eines normalen Naturweines, wohl aber ist sie in bei weitem den meisten Brunnenwässern zu finden, und gerade darum ist der Nachweis von Salpetersäure in einem Wein ein beredtes Zeugniß dafür, dass bei der Herstellung dieses Weines der Wasserbrunnen eine wichtige Rolle gespielt hat. Salpetersäure zersetzt sich allmählich im Wein, sie ist also nicht unbeschränkte Zeit lang nachweisbar im Wein; in jungen Weinen, welche mit salpeterhaltigem Wasser bereitet waren, wird sie aber stets nachweisbar sein und auch in älteren in dem Falle, dass ein an Salpeter sehr reiches Wasser zu ihrer Herstellung verwendet wurde.

Egger¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, dass Salpetersäure in Naturweinen nie vorhanden, in gallisirten Weinen dagegen häufig nachweisbar ist und hat zugleich²⁾ ein sehr bequemes Verfahren für die qualitative Prüfung auf Salpetersäure angegeben.

Danach wird der Wein mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und einige Tropfen des Filtrates nach Zugabe von wenigen Körnchen Diphenylamin in weissem Porzellanschälchen mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen. Wenn irgend erhebliche Mengen von Salpetersäure vorhanden sind, so entsteht eine tiefblaue Färbung in der Flüssigkeit.

Geringere Mengen von Salpetersäure als 10 mg im Liter weist man nach, indem man 100 ccm Wein zum dünnen Syrup eindampft, den Rückstand unter Umrühren mit Alkohol versetzt, so lange als dadurch noch eine Ausscheidung entsteht; darauf filtrirt man und dunstet das Filtrat ein, nimmt mit etwas Wasser auf, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle, bringt sie auf etwa 10 ccm, filtrirt und benutzt das Filtrat wie vorher den entfärbten ursprünglichen Wein.

Alle in Gebrauch kommenden Reagentien müssen selbstverständlich vor der Verwendung sorgfältigst auf Reinheit von Salpetersäure geprüft, und die angewandten Gefässe auf das Peinlichste mit destillirtem Wasser gereinigt sein.

¹⁾ Archiv für Hygiene II, 373.

²⁾ a. a. O.

Man kann sich das Diphenylaminreagens auch in flüssiger Form vorrätig halten, indem man 10 mg Diphenylamin in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. reine Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) löst und die Lösung mit 40 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. 2 ccm dieses Reagens bringt man in ein weisses Schälchen, wartet zunächst ab, ob nicht durch etwaige Verunreinigungen an und für sich schon eine Blaufärbung entsteht und fügt alsdann einen Cubikcentimeter — entweder der ursprünglichen oder des concentrirten — entfärbten Weines zu. Wenn man nicht allzu stark umschüttelt, so erhält man gewöhnlich die Bläuung in Form einer ringförmigen stark gefärbten Zone.

Will man die Salpetersäure quantitativ bestimmen, so bedient man sich dazu der Schulze-Tiemann'schen¹⁾ Methode, nach welcher der concentrirte Wein in einem Kolben, dessen Luft durch Wasserdämpfe (lebhaftes Kochen) völlig verdrängt worden ist, mit concentrirter Eisenchlorürlösung und Salzsäure zusammengebracht wird. Dadurch wird alle Salpetersäure in Stickoxyd übergeführt, das letztere in einem Eudiometer aufgefangen und gemessen.

13. Polarisation.

* Der Nachweis eines Zusatzes von Kartoffelzucker zum Wein geschieht nach Neubauer²⁾ durch Polarisiren desselben.

60 ccm Weisswein werden in einem Maasscylinder mit 3 ccm Bleiessig versetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Zu 31,5 ccm des Filtrats setzt man 1,5 ccm gesättigte Natriumcarbonatlösung, filtrirt nochmals und polarisirt das Filtrat. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10 : 11, die Berücksichtigung finden muss.

60 ccm Rothwein werden mit 6 ccm Bleiessig versetzt, filtrirt und zu 33 ccm des Filtrats 3 ccm der gesättigten Natriumcarbonatlösung gegeben, nochmals filtrirt und polarisirt. Die Verdünnung beträgt hierbei 5 : 6.

Die angegebenen Verhältnisse sind so gewählt, dass das letzte Filtrat hinreicht, um für ein Wild'sches Polaristrobometer die 220 mm lange Röhre, deren Capacität etwa 28 ccm beträgt, zu füllen.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlage muss farblos sein; wenn dies mit den oben bezeichneten Mengen von Bleiessig nicht erreicht wird (wie es bei sehr tief gefärbten Rothweinen südlicher Länder wohl vorkommt), so ist der Zusatz von Bleiessig und dementsprechend auch der spätere Zusatz von Natriumcarbonatlösung, welche zur Ausfällung des überschüssigen Bleies dient, zu vergrössern.

¹⁾ Z. anal. Ch. 9, 401; beschrieben auch im Abschnitte „Wasser“ dieses Werkes.

²⁾ Z. anal. Ch. 15, 188.

Das Abfiltriren des ersten Bleiniederschlages vor der Ausfällung des Bleiüberschusses durch Natriumcarbonat ist durchaus nöthig, weil sonst das Natriumcarbonat auch auf die ausgefällte Bleiverbindung des Farbstoffes einwirken würde, so dass man zuletzt schmutzig gelbbraune oder grüne Flüssigkeiten erhielte, die sich nicht polarisiren lassen.

* An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Thierkohle zum Entfärben verwendet werden.

Auf 25 ccm Wein nimmt man bei Weissweinen etwa 2, bei Rothweinen 3 bis 4 g lockerer feuchter Thierkohle, der man bei neuen, oder sehr trüben Weinen etwas spanische Klärerde (von Moritz Amson in Stuttgart) zusetzt. Das Filtrat wird direct polarisirt, und zwar sind die am meisten hierfür im Gebrauch befindlichen Instrumente der Ventzke-Soleil'sche Apparat, das Wild'sche Polaristrobometer und der Schmidt und Hänsch'sche Halbschatten-Apparat¹⁾; letzterer vereinigt den Vorzug, von der Farbenempfindlichkeit des Auges unabhängig zu machen, mit der Schärfe eines guten Ventzke-Soleil'schen Apparates für ein geübtes farbensicheres Auge. Schmidt und Hänsch'sche und Ventzke-Soleil'sche Grade sind gleich; 1° Wild = $2,9^{\circ}$ Ventzke-Soleil; 1° Ventzke-Soleil = $0,34^{\circ}$ Wild.

Bei süssen Weinen wird während des Entfärbens mit Kohle durch das Absorptionsvermögen der letzteren für optisch-active Substanzen aus ihren Lösungen so viel Zucker absorbirt, dass dadurch das optische Verhalten der Weine erheblich beeinflusst wird. Jenes Absorptionsvermögen nimmt mit der Verminderung des Zuckergehaltes auch relativ so erheblich ab, dass es für ausgegohrene Weine vernachlässigt und Thierkohle zum Entfärben angewandt werden kann.

Süsse Weine bereitet man für die Polarisation stets durch Behandlung mit Bleiessig vor. So lange das Filtrat vom Bleiessigniederschlage klar bleibt, kann man es eventuell auch ohne Zusatz von Natriumcarbonat zum Polarisiren benutzen.

Süssweine, welche auf Kartoffelzuckerzusatz geprüft werden sollen, muss man vorher mit Hefenzusatz unter nöthigenfalls geeigneter Verdünnung vergähren lassen; es wird dies hauptsächlich dann erforderlich sein, wenn das optische Verhalten des unvergohrenen Weines in keinem normalen Verhältniss zu seinem Zuckergehalt steht; auf je 1 Proc. Zucker kommen normalerweise je 1 bis 2° Ventzke-Soleil-Linksrotation.

In gewöhnlichen Weinen ist eine Rechtsrotation von $0,09^{\circ}$ V. S. ($0,3^{\circ}$ Wild) im 200 mm langen Rohre normal; ein Wein mit solcher Drehung bedarf keiner weiteren optischen Prüfung.

Ist die Rechtsrotation stärker als $0,9^{\circ}$ V. S., so kann sie entweder von normalen Weinbestandtheilen herrühren, welche in Weingeist un-

¹⁾ Ueber Polarisationsapparate vergl. S. 232.

löslich und besonders reichlich in Erzeugnissen aus nicht völlig ausgereifen Trauben vorhanden sind (die Rechtsdrehung übersteigt dann gewöhnlich $1,5^{\circ}$ V. S. nicht), oder von Rohrzucker, welcher zur Erhöhung des Extractgehalts dem ausgegohrenen klaren Wein zugesetzt wurde und weder invertirt noch vergohren ist, oder endlich von Vergährungsrückständen des Kartoffelzuckers.

100 ccm solchen Weines werden auf 20 ccm eingedampft; hierbei wirkt die freie Säure des Weines invertirend auf den etwa vorhandenen Rohrzucker, und der ursprünglich rechtsdrehende Wein würde linksdrehend; bei grösseren Quantitäten Rohrzucker (starker Rechtsdrehung) ist zur Inversion das Hinzufügen einiger Tropfen verdünnter Salzsäure erforderlich.

Die eingehende Prüfung auf Kartoffelzuckerbestandtheile, welche nöthig wird, wenn die entgeistete Flüssigkeit, auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht, stärkere Rechtsdrehung als $0,9^{\circ}$ V. S. zeigt, geschieht nach Neubauer¹⁾ (modificirt von d. Verf.)²⁾ in folgender Weise:

105 ccm (resp. 210 ccm für Anwendung des Wild'schen Apparats, dessen Rohre etwa 30 ccm Flüssigkeit zur Füllung bedürfen) Wein werden mit 1 ccm 20 procentiger Lösung von essigsäurem Kali versetzt, zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und unter lebhaftem Umrühren allmählich mit 90 grädigem Weingeist versetzt, so lange noch eine Ausscheidung in Alkohol unlöslicher Bestandtheile beobachtet wird. (Hierbei fällt unter Anderem auch die etwa vorhandene rechtsdrehende Weinsäure aus, welche durch den Kalisalzzusatz in Weinstein übergeführt ist.) Man lässt zwei Stunden stehen, filtrirt dann ab, verdampft vom Filtrat den Weingeist, bringt den Rückstand mit Wasser auf 15 resp. 30 ccm ($\frac{1}{7}$ des ursprünglichen Volumens), entfärbt durch wiederholtes Schütteln mit Thierkohle während einer Viertelstunde (bei Weissweinen auf 15 ccm 1 g, bei Rothweinen 2 g Thierkohle), filtrirt und polarisirt. Dreht die Flüssigkeit $1,5^{\circ}$ V. S. oder stärker rechts, so kann man mit Sicherheit Vorhandensein von Kartoffelzucker annehmen.

14. Zucker.

Die zur Polarisation verwendete Flüssigkeit wird, falls dies nicht schon vor dem Polarisiren geschehen, durch Zusatz von Natriumcarbonat alkalisch gemacht.

Gewöhnlichen mit Thierkohle entfärbten Weinen setzt man das Natriumcarbonat (eine reichliche Messerspitze voll) in Substanz zu und filtrirt, wenn ein starker Niederschlag (von Phosphaten und Kalksalzen mit or-

¹⁾ Z. anal. Ch. **17**, 321.

²⁾ a. a. O. **21**, 56.

ganischer Säure) entstanden ist. Den mit Bleiessig behandelten Süssweinen wird Natriumcarbonat in wässriger Lösung zugegeben, so lange bis kein Niederschlag von Bleisalzen mehr neu entsteht und nach Auffüllung auf ein bestimmtes Volumen (vgl. unter Polarisation) filtrirt. Die Zuckerbestimmung geschieht alsdann nach Soxhlet¹⁾ mit Fehling'scher Lösung, welche als zwei getrennte Flüssigkeiten, eine wässrige Lösung von Kupfersulfat von bestimmtem Gehalt und eine alkalische Seignettesalzlösung, bereitet und aufbewahrt wird. Erst unmittelbar vor der Zuckerbestimmung werden genau gleiche Volumina beider Flüssigkeiten zu der eigentlichen tief dunkelblauen Fehling'schen Lösung vereinigt. Die Kupfervitriollösung enthält 34,639 g reinen lufttrockenen, krystallisirten Kupfervitriol in 500 ccm; die Seignettesalzlösung 173 g krystallisirtes Kalium-Natriumtartrat und 50 g Natriumhydroxyd in 500 ccm.

Für die Vorprobe zur Zuckerbestimmung werden 50 ccm combinirter Fehling'scher Lösung in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt und von dem wie oben angegeben behandelten Weine in Portionen von je 1 ccm solange zugesetzt, bis die Flüssigkeit nach zwei Minuten langem Kochen nicht mehr blau erscheint.

Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Weinflüssigkeit annähernd fest; man verdünnt diese nun so weit, dass sie ca. 1 Proc. Zucker enthält.

Nun wiederholt man den Versuch, indem man unter Berücksichtigung der eventuellen Verdünnung 23 bis 24 ccm Weinflüssigkeit auf einmal zu 50 ccm kochender Fehling'scher Lösung fliessen lässt, zwei Minuten lang kocht, durch ein starkes doppeltes Filter filtrirt, mit Essigsäure ansäuert und mit Ferrocyankalium auf Kupfer prüft. War noch Kupfer in der Lösung, in welchem Falle bei der angegebenen Prüfung eine rothe Färbung oder rothe Trübung entsteht, so nimmt man zu einem neuen Versuch eine grössere Menge Weinflüssigkeit und zwar giebt die Intensität der Kupferreaction für die nun zuzusetzende Quantität einen Anhalt; war das Filtrat kupferfrei, so nimmt man 1 ccm Weinflüssigkeit weniger und fährt mit der Anstellung solcher Versuche so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 ccm verschiedene Mengen Weinflüssigkeit angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen beiden liegende Quantität darf als die zur Zersetzung von 50 ccm Fehling'scher Lösung nothwendige angesehen werden.

Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfersalz und Zucker ist nur dann constant, wenn die Concentration der auf einander einwirkenden Lösungen stets nahezu gleich ist und weder Zucker noch Kupfer im Ueberschuss in der Reactionsflüssigkeit vorhanden ist.

¹⁾ Chem. Cbl. 1878, 218, 236.

Für die nach obiger Vorschrift bereitete Fehling'sche Lösung und zwei Minuten langes Kochen entsprechen

0,500 g Traubenzucker 105,2 ccm Fehling'scher Lösung

0,500 g Invertzucker 101,2 ccm - -

oder

50 ccm Fehling'scher Lösung entsprechen 0,2375 g Traubenzucker

50 ccm - - - 0,2470 g Invertzucker.

Statt dieses Titirverfahrens kann man auch folgendes gewichtsanalytische nach Allihn¹⁾ anwenden: 60 ccm Fehling'scher Lösung werden im Becherglase zum Kochen erhitzt und mit 25 ccm der höchstens 1procentigen Zuckerlösung aufgeköcht. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird durch ein Asbestfilter abfiltrirt, im Wasserstoffstrom bei mässiger Hitze (135° C.) zu metallischem Kupfer reducirt und als solches gewogen.

Nach einer von Allihn zusammengestellten Tabelle berechnet man aus der ermittelten Kupfermenge den Zuckergehalt der Flüssigkeit. Die wichtigsten Werthe dieser Tabelle, nach welchen man Zwischenwerthe durch Interpoliren finden kann, sind folgende:

Enthält die zur Prüfung vorbereitete Flüssigkeit

0,1 Proc., also 25 ccm derselben	25 mg Zucker, so erhält man	48 mg Cu
0,2 - - - -	50 - - - -	98 - -
0,3 - - - -	75 - - - -	147 - -
0,4 - - - -	100 - - - -	195 - -
0,5 - - - -	125 - - - -	242 - -
0,6 - - - -	150 - - - -	288 - -
0,7 - - - -	175 - - - -	333 - -
0,8 - - - -	200 - - - -	378 - -
0,9 - - - -	225 - - - -	421 - -
1,0 - - - -	250 - - - -	463 - -

Bei Weinen, welche durch ihr optisches Verhalten des Gehalts an unverändertem Rohrzucker verdächtig sind (vgl. unter Polarisation), bestimmt man den Zucker im ursprünglichen und in dem mit Salzsäure erhitzten Wein. (200 ccm Wein werden in einem $\frac{1}{4}$ Literkolben mit ca. 10 bis 15 Tropfen Salzsäure von 1,11 spec. Gew. im lebhaft kochenden Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt; die Säure wird durch Aetznatron abgestumpft, der Wein nach dem Abkühlen auf sein ursprüngliches Volumen gebracht und im Uebrigen so vorbereitet wie der ursprüngliche.) Ein rohrzuckerhaltiger Wein wird bei der ersten Bestimmung merklich geringeren Zuckergehalt zeigen, als bei der zweiten (Rohrzucker reducirt nicht oder doch nur in sehr geringem Grade Fehling'sche Lösung).

¹⁾ Z. Zuckerind. 19, 865.

Für gewöhnlich genügt bei den nicht süßen Weinen eine approximative Zuckerbestimmung, welche in folgender Weise ausgeführt wird.

2 ccm Fehling'scher Lösung werden im Reagensglase mit 5 ccm des alkalisch gemachten Weines versetzt und das Probirröhrchen sodann in ein siedendes Wasserbad eingestellt, bis der entstehende Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Ist die überstehende Flüssigkeit gelblich, so enthält der Wein mehr als 0,2 Proc. Zucker, und dieser muss wie oben beschrieben bestimmt werden. Ist die Flüssigkeit dagegen noch blau, so setzt man weitere 5 ccm Wein zu. Tritt nun Entfärbung resp. Gelbfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0,2 und 0,1 Proc., bleibt dagegen auch jetzt noch nach längerem Erhitzen im Wasserbade ein blauer Farbenton in der Lösung bestehen, so ist der Zuckergehalt geringer als 0,1 Proc.

15. Glycerin.

* 100 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf circa 10 ccm eingedampft, der Rückstand wird mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch mit 40 Proc. Kalkhydrat versetzt, dass auf je 2 g Weinextract etwa 1,2 bis 1,5 g Calciumhydroxyd zur Verwendung kommen (bei gewöhnlichen Weinen bis zu 2 Proc. Extract setzt man also 3 bis 4 ccm der 40 procentigen Kalkmilch zu); darauf wird der Rückstand bis fast zur Trockne gebracht. Die nahezu trockne Masse wird mit wenig (circa 5 ccm) 95procentigem Weingeist angefeuchtet, das an den Wänden Haftende mit einem Eisenpatel oder einer Messerklinge sorgfältigst losgearbeitet, mit einem Porzellanpistill zu einem völlig gleichmässigen Brei zerrieben und die Instrumente mit Weingeist rein abgespült, so dass die alkoholische Flüssigkeit in der Schale etwa 50 ccm beträgt. Unter aufmerksamem Umrühren erhitzt man nun den Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zum Aufkochen des Weingeistes, filtrirt heiss ab, und erschöpft den Rückstand durch wiederholtes Behandeln desselben mit kochendem Weingeist in der beschriebenen Weise und Abfiltriren der Waschflüssigkeit. Das Verfahren wird fortgesetzt, bis das Gesamtfiltrat etwa 150 ccm beträgt. Der weingeistige Auszug wird langsam verdunstet bis zur zähflüssigen Consistenz und der Rückstand weiter behandelt, wie auf folgender Seite bei † angegeben.

Um das langwierige und selbst bei grosser Mühe oft unvollkommene Auswaschen zu vermeiden, kann man auch folgendermaassen verfahren.

Man giesst den kochend heissen alkoholischen Auszug des Kalkrückstandes, ohne ihn zu filtriren, am Glasstabe langsam in einen kalibrierten Kolben von 100 ccm mit aufgesetztem Trichter, wobei die Hauptmasse des pulverigen Rückstandes in der Schale zurückbleibt. Dieser Rückstand wird noch drei bis vier Mal mit je 10 bis 12 ccm Weingeist ausgekocht, dadurch das Glycerin völlig in weingeistige Lösung gebracht, die abge-

gossenen Flüssigkeiten werden mit der ersten Menge vereinigt; zuletzt führt man das bei schnellem Verdunsten der alkoholischen Feuchtigkeit in der Schale locker und trocken gewordene Pulver ebenfalls in den $\frac{1}{10}$ -Literkolben über und spült die Schale noch mit etwas Weingeist aus. Der Kolben wird auf diese Weise bis an den Hals mit Flüssigkeit und fester Substanz gefüllt; man lässt auf 15° C. erkalten, füllt mit Weingeist bis zur Marke auf und schüttelt gut um.

Hat man die Mengenverhältnisse von Kalk und Sand genau nach den oben gemachten Angaben gewählt, so beträgt der Raum, welchen diese Zusätze bei einem specifischen Durchschnittsgewicht 2 im Kolben einnehmen, nur 1 ccm; man darf also, ohne einen in Betracht kommenden Fehler zu machen, annehmen, dass der Kolben in 100 ccm alkoholischer Glycerinlösung das Glycerin von 100 ccm Wein enthält. Man filtrirt die Lösung durch ein Faltenfilter von circa 75 mm Radius in einen graduirten Cylinder und erhält so gewöhnlich etwa 90 ccm klares Filtrat; der Rest bleibt in dem Filter und dem Rückstande aufgesogen zurück. Jene 90 ccm alkoholischer Lösung, welche der gleichen Menge ursprünglichen Weines entsprechen, werden auf dem heissen, aber nicht völlig kochenden Wasserbade unter sorgfältiger Vermeidung eines lebhaft sprudelnden Siedens des Alkohols eingedunstet.

† Der Rückstand wird mit etwa 5 ccm Weingeist aufgenommen, in einen graduirten Cylinder von 25 ccm gemessenem Rauminhalt und Glasstopfenverschluss gebracht und so lange mit kleinen Mengen Weingeist nachgespült, bis die Schale glycerinfrei ist und das Volumen der alkoholischen Lösung 10 ccm beträgt. Nun fügt man 15 ccm Aether in etwa drei Partien hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz von Aether gut durch; der Cylinder wird verschlossen so lange stehen gelassen, bis die alkoholätherische Glycerinlösung völlig klar geworden ist. Letztere wird in dasjenige Gefäss abgegossen, in welchem das Glycerin gewogen werden soll; am besten bewährt haben sich nach meiner Erfahrung cylindrische Nöpfchen aus gleichmässigem, nicht allzu dünnem Glas von 50 mm Durchmesser und 40 mm Höhe, bei denen der obere Rand innen 5 mm breit matt abgeschliffen ist. Ist der in 25 ccm Aetheralkohol unlösliche Rückstand im Messcylinder noch dickflüssig, so wird derselbe in 4 bis 6 ccm Alkohol wieder gelöst, nach Zusatz von beziehungsweise 6 bis 9 ccm Aether nochmals durchgeschüttelt und nach kurzer Zeit durch ein kleines Filter filtrirt. Cylinder und Filter werden mit 5 ccm Alkoholäthermischung von gleichem Verhältniss (1 Theil Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Theile Aether) ausgewaschen und die Filtrate mit dem ersten Abguss vereinigt.

Man dunstet den Aether am besten in der Weise ab, dass man auf ein Wasserbad, dessen Inhalt nahe am Kochen sich befindet, ein flaches Gefäss mit etwas Wasser und in dasselbe das Nöpfchen mit der Glycerin-

lösung stellt; das Verluſte bedingende wallende Sieden des sich verflüchtigen Aethers wird auf diese Weise leicht vermieden. Ist der Aether verdunstet und die alkoholische Lösung des Glycerins schon ziemlich concentrirt geworden, so kann man, ohne Verluſte befürchten zu müssen, das Zwischengefäß ausschalten und unmittelbar auf dem Wasserbade weiter erhitzen, bis der Inhalt des Glycerinschälchens dickflüssig geworden ist. Das Abdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur und bewegter Luft (vor dem Fenster) empfiehlt sich an kühlen Tagen wenig, da durch die Verdunstung des Aethers so viel Wärme der Umgebung entzogen wird, dass das Gefäß, auch im Innern, mit Wasser beschlägt, das Glycerin reichlich Wasser anzieht und sich schwerer genügend vollkommen trocknen lässt. Bei oben angegebenen Verfahren genügt nach der Entfernung vom Wasserbade ein 20 Minuten langes Trocknen im Wassertrockenschrank. Man lässt im Exsiccator erkalten, wägt und rechnet die ermittelte Glycerinmenge auf 100 ccm Wein um.

Für Süßweine ist zur Abscheidung der grösseren Menge Zucker folgendes Verfahren empfehlenswerth.

Zu 50 ccm Wein setzt man in geräumigem Kolben etwas Sand und locker pulverigen, gelöschten Kalk und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade; die Zuckerkalkbildung findet hierbei allmählich statt; man fährt mit dem Kalkzusatz so lange fort, bis an Stelle der dunklen Farbe der dünnbreiigen Masse eine hellere braungelbe getreten ist und das Ganze deutlich kaustisch riecht. Darauf giesst man die breiig dickflüssige Masse portionenweise in einen circa 50 ccm Weingeist enthaltenden Messcylinder von 200 ccm Raumgehalt. Der Kolben wird mehrmals mit Weingeist nachgespült und die Spülflüssigkeit mit der übrigen weingeistigen Masse zusammen auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ist die kalkige Abscheidung zum Theil klumpig, so wird sie mit einem kleinen Theil der weingeistigen Lösung in einen Porzellanmörser gebracht und darin zu gleichförmigem Pulver zerrieben, darauf dem Ganzen wieder zugegeben und damit vermischt. Nun filtrirt man von der dem Gesamtvolumen nach bekannten Masse einen aliquoten Theil ab und verwendet diesen zur weiteren Abscheidung des Glycerins. Wenn der Kalkniederschlag sehr beträchtlich war, so muss seinem Volumen für die Ermittelung des Volumens der weingeistigen Flüssigkeit Rechnung getragen werden. Er wird mit Hülfe eines Kolirtuches von dünnem aber dichtem Flanell abgepresst, möglichst vollständig in eine Platinschale gebracht, getrocknet, gewogen, sein Volumen unter Annahme des durchschnittlichen specifischen Gewichts 2,00 berechnet, von dem Volumen der alkoholischen Gesamtmasse in Abzug gebracht und der abfiltrirte aliquote Theil auf die hier nach sich ergebende Flüssigkeitsmenge berechnet.

Das weingeistige Filtrat wird eingedunstet und wie oben bei † angegeben weiter behandelt.

16. Alkoholfällung.

(Prüfung auf Dextrin oder Gummi und eventuelle Bestimmung desselben.)

* Werden in einem Reagensglase 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol vermischt, so entsteht bei reinen Weinen meist nur eine sehr geringe, selten (besonders in aschereichen und in schleimigen, zähen Weinen) eine stärkere Trübung, welche sich in lockeren Flocken absetzt und nach einigen Stunden an den Wänden des Glases einzelne Weinsteinkryställchen erkennen lässt; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird hierbei völlig klar.

Enthält der Wein dagegen einen Zusatz von Gummi arabicum oder Dextrin, so entsteht beim Versetzen mit Alkohol im oben angegebenen Verhältniss ein dicker, klumpig zäher Niederschlag, der zum Theil an Boden und Wänden des Glases adhärirt, zum Theil sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und derselben ein milchig trübes Ansehen giebt.

Tritt bei einem Wein diese Erscheinung ein, so muss die Alkoholfällung näher untersucht und eventuell Gummi oder Dextrin quantitativ bestimmt werden.

100 ccm Wein werden zu diesem Zweck auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren mit 90 procentigem Weingeist, so lange noch ein Niederschlag entsteht, versetzt. Nach zwei Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt; er besteht bei Naturweinen im Wesentlichen aus Weinstein, einigen Aschenbestandtheilen und Pectinkörpern, beträgt nach Abzug des Weinstens 0,2 bis 0,4 Proc. und ist nicht in Zucker überführbar.

Bei Gummi- oder Dextringehalt des Weines ist dieser Alkoholniederschlag erheblich beträchtlicher, und das Dextrin resp. Arabin desselben lässt sich, in wässriger Lösung mit etwas Salzsäure unter Druck auf 108 bis 110° erhitzt, vollständig in Zucker überführen.

Die Alkoholfällung wird zu diesem Zweck mit etwa 30 ccm Wasser aufgenommen, in ein etwa 100 ccm fassendes Fläschchen mit gleichmässig starken Wänden gespült, mit 0,5 ccm Salzsäure (sp. G. 1,1) versetzt, gut verkorkt und zugebunden, und in einem gesättigten Kochsalzbade 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Dann wird die erkaltete Flüssigkeit alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, filtrirt und darin mit Fehling'scher Lösung der gebildete Zucker bestimmt. Die Zuckermenge entspricht dem im Wein enthalten gewesenen Dextrin, resp. dem Arabin des arabischen Gummis.

Gummi arabicum und Dextrin unterscheiden sich durch folgende Eigenschaften von einander.

Gummi arabicum dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach links und zwar 1 Proc. in wässriger Lösung und 200 mm langem Rohr

etwa 1° V. S. links, und das Drehungsvermögen wird durch Behandeln mit Thierkohle nur wenig vermindert; Dextrin dreht in 1 procentiger Lösung etwa 10° V. S. nach rechts, und das Drehungsvermögen, ebenso auch die Fällbarkeit durch Alkohol, (also das Dextrin selbst) wird durch Thierkohle fast vollständig absorbiert.

Durch Bleizucker und Bleiessig ist Gummi arabicum aus seinen Lösungen fällbar, Dextrin nicht. Durch Kochen mit Säure (Citronensäure) im offenen Gefäss, aber auch schon durch langes Stehen in wässriger Lösung bildet sich aus dem Arabin des arabischen Gummis Dextrin.

17. Gerbstoff.

Eine annähernde, colorimetrische Bestimmung des Gerbstoffs gründet sich auf das Verhalten desselben zu Eisenoxydlösungen.

Für die Bildung des schwarzen Niederschlages von gerbsaurem Eisenoxyd ist es nöthig, dass die Fruchtsäure des Weines vollständig gebunden sei, und auch freie Essigsäure in nicht zu grosser, in allen zu vergleichenden Proben gleicher Menge vorhanden sei.

10 ccm Wein werden, durch Schütteln von der Kohlensäure befreit, im Reagensglase mit so viel titrirter Alkaliflüssigkeit versetzt, dass der Gehalt an freier Säure dadurch auf 5‰ kommt (die hierzu erforderliche Menge ist aus der titrimetrischen Säurebestimmung des Weines leicht zu berechnen); nun wird dem Wein 1 ccm einer 40 procentigen Lösung von essigsaurem Natron und tropfenweise unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses 10 procentige Eisenchloridlösung zugegeben (je ein Tropfen genügt für 0,05 Proc. Gerbstoff), umgeschüttelt und die Intensität der Schwärzung bei durchfallendem Licht, oder nach etwa 18 bis 24 Stunden auch das Volumen des abgesetzten locker flockigen Niederschlages gemessen.

Es sind vergleichende Versuche¹⁾ angestellt worden in Reagensgläschen (Fig. 39), welche oben 16 mm weit, nach unten schlank cylindrisch auf ca. 8 mm lichte Weite so ausgezogen sind, dass der enge Raum zwischen 4 und 5 ccm beträgt; die Gläschen sind in ihrem engen Raum in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt, ferner bei 10, 11, 20, 22 ccm mit Marken versehen.

Wenn in diesen Reagensröhrchen 10 ccm eines gerbstoffhaltigen Weines von 0,5 Proc. Säure mit 1 ccm Natriumacetat- und etwas Eisenchloridlösung versetzt werden, und der entstandene Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd tiefschwarz und frei von Verunreinigungen sich absetzt, dann entspricht je 1 ccm Niederschlag einem Gehalt von 0,033 Proc. Gerbstoff.

Fig. 39.



¹⁾ Z. anal. Ch. 23, 320.

Wartet man (bei Weissweinen) das Absetzen des Niederschlages nicht ab, sondern sucht aus der Intensität der Schwärzung die Gerbstoffmenge zu beurtheilen, so kann als Anhalt dienen, dass
 bei 0,1 Proc. Gerbstoff Verdünnen der Flüssigkeit mit destillirtem Wasser von 11 auf 22 ccm und Umschwenken erforderlich ist, damit wie bei 0,05 Proc. die engen Stellen des Gläschens soeben durchscheinend werden, während die weiten ganz undurchsichtig bleiben;
 bei 0,02 Proc. die engen deutlich durchsichtig, die weiten soeben schwach durchscheinend,
 bei 0,01 Proc. enge und weite Stellen durchsichtig sind und die Flüssigkeit von dunkel blaugrauer Farbe,
 bei 0,005 Proc. die Flüssigkeit licht blaugrau,
 bei 0,002 Proc. die Flüssigkeit noch deutlich grünlich gelb,
 bei 0,001 Proc. die Flüssigkeit sehr schwach grünlich gelb ist.

18. Salicylsäure.

* 100 ccm Wein werden mit Amylalkohol oder Chloroform in einem Kölbchen einige Minuten gut durchgeschüttelt, dann der sich oben absetzende Amylalkohol in ein Reagensglas gegossen, mit der gleichen Menge Weingeist versetzt und einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zugegeben.

Statt des Ausschüttelns mit Amylalkohol oder Chloroform kann man sich auch folgenden Verfahrens zum Isoliren der Salicylsäure von den die Reaction störenden Weinbestandtheilen bedienen: Wein wird mit Leimlösung zur Entfernung der Gerbsäure behandelt, dann wird die gesammte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgedunstet, dieser Rückstand mit ein Paar Tropfen Wasser aufgenommen und dann mit ein Paar Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt.

Bei Gegenwart von Salicylsäure entsteht nach dem Eisensalzzusatz eine tiefviolette Färbung.

19. Schwefelige Säure.

* 100 ccm Wein werden im Kohlensäurestrome nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt. Zur Aufnahme des Destillats werden 5 ccm Normaljodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestillirt ist, wird das Destillat, welches noch Ueberschuss von freiem Jod enthalten muss, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Bariumchlorid versetzt. Die hierdurch gefällte Schwefelsäure, welche durch Filtriren, Glühen und Wägen des Barytniederschlags bestimmt wird, entspricht der Gesamtmenge der durch Jodwirkung oxydirten schwefeligen Säure.

20. Farbstoff.

a) Weisswein-Farbstoff.

Der normale Farbstoff eines Weissweines ist durch Eiweiss fällbar. Um als Reagens verwendet werden zu können, wird Hühnereiweiss durch ein Leinentuch gepresst und mit etwas Wasser verdünnt.

Giebt ein gelber oder brauner Wein mit Eiweiss keine oder nur eine sehr geringfügige Trübung und steht das Filtrat dem ursprünglichen Wein an Intensität der Färbung nur wenig oder nicht nach, so liegt Grund zu der Annahme vor, dass der Wein mit Caramel gefärbt sei.

In sehr bestimmter Weise wird der Nachweis von Caramel nach Amthor¹⁾ dadurch geführt, dass man 10 ccm Wein mit 30 bis 50 ccm Paraldehyd (je nach der Intensität der Färbung) versetzt und nun Weingeist so lange zufügt, bis sich die Flüssigkeiten mischen (15 bis 20 ccm Weingeist). War Caramel vorhanden, so hat sich nach 24 Stunden ein bräunlich gelber bis dunkelbrauner Niederschlag abgesetzt, während die entsprechende Fällung bei Weinen ohne Caramelzusatz weiss ist.

b) Rothwein-Farbstoff.

a) Prüfung auf Fuchsin.

10 ccm Wein werden mit etwa 3 ccm Bleiessig versetzt, mit 2 bis 3 ccm Amylalkohol kräftig durchgeschüttelt und stehen gelassen, bis der Amylalkohol sich auf der Flüssigkeit klar abgesetzt hat. Bei fuchsinfreien Weinen bleibt der Amylalkohol farblos, aus fuchsinhaltigen nimmt er den Anilinfarbstoff auf; auch Orseille, deren Verwendung zum Weinfärben noch seltener vorkommt, als die von Fuchsin, würde bei dieser Behandlung des Weines eine rothgefärbte Amylalkoholschicht geben. Versetzt man den Amylalkohol mit etwas Salzsäure, so bleibt Orseillefärbung unverändert, Fuchsinfärbung verschwindet; fügt man demselben Ammoniak zu, so verschwindet Fuchsinfärbung ebenfalls, Orseillefärbung wird in violett verwandelt.

* Eine andere Methode der Prüfung auf Fuchsin ist die folgende:

100 ccm Wein werden mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, im verschliessbaren Cylinder mit Aether kräftig durchgeschüttelt, der Aether abgehoben, und, während man ihn in einer Porzellanschale verdunsten lässt, ein Faden rein weisser Stickwolle eingehängt. Wenn der Aether vollständig verdunstet ist, wird bei Vorhandensein von Fuchsin die Wolle deutlich roth (bei Vorhandensein von Orseille violett) gefärbt.

¹⁾ Z. anal. Ch. **24**, 30.

β) Prüfung auf andere Theerfarbstoffe.

Ein Stück weisser Wollstoff wird durch anhaltendes Kochen in Rothwein sowohl ohne, als auch mit Zusatz einer Beize (von Alaun oder essigsaurer Thonerde) gefärbt und mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft. Theerfarbstoffe bleiben auch nach dem Waschen auf der thierischen Faser fixirt und färben diese intensiv. Durch Extrahiren solcher Zeugstreifen nach dem Trocknen mit Amylalkohol, Aether oder Chloroform und Eindunsten dieser Extracte mit wenig Wasser oder Weingeist kann man wässrige oder alkoholische Lösungen der Farbstoffe erhalten, welche nach Seite 129 weiter zu prüfen sind.

γ) Prüfung auf Malven-, Heidelbeer-, Liguster- und andere Farbstoffe.

Der Nachweis fremder vegetabilischer Farbstoffe ist ausserordentlich unsicher, mit voller Bestimmtheit zu führen meist unmöglich.

Die oben genannten Farbstoffe und der Rothweinfarbstoff verhalten sich in reinen Lösungen fast ganz gleich zu verschiedenen Reagentien; ein scheinbarer Unterschied zwischen dem Verhalten reiner Rothweine und mit Malven etc. gefärbter Weissweine beruht nur auf dem Einfluss, den der grössere Gerbstoffgehalt und Gehalt an sonstigen Kämme- und Trester-Extractivstoffen der ersteren auf die Farbenreactionen ausübt.

Mancher Rothwein, besonders solcher von Trollinger und Portugieser Trauben, wenn er ohne Kämme vergohren hat und auch von den Trestern ziemlich früh abgekeltert ist, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, wie ein mit Malven gefärbter Weisswein, und dem letzteren kann man das Verhalten reinen Rothweins verschaffen, wenn man ihm etwas braune Lösung von organischen Humuskörpern (Torfextract) zufügt.

Die gebräuchlichste Reaction auf Malvenfarbstoffe besteht darin, dass man eine Probe Wein mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und Alaun versetzt. Reine Rothweine (mit Ausnahme der sogenannten Beerweine) geben dabei eine röthlich braune Missfarbe, Beerweine und mit Malven aufgefärbte nicht sehr gerbstoffreiche Rothweine sowie mit Malven gefärbte Weissweine zeigen bei dieser Behandlung eine schön violette, letztere zuweilen eine kornblumenblaue Färbung der Flüssigkeit. Irgend welcher sichere Schluss auf künstliche Färbung rother Weine lässt sich aus dieser Reaction nur in den seltensten Fällen (bei Eintreten der kornblumenblauen Färbung) ziehen. Auf ebenso schwachen oder noch schwächeren Füssen steht die Prüfung mit gefällttem kohlen-sauren Kalk oder Magnesit. Reiner Rothwein soll damit schmutzig braun-violett, künstlich gefärbter blaugrün werden.

Beurtheilung der Weine.

Um aus den analytischen Zahlenbelegen erkennen zu können, ob die ermittelte Zusammensetzung eines Weines derjenigen eines Naturweines entspricht, ist eine genaue Kenntniss der Schwankungen erforderlich, welchen der Gehalt an wesentlichen Bestandtheilen bei Naturweinen unterliegt, ferner Kenntniss davon, welche Stoffe überhaupt dem Weine eigen, welche ihm fremd sind. In Bezug auf manche Weinbestandtheile kann es sich dabei nur darum handeln, festzustellen, ob ein vorliegender Wein die untersten Grenzen desjenigen Gehalts daran, welcher bei reinen Naturweinen beobachtet worden ist, noch erreicht oder nicht. Innerhalb je weiterer Grenzen der Gehalt an solchen Bestandtheilen bei Naturweinen selbst schwankt, desto weiterer Spielraum ist der Verwendung von Wasser und Zusätzen gegeben. Im Allgemeinen kann man über den gegenwärtigen Stand der Weinanalyse sagen, dass Zusätze von im Most an und für sich schon enthaltenen Bestandtheilen, soweit sie weniger auf eine Vermehrung der Quantität, als vielmehr auf eine Erhöhung der Qualität des Weines abzielen, in den meisten Fällen den Wein in seiner Zusammensetzung noch als Naturwein erscheinen lassen, dass dagegen Manipulationen, welche in erster Linie Vermehrung der Quantität, oft auf Kosten der Qualität bezwecken, als Fälschungen erkannt werden.

Als Grundlage für die Beurtheilung von Weinen dient ein grosses, in den letzten Jahren durch die Untersuchungen im Interesse der Weinstatistik ausserordentlich bereichertes Analysenmaterial von reinen Naturweinen, dessen Befunde über die Zusammensetzung von Naturweinen folgende allgemeine Schlüsse ziehen lassen:

Je mehr Säure ein Most enthält, desto weniger Zucker hat derselbe, so dass sehr säurereiche Naturweine ganz allgemein arm an Weingeist sind. Hoher Weingeistgehalt (9 Gewichtsprocente und mehr) bei gleichzeitig hohem Gehalt an Säure (9‰ und darüber) lässt daher bei sonst normaler Zusammensetzung des Weines mit grosser Wahrscheinlichkeit, jedoch nicht mit absoluter Sicherheit, auf Zuckerezusatz zum Most schliessen.

* Die Gesamtmenge des Extracts der Naturweine geht gewöhnlich nicht unter 17‰ (nur selten bis 16 und ganz ausnahmsweise bis 15‰) herunter und ist in jedem besonderen Falle mindestens so gross, dass nach Abzug der als Weinsäure berechneten Gesamtsäure noch 10‰ Extractrest verbleiben. Nur Weine, welche einen erheblichen Gehalt an Essigsäure besitzen, können einen kleineren Extractrest ergeben als 10‰ , ohne darum unächt zu sein, da ja die Essigsäure, aus dem Alkohol entstehend, unabhängig vom Extract und überhaupt von der Zu-

sammensetzung des ursprünglichen Mostes, im Wein zunehmen kann. Solche Naturweine mit viel flüchtiger Säure zeigen aber einen Extractrest von mindestens 11 ‰, wenn man die nicht-flüchtige (fixe) Säure vom Gesamtextract abzieht; der Zahlenausdruck für die fixe Säure ist die Differenz zwischen der Gesamtsäure und der durch Destillation bestimmten flüchtigen Säure, beide als Weinsäure berechnet.

Durch Zusatz von wässriger Rohrzuckerlösung zum Most oder von Wasser und Weingeist zum Wein aber wird die absolute sowohl als auch die auf die vorhandene Säure bezogene relative Menge des Extractes vermindert, da dem Wein ein merkliches Flüssigkeitsquantum, im ersten Falle mit nur wenigen Promille Gährungsglycerin, im letzteren ohne jede Extractbestandtheile zugefügt wird.

Setzt man z. B. zu einem Hektoliter Wein mit 20 ‰ Extract und 10 ‰ Säure 20 l Wasser und Weingeist, so resultirt ein Wein mit 17 ‰ Extract und 8,3 ‰ Säure, also nur 8,7 ‰ Extractrest. Ebenso steht es um die Verminderung des Extractrestes, wenn bei übermässiger Streckung ausser Wasser- und Weingeist- oder Zucker- noch Säure-Zusatz zur Anwendung kommt.

Die freie Säure des Weines ist aus verschiedenen Componenten zusammengesetzt. Ein Theil derselben entfällt auf Weinstein. Da der Most ziemlich reich ist an Weinstein, der letztere sich aber während der Gährung in demselben Maasse ausscheidet, in welchem der Weingeist zunimmt, so sollte in jedem Wein eigentlich noch so viel Weinstein enthalten sein, als eine Flüssigkeit von dem Weingeistgehalt des Weines zu lösen vermag; allein Schwankungen der Temperatur des Weines üben auf die Löslichkeit des Weinstein einen ausserordentlichen Einfluss aus, und wenn sich bei starker Temperaturniedrigung eine gewisse Menge Weinstein krystallinisch ausgeschieden hat, so löst sich dieselbe, nachdem der Wein seine frühere höhere Temperatur wieder erlangt hat, nicht wieder auf. Auf diese Weise kann ein Wein sehr arm an Weinstein werden, ohne dass mit ihm irgend eine Streckungsmanipulation vorgenommen ist. Nur die gänzliche Abwesenheit von Weinstein würde Veranlassung zur Beanstandung bieten. — Obstweine enthalten keinen Weinstein.

* Freie Weinsäure findet sich nur in verhältnissmässig geringen Mengen im Wein. Producte aus gut ausgereiften, zuckerreichen Trauben enthalten meist gar keine freie Weinsäure; in Weinen aus zum Theil unreifen oder sehr sauren zuckerarmen Trauben dagegen ist sie gewöhnlich vorhanden, doch übersteigt ihre Menge nicht den 6. Theil der im Wein enthaltenen fixen Säure. Wenn Weine so weit mit Zuckerwasser oder Wasser und Weingeist gestreckt sind, dass sie zu wenig freie Säure enthalten und infolge dessen matt und etwas fade schmecken, so wird ihnen wieder Säure zugesetzt und hierzu gewöhnlich des verhältnissmässig niederen Preises wegen die Weinsteinensäure benutzt.

Bernsteinsäure entsteht in geringen Mengen als regelmässig auftretendes Nebenproduct bei der Gährung des Mostes.

Citronensäure ist in Naturweinen nur in sehr geringen Mengen vorhanden, wird aber hier und da in derselben Weise wie die Weinstein-säure zum Auffrischen übermässig gestreckter Weine verwendet.

Zuweilen benutzt man einen Zusatz von Tamarindenmus, um einen Wein anscheinend älter und körperreicher zu machen; auch hierdurch kommen merkliche Mengen von Citronensäure in den Wein.

Aepfelsäure ist der Hauptbestandtheil der natürlichen freien Säure des Mostes und Weines.

Essigsäure bildet sich aus dem Weingeist des Weines normal in geringen Mengen, in grösseren dagegen (erheblich mehr als 1 ‰), wenn der Wein durch nachlässige Behandlung (ungenügenden Luftabschluss von der Oberfläche) infolge des Wucherns von *Mycoderma aceti*, einem kleinen bacterienartigen Pilz, den sogenannten (Essig-) Stich bekommt.

Salpetersäure findet sich nach Egger¹⁾ in keinem normalen Naturwein vor, wohl aber kommt dieselbe durch Verwendung salpeterhaltigen Wassers zum Verdünnen in gestreckte Weine. Mit der Zeit zersetzt sich die Salpetersäure im Wein, so dass sie nicht unbegrenzt lange Zeit nachweisbar bleibt; aber in ein- bis zweijährigen, mit salpeterhaltigem Wasser gestreckten Weinen verräth sie sich noch deutlich durch die Diphenylaminreaction. (Vgl. S. 345.)

Weine, welche in ihrer übrigen Zusammensetzung keinen genügenden Anhalt zur Beanstandung bieten, aber salpeterhaltig sind, wird man als „Weine“ schlechtweg im handelsüblichen Sinne gelten lassen dürfen, nicht aber als „Naturweine“, falls etwa auf den Charakter als „Naturwein“ ein besonderer Werth gelegt würde.

* Mineralbestandtheile. Die Asche des Weines besteht z. Th. aus Kaliumcarbonat, herrührend von dem Weinstein und anderen Kalisalzen mit organischen Säuren, ferner aus Kali-, Kalk- und Magnesia-, in Spuren auch Eisen- und Thonerdesalzen der Schwefelsäure, des Chlors, der Phosphorsäure.

Ihre Gesamtmenge beträgt im Allgemeinen 10 Proc. vom Extract; dieses Verhältniss wechselt aber einerseits mit dem Weinsteingehalt, andererseits mit dem Zuckergehalt des Weines. Die absolute Menge geht gewöhnlich nicht unter 1,4 ‰. Die Zusammensetzung der Asche ist u. A. abhängig von der Art und Behandlung des Bodens, auf welchem die Reben gewachsen sind; ihr Phosphorsäuregehalt schwankt, auf den ursprünglichen Wein bezogen, etwa zwischen 0,015 Proc. und 0,060 Proc; der Gehalt des Weines an Schwefelsäure geht gewöhnlich nicht über 0,05 Proc. und wird

¹⁾ Archiv für Hygiene II, 373.

nur bei gegypsten und sehr oft in frisch eingebrannte Fässer umgefüllten Weinen grösser. Der Chlorgehalt beträgt in normalen Weinen etwa 0,002 Proc. bis 0,006 Proc.; derselbe kann grösser werden entweder durch Verwendung einer kochsalzhaltigen Eiweiss- oder Hausenblasen-Schöne, oder eines kochsalzreichen Brunnenwassers zum Strecken des Weines, oder durch Zusatz von Kochsalz in Substanz, um die Aschenarmuth des gestreckten Weines zu verdecken.

* Weine mit mehr als 0,05 Proc. Kochsalzgehalt sind zu beanstanden.

Mit Zucker oder Wasser und Weingeist versetzte Weine sind, wenn nicht ein sehr hartes Brunnenwasser verwendet wurde, ärmer an Mineralbestandtheilen als Naturweine; Trester- und besonders Hefenweine (hergestellt durch Vergärung eines Zuckerwasseraufgusses auf schwach ausgepresste Trester und Kämme oder abgesetzte, beim Ablassen im Fass zurückbleibende Hefe) sind meist reicher an Asche und speciell an leicht schmelzenden Aschenbestandtheilen, als Naturweine.

Die Asche der Naturweine bildet gewöhnlich ein grauweisses lockeres, bei dunkler Rothgluth nicht schmelzendes Pulver (der Einfluss grossen Chlorgehalts auf die Beschaffenheit der Asche wurde bereits gelegentlich der Besprechung der Aschenbestimmung hervorgehoben).

Das Drehungsvermögen für die Polarisationssebene des Lichtes ist, soweit es nicht von unvergohrenem Zucker herrührt, gering und dasjenige der Naturweine sowohl, als der gezuckerten Weine bereits bei der Darstellung der Untersuchungsmethoden besprochen (vgl. S. 346).

Der im Most vorhandene Zucker ist z. Th. rechtsdrehend, z. Th. linksdrehend; da aber der rechtsdrehende von beiden Zuckerarten am leichtesten vergäht, so zeigen Naturweine, welche noch mehr oder weniger unvergohrenen Zucker enthalten, stets Linksdrehung.

Bis auf sehr geringe Mengen werden rechtsdrehende Bestandtheile der Naturweine (wie Gerbstoff) entweder durch Thierkohle absorbirt, oder durch Bleiessig gefällt, oder bei Neubauer's Isolirungsverfahren der wesentlichsten Kartoffelzuckerbestandtheile durch Alkohol abgeschieden.

Der Kartoffelzucker des Handels enthält auch in seinen besten Qualitäten, welche rein weiss, hart und krystallinisch körnig sind, noch 15 bis 18 Proc. unvergärbbarer Stoffe, von denen je 1 Proc. im 200 mm langen Rohre etwa $4,5^{\circ}$ V. S. rechtsdreht. Je 1° V. S. Rechtsdrehung im ursprünglichen Wein, welcher von unvergärbaren Kartoffelzuckerbestandtheilen herrührt, entspricht daher einem Zusatz von etwa 1,5 kg Kartoffelzucker pro Hektoliter.

Dass auch ein etwaiger Zusatz von Honig zum Most nach dessen Vergärung rechtsdrehende Bestandtheile im Wein hinterlassen kann, ist als allerdings äusserst selten in Betracht kommender Fall immerhin zu erwähnen.

Die Menge des in Naturweinen vorhandenen Glycerins ist abhängig von dem Weingeistgehalt desselben, da das Glycerin ein Nebenproduct der Gährung, der Weingeist aber gewissermassen ein Maassstab für die stattgefundenen Gährung ist. Der Glyceringehalt beträgt gewöhnlich 7—10, bei sehr alkoholreichen Weinen (über 12 Gewichtsprocent Weingeist) bis 12, ja 14 Proc. der vorhandenen Gewichtsmenge Weingeist. Bei Spirituszusatz zum Wein wird die Glycerinmenge procentisch unter die untere, bei Zusatz von viel Glycerin über die obere der angegebenen Grenzen hinausgehen; aus den Schwankungen, denen aber nach den bisherigen Beobachtungen der Glyceringehalt (je nach den Bedingungen für die Gährung, z. T. auch je nach der Behandlungsweise) unterliegt, ergibt sich von selbst ein gewisser Spielraum für die Nicht-Nachweisbarkeit der Zusätze von Glycerin oder Weingeist.

Gerbstoff ist in grösseren oder geringeren Mengen im Wein enthalten, je nachdem derselbe längere oder kürzere Zeit während und nach der Gährung auf Trestern und Kämmen geblieben ist; da nun Traubenweissweine gewöhnlich bald gekeltert werden, Tresterweine dagegen lange auf den Hülsen und Kämmen verbleiben, so sind letztere meist viel reicher an Gerbstoff als Traubenweine. Der gewöhnliche Gerbstoffgehalt bei diesen beträgt 0 bis 0,02 Proc., während er bei Tresterweinen bis auf mehr als 0,1 Proc. steigen kann. Die Gerbstoffreaction ist übrigens nur im Verein mit anderen Abnormitäten in der Zusammensetzung (besonders auffallend niederem Extract- und hohem Aschengehalt) ein Anzeichen dafür, dass ein Tresterwein oder ein mit solchem verschnittener Wein vorliegt; ein sonst normaler Wein könnte auch starke Gerbstoffreaction zeigen, wenn er z. B. auf den Trestern vergohren hätte oder mit etwas reichlicher Menge von Tannin geschönt worden wäre. In ersterem Falle müsste er aber verhältnissmässig reich sein an Extract.

Das Gypsen der Weine, besonders in Frankreich und südlichen Ländern (Spanien, Italien, Griechenland) üblich, soll die Weine haltbarer und Rothweine feuriger in der Farbe machen. Die Trauben werden als solche mit Gyps bestreut, oder es wird Gyps zu dem Most oder Wein gefügt. Der Gyps setzt sich mit dem Weinstein zu weinsaurem Kalk, der sich ausscheidet, und saurem schwefelsaurem Kali um; in sehr stark gegypsten Weinen wird aller Weinstein umgesetzt, ihre Asche reagirt durch zersetzende Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis neutral. Dem sauren schwefelsauren Kali schreibt man eine gesundheitsnachtheilige Wirkung zu; desshalb ist der Verkauf gegypster Weine in Deutschland untersagt; wenigstens verlangt man, dass die Weine nicht mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthalten, wobei die ermittelte Schwefelsäure als Kaliumsulfat berechnet wird.

Schliesslich sei noch einiger Veränderungen des Weines Erwähnung

gethan, welche bei dem Laien oft den Verdacht der Unächtheit eines Weines erregen, in Wahrheit aber entweder durch Krankheiten oder irgend einen Fehler in der Behandlung des Weines hervorgerufen sind.

Mancher Wein, in der Flasche vollkommen hell, wird, in ein Glas gegossen, sehr leicht braun und trübe und setzt, oft sehr langsam, die Trübung als braunen Niederschlag ab. Diese Ausscheidungen entstehen bei vielen Weinen unter dem Einfluss der Luft, wenn theilweise faulige, besonders vom Sauerwurm angestochene Trauben zur Weinbereitung verwendet wurden, oder wenn die Weine während und bald nach der Gährung (beim Ablassen) nicht genügend mit Luft in Berührung waren, wobei diese Ausscheidungen von oxydirten und als solche unlöslichen Weinbestandtheilen während des Lagerns auf dem Fass hätten vor sich gehen können.

Ein vollständiges Schwarzwerden des Weines kann stattfinden, wenn derselbe längere Zeit mit rostendem Eisen (Fassreifen, Nägel) in Berührung kommt; die schwarze Trübung ist gerbsaures Eisenoxyd; sie setzt sich allmählich ab, oder kann, wie auch die vorher besprochene braune Trübung, durch Schönen mit Hausenblase beseitigt werden.

Mancher Wein wird während und bald nach der Gährung fadenziehend, schleimig, zäh, wenn (meist unter dem Einfluss frühzeitiger Essigbildung bei langsamer ungleichmässiger Gährung) ein kleiner Theil des Zuckers in Mannit übergegangen und dann die Schleimgährung eingegangen ist. Ganz besonders häufig aber tritt diese Erscheinung bei mit Rohrzucker versetzten Weinen auf, weil diese bei Mangel an genügender Hefe, welche den Zucker vor der Vergährung invertiren muss, sehr leicht unregelmässig vergären. Wenn von der Oberfläche ruhig lagernder Weine mit weniger als 10 Gewichtsprocent Weingeist nicht sehr sorgfältig die Luft abgehalten wird, so bildet sich darauf eine weisse Decke von einer üppig wuchernden Kahm-(Kuhnen-)pilzvegetation (*Mycoderma vini*), durch welche, als energischen Sauerstoffträger, der Weingeist des Weines zu Kohlensäure verbrannt wird, aber auch Extractbestandtheile aus dem Weine aufgezehrt werden. Solche stark verkuhte Weine charakterisiren sich, wenn die Kuhnendecke entfernt wird, gewöhnlich durch faden Geruch und Geschmack und einen im Verhältniss zur Säure ausserordentlich niederen Weingeistgehalt.

Siedelt sich statt des Kahmpilzes eine Vegetation des Essigpilzes (*Mycoderma aceti*) auf der nicht genügend vor Luft geschützten Oberfläche des Weines an, so wird der Weingeist nicht zu Kohlensäure, sondern zu Essigsäure oxydirt. *Mycoderma aceti* kann noch bei 12 Gewichtsprocent Weingeist im Wein vegetiren.

Der sogenannte Böckser, ein Geruch und Geschmack des Weines nach faulen Eiern, entsteht durch Schwefelwasserstoffbildung im Wein.

Schwefelwasserstoff kann im Wein auftreten entweder durch Aufnahme von Schwefelverbindungen seitens der Rebwurzeln aus dem Boden, oder durch längeres Verbleiben von Schwefel im Wein, der mit geschwefelten Traubentrestern (Mittel gegen Traubenkrankheiten) oder durch Abtropfen schmelzenden Schwefels von den zum Einbrennen verwendeten Schwefelschnitten in den Wein gelangt, oder endlich durch faulige Zersetzung der am Boden des Fasses noch befindlichen Hefe des Weines.

Geruch und Geschmack des Weines können ausser durch den Schwefelwasserstoff wesentlich geändert werden durch andere Fäulnisproducte der Hefe, durch das Braunwerden desselben, durch faule Trauben oder schlechte Fässer, durch Einwirkung von Eisen und durch langes Lagern in nur theilweise gefüllten Fässern.

Uebersicht der Prüfungen und quantitativen Bestimmungen für die Weinanalyse.

Es lassen sich die analytischen Bestimmungen und Prüfungen, welche bei Untersuchung eines Weines zur Ausführung gelangen können, in folgendes Schema bringen:

* 1. Prüfungen und Bestimmungen, welche zum Zweck der Beurtheilung des Weines in der Regel vorzunehmen sind:

Extract.	Schwefelsäure.
Weingeist.	Mineralstoffe (Gesamtmenge).
Glycerin.	Polarisation.
Zucker.	Alkoholfällung (zur Prüfung auf Gummi
Freie Gesamtsäure (als Weinstein- und Weinstein- säure berechnet).	and Weinstein).
Freie Weinsteinsäure qualitativ.	Fremde Farbstoffe (vornehmlich bei Rothweinen).

2. Prüfungen und Bestimmungen, welche ausserdem unter besonderen Verhältnissen auszuführen sind.

Specifisches Gewicht.	Polarisation nach dem Erhitzen mit
Flüchtige Säuren.	Salzsäure.
Weinstein und freie Weinsteinsäure quantitativ.	Polarisation nach Abscheidung der Alkoholfällung, concentrirt auf $\frac{1}{7}$.
Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronen- säure.	Gerbstoff.
Salicylsäure.	Mannit.
Schweflige Säure.	Einzelne Mineralstoffe.
	Stickstoff.

Ueber die Werthbestimmung weinsäurehaltiger Rohmaterialien.

Von

Dr. B. Philips, Durlach.

Die Rückstände und Abfälle der Weinbereitung bilden das Rohmaterial für einen ausgedehnten Zweig der chemischen Industrie, für die Fabrikation der Weinsäure und deren Salze. Die hierfür in Betracht kommenden Rückstände sind insbesondere Weinhefe und Rohweinstein; die erstere setzt sich bei der ersten Gährung des Mostes als schlammige Masse ab, die gepresst und getrocknet wird, letzterer bildet sich beim Lagern des Weines als krystallinische Kruste an den Wänden der Fässer. Die trockene Hefe enthält ausser den weinsäuren Salzen beträchtliche Mengen von Holztheilchen, Pectin- und Farbstoffen, Gerbsäure sowie verschiedene Salze von Fett- und Mineralsäuren. Die Weinsäure ist theils als saures Kaliumsalz, theils als neutrales Kalksalz vorhanden, deren absolute und relative Mengen mit der Provenienz der Hefe sehr wechseln; folgende Tabelle giebt davon ein Bild.

Herkunft	Weinsäure		Gesamt-Weinsäure
	als Kaliumbitart.	als Kalksalz	
Italien 33 Proben	24,1 %	6,1 %	30,2 %
Griechenland 14 Proben	19,9 -	11,8 -	31,2 -
Frankreich I 9 Proben	17,3 -	6,0 -	23,3 -
Frankreich II 30 Proben	5,3 -	20,5 -	25,8 -
Spanien (gelb) 59 Proben	8,7 -	18,2 -	26,9 -
Spanien (rot) 7 Proben	8,8 -	17,4 -	26,2 -

Die französischen, mit I bezeichneten Proben entstammen Gegenden, wo das Gypsen der Weine Usus ist; daher der hohe Gehalt an weinsäurem Kalk, der aus demselben Grunde die spanische Hefe charakterisirt.

Rohweinstein ist bedeutend reicher an Weinsäure und enthält davon bis zu 70 Proc., meist als saures weinsäures Kali, doch fehlt auch hier der weinsäure Kalk nicht.

Hefe sowohl als Rohweinstein werden nach ihrem Gehalt an weinsauren Salzen gehandelt und zwar wird dieser in sog. Weinsteingraden oder Säuregraden ausgedrückt, d. h. es wird angegeben, wieviel Kilo saures weinsaures Kali oder wieviel Kilo Weinsäure in 100 kg Rohmaterial enthalten sind. Die möglichst genaue Bestimmung dieses Reingehaltes ist nun bei dem verhältnissmässig hohen Werth der Weinsäure und ihrer Salze für den Fabrikanten von grosser Wichtigkeit und damit ihm die Nothwendigkeit auferlegt, unter den vielen bestehenden analytischen Untersuchungsmethoden eine von denjenigen auszusuchen, welche ihm wissenschaftlich unanfechtbare Resultate liefert. Diese letzteren sollen im Folgenden besonders berücksichtigt werden, daneben mögen jedoch auch andere kurz Erwähnung finden, die zwar unzuverlässig, aber wegen ihrer einfachen Ausführung besonders im Kleinhandel noch vielfach üblich sind.

I. Einfache, handelsübliche Methoden.

1. Als einfachstes, allerdings auch rohstes Verfahren ist hier die directe Titration des mit heissem Wasser aufgenommenen Materials durch Alkalilauge zu erwähnen. Dabei werden natürlich sämmtliche in der Hefe befindlichen, sauer reagirenden Substanzen (Pectinstoffe, Gerbsäure etc.) als Kaliumbitartrat mit in Rechnung gebracht, während ein eventueller Gehalt an weinsaurem Kalk unberücksichtigt bleibt. Bei Untersuchung von Hefen giebt die directe Titration ein viel zu hohes Resultat, während bei Rohweinstein der Fehler geringer ist.

2. Nur wenig bessere Resultate liefert die sogen. Glühprobe. Nach dieser wird das Rohmaterial verascht, wodurch Kaliumbitartrat in kohlen-saures Kali und weinsaure Kalk in kohlen-sauren Kalk übergeführt wird; durch Aufnehmen mit heissem Wasser wird ersteres gelöst, vom unlöslichen kohlen-sauren Kalk abfiltrirt und in der wässerigen Lösung volumetrisch bestimmt. Der kohlen-saure Kalk wird als solcher gewogen. Auch dieses Verfahren giebt unzuverlässige Resultate, da etwa in der Hefe vorhandener Gyps sich beim Glühen mit Kaliumcarbonat zu Kaliumsulfat und Calcium-carbonat umsetzt. Auch geht nach Angabe von Vogel¹⁾ beim Glühen leicht etwas Kaliumcarbonat durch Verdampfen verloren. Trotz seiner offenbaren Mängel wird dieses Verfahren in England noch vielfach angewandt.

3. Eine in Frankreich noch häufig gebrauchte Untersuchungsmethode ist die sog. „analyse à la casserole“ von Prof. Röhrig. Die Art der Ausführung ist nicht allenthalben dieselbe; hier soll eine Vorschrift Platz finden, wie sie wohl von den meisten Händlern angewandt wird.

¹⁾ Neues Repert. für Pharm. 16, 554.

50 g fein gemahlener Hefe oder Weinstein werden in einem Liter kochenden destillirten Wassers in Portionen von 10 g unter Umrühren eingetragen. Man lässt die Masse dann noch eine Viertelstunde stark kochen, füllt genau bis zu 1 l auf, lässt 2 Minuten absetzen und giesst die klare Flüssigkeit vorsichtig von den abgesetzten Verunreinigungen in eine flache, reine Porzellanschale. In dieser bleibt die Flüssigkeit 12 bis 24 Stunden stehen, je nach den Kaufbedingungen („douze heures, vingt-quatre heures de crystallisation“). Man rührt von Zeit zu Zeit um, damit die an der Oberfläche sich bildende Kruste zu Boden fällt. Nach der bestimmten Zeit giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, wäscht den Rückstand zwei Mal mit $\frac{1}{4}$ l kaltem Wasser und trocknet ihn scharf; nach dem Trocknen wird er gewogen. Das Gewicht wird mit 2 multiplicirt und der erhaltenen Zahl 10 hinzuaddirt für den Verlust im Waschwasser (!). Die so erhaltene Zahl soll direct den Procentgehalt an Kaliumbitartrat und weinsaurem Kalk angeben. Die wissenschaftliche Unhaltbarkeit dieses Verfahrens bedarf keiner weiteren Begründung.

II. Methoden zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Weinsäure.

Im Gegensatz zu den oben mitgetheilten Methoden verfolgen die nachfolgenden den Zweck, sämtliche im Rohmaterial enthaltene Weinsäure als weinsauren Kalk oder saures weinsaures Kali zu isoliren und deren Säuregehalt dann titrimetrisch zu bestimmen.

1. Methode von Scheurer-Kestner¹⁾.

Die Hefe oder der Rohweinstein wird mit Salzsäure extrahirt, das Filtrat mit Natronlauge neutralisirt und sämtliche Weinsäure mit Ca Cl_2 als weinsaure Kalk gefällt. Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und calcinirt; im Glührückstand wird der kohlen saure Kalk volumetrisch bestimmt und das Resultat auf weinsauren Kalk umgerechnet. Das Verfahren giebt übrigens zu kleine Resultate, da weinsaure Kalk auch in kaltem Wasser etwas (1 : 2800) löslich ist.

2. Verfahren von Warington und J. B. Grosjean²⁾.

Diese Methode, welche wohl nur noch in England angewandt resp. von englischen Käufern vorgeschrieben wird, beruht im Wesentlichen auf der Umsetzung des im Rohmaterial vorhandenen weinsauren Kalkes mit Kaliumoxalat und Fällen von Kaliumbitartrat aus der Lösung von neutralem

¹⁾ C. r. 86, 1024.

²⁾ cf. Z. anal. Ch. 24, 379 ff.

weinsauren Kali mittelst Citronensäure. Die Ausführung der Analyse ist ein wenig umständlich und kann hier betreffs der genaueren Vorschriften nur auf das Original verwiesen werden.

3. Methoden von Goldenberg, Géromont und Cie.

Obige Firma hat zwei analytische Methoden veröffentlicht, welche beide darauf beruhen, dass Kaliumbitartrat sowohl als weinsaure Kalk durch Kochen mit überschüssigem kohlen-sauren Kali in neutrales weinsaures Kalium übergeführt werden.

Die erste, sog. „Originalmethode Goldenberg“¹⁾ hat mancherlei Modificationen erfahren²⁾; an dieser Stelle möge eine Vorschrift wiedergegeben werden, wie sie aus dem Fresenius'schen Laboratorium hervorgegangen ist³⁾ und im Handel eine weite Verbreitung gefunden hat.

1. 10 g Rohmaterial werden mit 7 g kohlen-saurem Kali und 150 ccm Wasser 20—30 Minuten gekocht; man spült die Lösung in einen Kolben von 200 ccm, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um. Bei Hefen wird zur Ausgleichung des unlöslichen Rückstandes bis auf 203 ccm aufgefüllt. Die Lösung filtrirt man durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben, verdampft 100 ccm des Filtrats auf 25 ccm, fügt 5 ccm Eisessig zu, rührt um und erwärmt ca. 15 Minuten unter Bedecken der Schale auf dem Wasserbade. Hierauf versetzt man mit 100 ccm absolutem Alkohol, rührt kräftig um und lässt 15 Minuten stehen. Der ausgeschiedene Weinstein wird mit der Luftpumpe abfiltrirt und mit 96 proc. Alkohol unter gutem Absaugen so lange ausgewaschen, bis der Waschkohol nach dem Verdünnen mit Wasser mit einem Tropfen Normallauge alkalisch reagirt. Alsdann wird der Weinstein mit Halbnormallauge, die auf Weinstein oder Weinsäure eingestellt ist, unter Anwendung von empfindlichem Lackmuspapier titirt.

Dieser Methode ist nicht mit Unrecht der Vorwurf gemacht worden, dass sie vielfach zu hohe Resultate liefert; es wurden mancherlei Modificationen vorgeschlagen und verschiedentlich nachgewiesen, dass beim Kochen der Hefe mit überschüssigem Kaliumcarbonat sauer reagirende Pectinstoffe mit extrahirt werden, die nachher beim Zusatz von Eisessig mit dem Weinstein ausfallen und bei der Titration desselben oft nicht unbedeutende Mengen Alkali sättigen⁴⁾.

Die Vermeidung dieser Fehlerquelle ist ein Hauptvorzug der von Goldenberg, Géromont und Cie. im Jahre 1888⁵⁾ veröffentlichten sogen.

¹⁾ cf. Z. anal. Ch. 22, 270.

²⁾ cf. Chem. Z. 1888, 215; Z. anal. Ch. 26, 714 u. 27, 8.

³⁾ Z. anal. Ch. 29, 579.

⁴⁾ cf. Chem. Z. 1888, 390; 1889, 160, 356, 693; 1890, 63, 347.

⁵⁾ Chem. Z. 1888, 390.

Salzsäure-Methode.

6 g Hefe werden mit 9 ccm Salzsäure von 1,10 spec. Gew. bei Zimmer-temperatur angerührt, allmählich mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und unter öfterem Umrühren 1—2 Stunden digerirt. Die Mischung wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat werden 50 ccm in einem bedeckten Becherglase mit 10 ccm Kaliumcarbonatlösung (= 3 g K_2CO_3) versetzt und längere Zeit gekocht, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist und der kohlen-saure Kalk sich krystallinisch abgeschieden hat. Durch Filtriren und sorgfältiges Auswaschen vom Niederschlag getrennt, wird die Lösung in einer Schale auf 100 ccm eingedampft, mit 2,5 ccm Eisessig allmählich unter Umrühren angesäuert, mit 100 ccm reinem Alkohol versetzt und so lange gerührt, bis der in der alkoholischen Flüssigkeit schwebende Niederschlag krystallinisches Aussehen hat. Nach öfterem Decantiren und Filtriren durch ein Filter von 9 cm Durchmesser werden Filter, Niederschlag und Schale durch Auswaschen mit Alkohol von Essigsäure befreit, das Filter sammt Niederschlag in ein Becherglas gebracht, die Schale mit kochendem Wasser in das Glas ausgespült und die Lösung mit Normalalkalilauge titirt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter giebt mit 5 multiplicirt den Procentgehalt des Rohmaterials an Gesamtweinsäure. Unter Berücksichtigung des Volumens des in Salzsäure ungelösten Rückstandes sind bei einem gefundenen Gehalt von 20 Proc. Weinsäure abzuziehen 0,7 Proc.; allgemein sind für $(20 + n)$ Proc. in Abzug zu bringen $(0,7 + n \cdot 0,02)$ Proc. — Ueber eine empfehlenswerthe Modification dieses Verfahrens cf. Chem. Z. 1889, 356. Mannigfaltige Controlversuche und Studien von Seiten verschiedener Analytiker haben unzweifelhaft ergeben, dass die sog. Salzsäure-Methode an Zuverlässigkeit und wissenschaftlicher Genauigkeit alle anderen Untersuchungsmethoden auf Weinsäure in Hefe und Rohweinstein übertrifft; ein Mittitriren anderer, im Rohmaterial befindlicher alkalisättigender Substanzen ist vollständig ausgeschlossen, und zudem ist der schliesslich zu titirende Niederschlag von saurem weinsauren Kali so wenig gefärbt, dass der Farbenwechsel des Indicators vollkommen scharf sichtbar bleibt. Um so mehr zu bedauern ist es, dass diese Methode sich im Handel noch wenig Bahn gebrochen hat und namentlich von Seiten der Verkäufer des Rohmaterials der oben mitgetheilten Fresenius'schen Modification noch durchweg der Vorzug gegeben wird.

III. Getrennte Bestimmung des sauren weinsauren Kalis und des weinsauren Kalkes im Rohmaterial.

Neben der Kenntniss des Totalsäuregehaltes in Hefe und Rohweinstein kommt es vielfach darauf an, zu untersuchen, welche Mengen der vorhandenen Weinsäure an Kalium und welche an Kalk gebunden sind.

Bitartratreiche Hefe ist z. B. für den Fabrikanten von Cremortartari verhältnissmässig werthvoller und demgemäss wird eine solche Waare auch von den Hefeproducenten höher im Preis gehalten.

Zur directen Bestimmung des im Rohmaterial enthaltenen weinsauren Kalkes giebt es keine schnell ausführbare und zugleich exacte Methode; die Untersuchung beschränkt sich daher auf eine möglichst genaue Bitartratbestimmung, deren Ergebniss, von dem auf Bitartrat umgerechneten Resultat einer Totsäurebestimmung abgezogen, den Gehalt an weinsaurem Kalk in Aequivalenten Bitartrat angiebt. Die oben unter I angeführten Methoden zur Bestimmung des Bitartratgehaltes können ihrer Ungenauigkeit wegen hier nicht in Betracht kommen. Resultate von wissenschaftlicher Genauigkeit geben lediglich die beiden nachfolgenden Methoden.

1. Klein's Bestimmung des Bitartrates.

Von dem zu untersuchenden Material wird soviel abgewogen, dass ca. 1,8—2,2 g Bitartrat vorhanden sind (eine Titerbestimmung giebt darüber Aufschluss). Die abgewogene Menge wird mit heissem destillirten Wasser ausgekocht und ca. 3 Minuten stehen gelassen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Dann wird 5 Mal durch ein benetztes Filter decantirt und schliesslich der Niederschlag mit kochendem Wasser auf's Filter gebracht; es wird, gleichfalls heiss, so lange ausgewaschen, bis weder ein Tropfen Filtrat noch der Rand des Filters Lackmuspapier röthet. Das Filtrat wird auf 40 ccm eingedampft, 5 g Chlorkalium zugesetzt und der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag auf ein mit einer präparirten Auswaschflüssigkeit benetztes Filter gebracht. (Die Darstellung der Auswaschflüssigkeit erfolgt nach folgender Vorschrift: In einem Kolben von 250 ccm Inhalt werden 4 g reinen Weinsteins und 200 ccm reinen Wassers gebracht, dann setzt man 25 g KCl zu und füllt auf 250 ccm auf; die Masse lässt man unter öfterem Schütteln einige Stunden stehen und filtrirt; die so erhaltene Flüssigkeit löst keinen Weinstein mehr.) Mit 15 ccm dieser Flüssigkeit wird der Niederschlag ausgewaschen und dann sammt dem Filter feucht in eine Schale gebracht, mit Wasser aufgenommen und mit Halbnormalkalilauge heiss titirt; als Indicator dient Phenolphthaleïn. Diese Methode schliesst sich im Princip der oben erwähnten Warington'schen Methode zur Totsäurebestimmung an. Zur Ermittlung des Gehaltes an weinsaurem Kalk empfiehlt es sich daher, die Resultate der Klein'schen mit denen der Warington'schen Analyse zu vergleichen.

2. Methode von Dr. B. Philips & Cie.¹⁾

Von obiger Firma wird folgendes Verfahren empfohlen: 10 g Weinstein oder Hefe werden mit 150 g Wasser aufgeköcht und mit Normal-

¹⁾ Z. anal. Ch. 29, 577.

natronlauge genau neutralisirt. Dadurch geht alles Kaliumbitartrat in Lösung, während der weinsaurer Kalk unangegriffen bleibt. Die ganze Masse wird nun weiter nach der von Fresenius modificirten Methode-Goldenberg behandelt; man bringt somit die Lösung sammt Niederschlag in einen 200 ccm fassenden Kolben, füllt zur Marke — bei Hefen zu 203 ccm — auf und scheidet aus 100 ccm Filtrat den Weinstein ab. Da aber die Lösung kein kohlen-saures Kali enthält, setzt man nicht 5, sondern nur 3 ccm Eisessig zu. Das Resultat dieser Analyse giebt den effectiven Gehalt des Materials an Kaliumbitartrat an, während die Differenz zwischen diesem Werth und dem Resultat der Goldenberg'schen Totalsäurebestimmung den Gehalt an weinsauerm Kalk angiebt.

Zum Schluss soll noch auf einige Verfälschungen weinsäurehaltigen Rohmaterials hingewiesen werden. Weinhefe ist im Allgemeinen weniger der Verfälschung ausgesetzt als Rohweinstein; letzterem werden oft beträchtliche Mengen Alaun oder saures schwefelsaures Natron zugesetzt, Substanzen, die mit dem blossen Auge oder durch einfache Titration resp. Glühprobe nicht nachweisbar sind. Sogar Krusten von Kesselstein findet man im Rohweinstein, dieselben sehen, wenn sie den feinen Staub des Weinstains angenommen haben, letzterem täuschend ähnlich. — Für den Chemiker sind derartige betrügerische Zusätze jedoch leicht zu constatiren.

Eine Beimengung von Kesselstein verräth sich sofort durch starkes Aufbrausen beim Zusatz von Salzsäure zu einer Probe des gepulverten Materials. — Zum Nachweis von schwefelsaurer Thonerde oder saurem schwefelsauren Natron verascht man eine Probe, extrahirt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und prüft mit Chlorbarium auf Schwefelsäure; bei Gegenwart obiger Sulfate wird ein starker Niederschlag entstehen. Eine geringe Trübung ist meistens auch bei unverfälschtem Material sichtbar, da kleine Mengen von schwefelsauren Salzen fast immer in Hefe und Rohweinstein vorhanden sind. Eine Prüfung des Glührückstandes vor dem Löthrohr mit Kobaltlösung oder Fällung des salzsauren Extractes mit Ammoniak giebt weiterhin Aufschluss über die Gegenwart von Thonerde. Auch das Mikroskop leistet unter Umständen gute Dienste zur Entdeckung kleiner Alaunkrystalle.

Wenn auch nach dem oben Gesagten betrügerische Zusätze leicht nachweisbar sind, so wird der Fabrikant sowohl wie der Händler derartige Untersuchungen doch nur selten anzustellen brauchen. Eine Analyse nach Goldenberg, Géromont & Cie. giebt den genauesten Aufschluss über den Reingehalt der Waare und bestimmt allein deren Werth. Nur wer sich mit einer einfachen Titration oder einer Glühprobe begnügt, kann das Opfer der erwähnten Betrügereien werden.

Stärke.

Von

Dr. C. von Eckenbrecher,

Vorsteher der deutschen Kartoffel-Cultur-Station in Berlin.

Die Stärkefabrikation beruht im Wesentlichen auf sehr einfachen und rein mechanischen Operationen, die darin bestehen, das Rohmaterial fein zu zerkleinern, um die stärkehaltigen Zellen blozulegen, aus diesen die Stärke mittelst Wasser auszuwaschen, sie absitzen zu lassen und zu trocknen. Wo die mechanische Zerkleinerung nicht ausreicht, den Inhalt der Zellen für das Auswaschen genügend freizulegen, wie bei den Getreidekörnern, überlässt man die Rohmaterialien einer Gährung oder wendet Chemikalien an (ätzende Alkalien und Säuren, namentlich schweflige Säure), um hierdurch eine vollkommeneren Aufschliessung zu bewirken. In der Praxis findet eine regelmässige analytische Controle des Fabrikbetriebes nicht statt, so sehr dies auch zu wünschen wäre. Man beschränkt sich im Allgemeinen darauf, das Rohmaterial auf seinen Stärkegehalt und das fertige Product der Handelswaare auf seine Reinheit und den Wassergehalt zu prüfen.

Die Untersuchungen, welche nun bei der Stärke und Stärkefabrikation in Betracht kommen, beziehen sich 1. auf das Rohmaterial, 2. auf das Fabrikat, 3. auf die Abfallproducte, 4. auf die in der Fabrikation zur Verwendung kommenden Hilfsrohstoffe.

A. Die Untersuchung des Rohmaterials.

Die Stärke wird in Deutschland hauptsächlich aus Kartoffeln und Weizen gewonnen, weniger ausgedehnt ist die Fabrikation von Mais- und Reisstärke. Alle diese Rohstoffe werden für die Zwecke der Fabrikation nur auf ihren Stärkegehalt untersucht, und zwar erfolgt die quantitative Bestimmung der Stärke entweder durch einfaches Auswaschen der Stärke, oder auf chemischem Wege, oder bei der Kartoffel endlich durch die Bestimmung des specifischen Gewichts.

1. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls durch Auswaschen des Rohmaterials. Man weicht eine gewogene Menge des

Rohmaterials in Wasser ein, zerquetscht dieselbe und wäscht sie, analog der Fabrikation im Grossen, über einem Siebe von feiner Gaze oder indem man sie in ein Tuch einbindet, mit Wasser aus, bis das Wasser klar abläuft. Mehl knetet man zu einem Teige an, Kartoffeln werden fein zerrieben. Die Stärke geht in das Waschwasser, aus welchem sie sich leicht absetzt. Sie wird durch wiederholtes Decantiren mit Wasser ausgewaschen, in ein Schälchen gebracht, getrocknet und gewogen.

Um die Stärkeausbeute der Kartoffeln direct zu bestimmen, construirte Günther¹⁾ einen Apparat, in welchem mittelst einer Reibetrommel eine gewogene Menge Kartoffeln (250 g) zerrieben und ausgewaschen wird. Das die Stärke enthaltende Waschwasser fliesst in einen entsprechend graduirten Messcylinder, in welchem es 6 Stunden lang ruhig stehen bleibt. In dieser Zeit setzt sich die Stärke ab, und man kann mittelst der angebrachten Scala ohne Weiteres beurtheilen, wie viel Procent Prima-, Secunda- und Schlammstärke man aus den untersuchten Kartoffeln gewinnen kann.

Genauere Resultate kann diese rohe Methode des Auswaschens natürlich nicht geben, sie gewährt nur ein ungefähres Urtheil über den Gehalt an Stärke. Man findet z. B. von 21 proc. Stärkemehl in Kartoffeln nur 14—15 Proc., der Rest bleibt in den vermöge unvollständigen Zerreibens unaufgeschlossenen Zellen und auf dem Siebe zurück.

2. Quantitative Bestimmung des Stärkemehls auf chemischem Wege. Da es eine exacte Methode zur Bestimmung des Stärkemehls selbst nicht giebt, so geschieht dieselbe auf indirectem Wege, indem man die Stärke in Traubenzucker (Dextrose) umwandelt und dessen Menge durch Reduction einer alkalischen Kupferlösung bestimmt.

Um die Stärke in Dextrose umzuwandeln, behandelte man nach dem früheren Verfahren die fein gepulverte lufttrockene Substanz mit verdünnten Säuren, namentlich Schwefelsäure oder Salzsäure, doch erhielt man hierdurch zu hohe Resultate, weil diese Säuren, besonders die Salzsäure, leicht Cellulose und Pectinstoffe gleichfalls in Dextrose umwandeln. Um sicher nur Stärke zu erhalten, empfahlen dann Stumpf und Delbrück, die Substanz mit Wasser unter Druck bei 130—140° C. zu behandeln, wobei sämmtliche Stärke in Lösung geht, die heisse Lösung zu filtriren und diese dann mit Salzsäure in Dextrose zu verwandeln. Aber auch dieses Verfahren ist nach Märcker's weiteren Beobachtungen nicht zuverlässig, da sich bei der oft langsam filtrirenden Flüssigkeit Stärke unlöslich ausscheidet und man also nie ganz sicher sein kann, alle Stärke in dem Filtrat zu haben. Er arbeitete deshalb zusammen mit Mörgen eine neue Bestimmungsmethode aus, die absolut genaue Resultate giebt.

¹⁾ Z. Spir. 1884, S. 93.

Dieselbe beruht darauf, dass die Stärke verkleistert, durch Zusatz von Malzextract in Lösung gebracht und mit Salzsäure in Dextrose umgewandelt wird, welche man alsdann mit alkalischer Kupferlösung (Fehling'scher Lösung) entweder gewichtsanalytisch nach Allihn oder maassanalytisch nach Soxhlet bestimmen kann. Auf diese Bestimmungsmethoden kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. In dem Abschnitt über Spiritus sind dieselben ausführlich besprochen.

Zu bemerken ist nur, dass die nach der angegebenen Methode ausgeführten Analysen zu hohe Resultate ergeben, wenn die zu untersuchenden Substanzen neben Stärke auch Zucker enthalten, da ja dieser schon an und für sich eine gewisse Menge Kupferoxyd aus der Fehling'schen Lösung reducirt. In solchem Falle muss man deshalb gleichzeitig eine gewogene Menge der Substanz mit Wasser digeriren, den Auszug invertiren und bestimmen, wie viel Kupferoxyd hierdurch reducirt wird. Die gefundene Menge ist alsdann von der Gesamtmenge des bei der Hauptuntersuchung erhaltenen Kupfers abzuziehen, bevor man den Stärkegehalt daraus berechnet.

3. Die Prüfung der Kartoffeln auf ihren Stärkegehalt durch Ermittlung des specifischen Gewichts. Für den Stärkefabrikanten ist es nicht wohl möglich, immer die chemische oder die mechanische Analyse zur Beurtheilung der zu verarbeitenden Materialien anzuwenden, weil beide zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Bei den Cerealien muss es ihm oft genügen, die Bruchfläche der Körner, Maass und Gewicht derselben in Betracht zu ziehen, für die Kartoffeln steht ihm noch eine andere, schnell auszuführende Untersuchungsmethode zu Gebote, die genügend genaue Zahlen ergiebt, diejenige, welche auf der Bestimmung des specifischen Gewichtes beruht.

Das ziemlich hohe specifische Gewicht des Stärkemehles und der Umstand, dass die Trockensubstanz der Kartoffel zum weitaus grössten Theil aus Stärkemehl besteht, brachte zuerst Berg auf den Gedanken, es müsse zwischen dem specifischen Gewichte und dem Stärkemehl der Kartoffeln ein bestimmtes Verhältniss bestehen. Er fand seine Vermuthung bestätigt und stellte eine Gleichung auf, durch welche man aus dem ermittelten specifischen Gewicht den Stärkegehalt der Kartoffeln berechnen konnte. Die durch seine Methode erhaltenen Resultate waren aber nicht genau, weil er die seiner Berechnung zu Grunde gelegten Stärkebestimmungen durch einfaches Auswaschen vorgenommen hatte. In der Folge wurde die Methode durch Lüdersdorff, Baling und Holdefleiss, welche die Stärkebestimmung auf chemischem Wege (Extractbestimmung) genauer ausführten, verbessert, und dann war es Märcker, Behrend und Morgen, welche unter Anwendung der inzwischen vervollkommenen Stärkebestimmungsmethoden die Frage von Neuem einer Bearbeitung unterzogen. Sie bestimmten in 144 Kartoffeln Trockensubstanzgehalt, Stärke-

gehalt und specifisches Gewicht und berechneten daraus eine neue Tabelle, indem sie die mittlere Differenz zwischen Stärkemehl und Trockensubstanzgehalt, welche sich als 5,72 Proc. ergab, zu Grunde legten. Diese Tabelle ist nach Märcker's Handbuch der Spiritusfabrikation folgende:

Bestimmung des Procent-Trocken- und Stärkegehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewicht nach Behrend, Märcker und Morgen.

Specifisches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.	Specifisches Gewicht	Trockensubstanz pCt.	Stärkemehl pCt.
1·080	19·7	13·9	1·100	24·0	18·2	1·120	28·3	22·5	1·140	32·5	26·7
081	19·9	14·1	101	24·2	18·4	121	28·5	22·7	141	32·8	27·0
082	20·1	14·3	102	24·4	18·6	122	28·7	22·9	142	33·0	27·2
083	20·3	14·5	103	24·6	18·8	123	28·9	23·1	143	33·2	27·4
084	20·5	14·7	104	24·8	19·0	124	29·1	23·3	144	33·4	27·6
085	20·7	14·9	105	25·0	19·2	125	29·3	23·5	145	33·6	27·8
086	20·9	15·1	106	25·2	19·4	126	29·5	23·7	146	33·8	28·0
087	21·2	15·4	107	25·5	19·7	127	29·8	24·0	147	34·1	28·3
088	21·4	15·6	108	25·7	19·9	128	30·0	24·2	148	34·3	28·5
089	21·6	15·8	109	25·9	20·1	129	30·2	24·4	149	34·5	28·7
1·090	21·8	16·0	1·110	26·1	20·3	1·130	30·4	24·6	1·150	34·7	28·9
091	22·0	16·2	111	26·3	20·5	131	30·6	24·8	151	34·9	29·1
092	22·2	16·4	112	26·5	20·7	132	30·8	25·0	152	35·1	29·3
093	22·4	16·6	113	26·7	20·9	133	31·0	25·2	153	35·4	29·6
094	22·7	16·9	114	26·9	21·1	134	31·3	25·5	154	35·6	29·8
095	22·9	17·1	115	27·2	21·4	135	31·5	25·7	155	35·8	30·0
096	23·1	17·3	116	27·4	21·6	136	31·7	25·9	156	36·0	30·2
097	23·3	17·5	117	27·6	21·8	137	31·9	26·1	157	36·2	30·4
098	23·5	17·7	118	27·8	22·0	138	32·1	26·3	158	36·4	30·6
099	23·7	17·9	119	28·0	22·2	139	32·3	26·5	159	36·6	30·8

Märcker bemerkt zu dieser Tabelle, der Stärkegehalt der Trockensubstanz der Kartoffel von einem bestimmten specifischen Gewicht sei kein constanter und in Folge dessen seien auch die Fehlergrenzen der Stärkebestimmungen aus dem specifischen Gewicht sehr weite; man dürfe kaum hoffen, auf mehr als ± 1 Proc. den Stärkegehalt zu finden, ja in einzelnen Fällen müsse man sogar auf Fehler von ± 2 Proc. gefasst sein, derart, dass eine Kartoffel, welche nach ihrem specifischen Gewicht 22 Proc. Stärke enthalten soll, eben so gut auch 24 oder andererseits auch nur 20 Proc. enthalten könne.

Bei der Benutzung der Tabelle, die eigentlich für den Spiritusfabrikanten berechnet ist, ist ferner zu beachten, dass die darin angegebenen Zahlen dem wahren Stärkegehalt nicht genau entsprechen, weil bei den zu Grunde gelegten Stärkebestimmungen auch der in den Kartoffeln enthaltene Zucker (Dextrin) mitbestimmt wurde. Saare¹⁾ hat nun aber ge-

¹⁾ Z. Spir. 1884, 193.

funden, dass reife Kartoffeln 1,6—1,8 Proc. Dextrose enthalten, was auf Stärke umgerechnet 1,4—1,6 Proc. betragen würde. Demnach muss der Stärkefabrikant, wenn er vorstehende Tabelle benutzt, von dem angegebenen Stärkegehalt 1,5 Proc. in Abzug bringen. Beim Lagern der Kartoffeln werden sich diese Verhältnisse wahrscheinlich noch anders gestalten.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln kann auf indirectem und directem Wege geschehen. Bei der indirecten Bestimmung wird das specifische Gewicht einer Flüssigkeit demjenigen des festen Körpers gleichgemacht und dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit durch Aräometer oder auf irgend eine andere Weise bestimmt. Diese indirecte Methode führte Krocker in die Praxis ein. Es werden eine grössere Anzahl Kartoffeln (20—30) in ein zum Theil mit Wasser gefülltes cylindrisches Glas gebracht und unter Umrühren von einer concentrirten Salzlösung so viel hinzugefügt, bis etwa $\frac{1}{3}$ der Kartoffeln zu Boden sinkt, $\frac{1}{3}$ in der Flüssigkeit schwimmt und $\frac{1}{3}$ an der Oberfläche schwebt. Hierauf bestimmt man das specifische Gewicht der Flüssigkeit, dem also das specifische Gewicht der Kartoffeln entspricht, und liest aus der obigen Tabelle den Stärkegehalt ab. Man verfährt auch wohl so, dass man eine Anzahl Gefässe mit Salzlösungen verschiedener Concentrationen nebeneinander aufstellt und die zu prüfenden Kartoffeln nacheinander in die verschiedenen Lösungen bringt, bis man die dem specifischen Gewicht der Kartoffeln entsprechende Concentration findet.

Die Krocker'sche Methode liefert einerseits sehr wenig zuverlässige Resultate, andererseits ist ihre Ausführung sehr umständlich, sie ist deshalb wenig zu empfehlen.

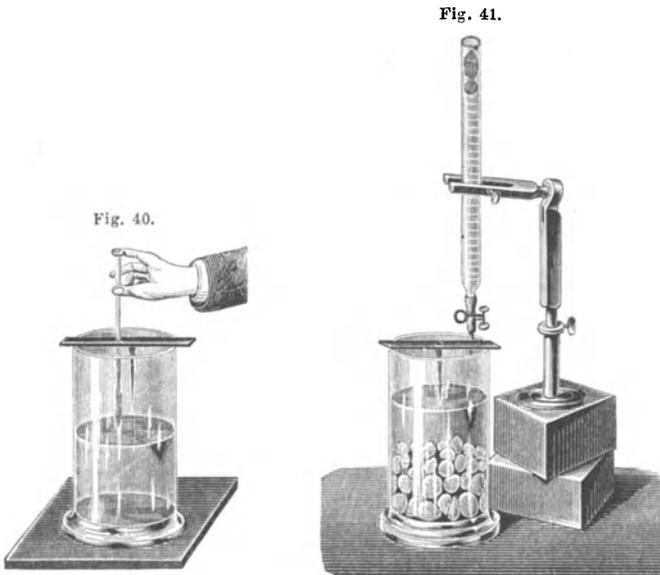
Zu genaueren Resultaten führt die Bestimmung des specifischen Gewichts auf directem Wege. Nach der bekannten Formel $s = \frac{g}{v}$ findet man das specifische Gewicht eines Körpers, indem man das absolute Gewicht desselben durch das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser dividirt. Es kommt bei dieser Bestimmung also darauf an festzustellen, wie viel das einer gewogenen Menge Kartoffeln gleiche Volumen Wasser wiegt. Dies geschieht nach Stohmann auf folgende Weise.

Man füllt einen etwa 3 Liter fassenden Glascylinder unter Anwendung genau justirter Maassgefässe mit Wasser, bis die von einer über den Cylinder gelegten Brücke herabreichende feine Metallspitze den Wasserspiegel gerade berührt. Wenn man die letzte Wassermenge vorsichtig aus einer graduirten Bürette zufließen lässt, so hält es nicht schwer, den Punkt genau zu treffen. Die Menge des in den Cylinder gelassenen Wassers wird notirt, der Cylinder dann geleert und sorgfältig getrocknet. Hierauf wägt man genau 1000 g Kartoffeln ab, thut sie in den Cylinder und füllt

abermals bis zur Nadelspitze mit Wasser auf. Der Wenigerverbrauch entspricht dem Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers und die Anzahl der Cubikcentimeter des letzteren drückt das Gewicht desselben in Grammen aus. Es enthalten z. B.

der Cylinder leer	2850 ccm
mit 1000 g Kartoffeln	1949 -
so ist das Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers	<u>901 ccm,</u>

mithin ist das spezifische Gewicht $= \frac{1000}{901} = 1,109$, dies entspricht nach der Tabelle auf Seite 376 = 20,1 Proc. Stärke.



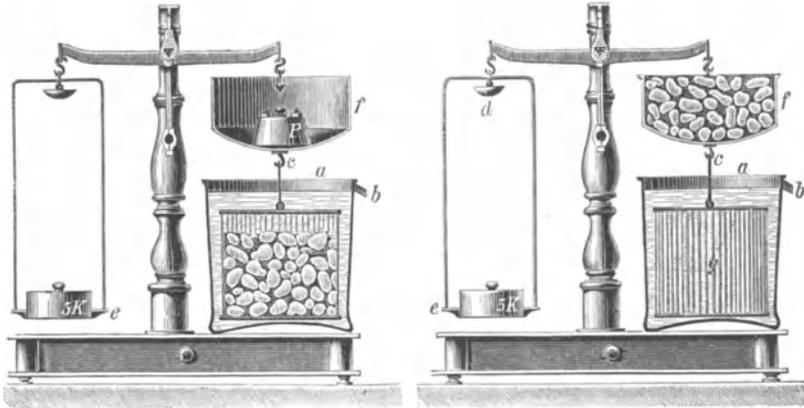
Wenn die Bestimmung mit Sorgfalt ausgeführt wird, wenn man namentlich darauf achtet, dass die Kartoffeln gut gereinigt sind und sich an dieselben im Wasser keine Luftblasen ansetzen, so liefert sie sehr genaue Resultate. (Siehe Figur 40 und 41.)

Die von Schwarzer und Schertler construirten Apparate bieten dem einfachen Stohmann'schen gegenüber keine Vortheile, sie sind dagegen nach Märcker weniger genau.

Eine andere Bestimmung des specifischen Gewichts beruht bekanntlich auf dem Archimedischen Princip, nach welchem ein Körper unter Wasser so viel von seinem Gewicht verliert, als die von ihm verdrängte Wassermenge wiegt. Wägt man also die Kartoffeln erst in Luft und darauf im Wasser, so giebt die Differenz der Gewichte an, wie viel die durch das Volumen der Kartoffeln verdrängte Wassermenge wiegt, und man erhält

das spezifische Gewicht derselben, wenn man ihr absolutes Gewicht durch das Differenzgewicht dividirt.

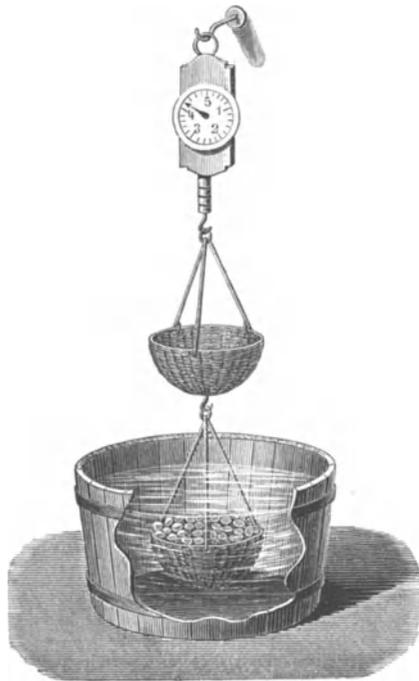
Fig. 42.



Um diese Wägungen schnell ausführen zu können, sind verschiedene Wagen construirt worden.

Die erste war diejenige von Fesca (Fig. 42). Es befindet sich an dem rechten Wagebalken unter der dicht an demselben angebrachten Schale ein Korb, der in ein Gefäß mit Wasser vollständig eintaucht. Man legt nun auf die linke Wagschale ein Gewichtstück von 5 kg und bringt durch Einschütten von Kartoffeln in die über dem Korbe befindliche rechte Wagschale die Wage ins Gleichgewicht. Sodann werden die Kartoffeln aus der Wagschale in den Korb gebracht, dadurch verlieren sie an Gewicht, und um das Gleichgewicht wieder herzustellen, muss man nun in die rechte Wagschale wiederum Gewichte legen, welche alsdann angeben, wie viel das durch die Kartoffeln verdrängte Wasser wiegt. Musste man z. B. 4502 g zulegen, so ist das spec. Gew. $\frac{5000}{4502} = 1,11$.

Fig. 43.



Es sind dieser Wage Tabellen beigegeben, aus denen man unmittelbar aus dem Gewichte des verdrängten Wassers den Stärkemehlgehalt ersehen kann.

Von Hurtzig (Fig. 43) wurde eine Federwage construiert, die eine sehr schnelle Bestimmung ermöglicht, und Schwarzer verwandelte dieselbe in eine Decimalwage mit Laufgewicht und einer Theilung auf dem Wagebalken, so dass gleich die Stärkeprocente abgelesen werden können. Ausserdem existirt noch eine Decimalwage, welche gleich mit dem Wasserbehälter verbunden ist, von Reimann (Fig. 44), und letzterer hat neuer-

Fig. 44.

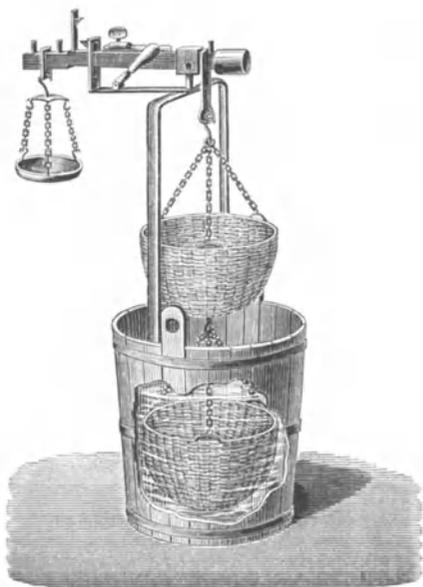
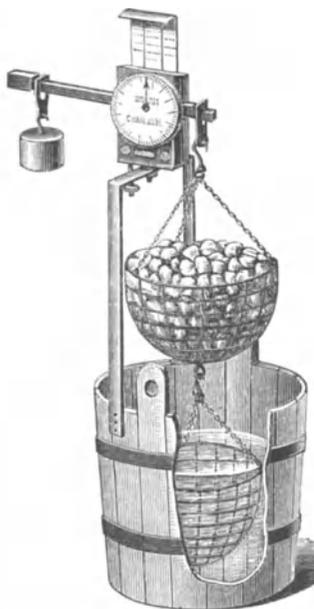


Fig. 45.



dings noch eine andere Wage construiert, indem er Decimal- und Federwage in sehr zweckmässiger Weise combinirte (Fig. 45).

Aus den vorstehenden Abbildungen ist die Einrichtung der angeführten Wagen und die Art, wie dieselben beim Gebrauch zu handhaben sind, ohne Weiteres ersichtlich.

Die Ausführung der Bestimmung ist bei allen genannten Wagen dieselbe, nur geben die von Hurtzig, Schwarzer und Reimann nicht wie die Fesca'sche Wage an, wie viel das durch die Kartoffeln verdrängte Wasser wiegt, sondern wie viel die Kartoffeln selbst unter Wasser wiegen. Aus der folgenden, Märcker's Handbuch der Spiritusfabrikation entnommenen Tabelle kann man den der gefundenen Gewichtszahl entsprechenden

Gehalt an Trockensubstanz und Stärkemehl direct ablesen. Jedoch muss natürlich auch hier für die Zwecke der Stärkefabrikation bei den angegebenen Zahlen für den Stärkegehalt 1,5 Proc. in Abzug gebracht werden.

Tabelle zur Bestimmung des Stärke- und Trockengehaltes der Kartoffeln nach dem specifischen Gewicht mit Reimann's, Hurtzig's und Schwarzer's Wage.

Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von :				Gehalt an Trockensubstanz	Gehalt an Stärkemehl	Gewicht der Kartoffeln unter Wasser bei Anwendung von :				Gehalt an Trockensubstanz	Gehalt an Stärkemehl	
2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln			2500 g Kartoffeln	7500 g Kartoffeln	10000 g Kartoffeln	5000 g Kartoffeln			
				pCt.	pCt.							
187·5	562·5	750	375	19·9	14·1	267·5	802·5	1070	535	28·3	22·5	
190	570	760	380	20·1	14·3	270	810	1080	540	28·5	22·7	
192·5	577·5	770	385	20·3	14·5	272·5	817·5	1090	545	28·7	22·9	
195	585	780	390	20·7	14·9	275	825	1100	550	29·1	23·3	
197·5	592·5	790	395	20·9	15·1	277·5	832·5	1110	555	29·3	23·5	
200	600	800	400	21·2	15·4	280	840	1120	560	29·5	23·7	
202·5	607·5	810	405	21·4	15·6	282·5	847·5	1130	565	29·8	24·0	
205	615	820	410	21·6	15·8	285	855	1140	570	30·2	24·4	
207·5	622·5	830	415	22·0	16·2	287·5	862·5	1150	575	30·4	24·6	
210	630	840	420	22·2	16·4	290	870	1160	580	30·6	24·8	
212·5	637·5	850	425	22·4	16·6	292·5	877·5	1170	585	31·0	25·0	
215	645	860	430	22·7	16·9	295	885	1180	590	31·3	25·5	
217·5	652·5	870	435	22·9	17·1	297·5	892·5	1190	595	31·5	25·7	
220	660	880	440	23·1	17·3	300	900	1200	600	31·7	25·9	
222·5	667·5	890	445	23·5	17·7	302·5	907·5	1210	605	32·1	26·3	
225	675	900	450	23·7	17·9	305	915	1220	610	32·3	26·5	
227·5	682·5	910	455	24·0	18·2	307·5	922·5	1230	615	32·5	26·7	
230	690	920	460	24·2	18·4	310	930	1240	620	33·0	27·2	
232·5	697·5	930	465	24·6	18·8	312·5	937·5	1250	625	33·2	27·4	
235	705	940	470	24·8	19·0	315	945	1260	630	33·4	27·6	
237·5	712·5	950	475	25·0	19·2	317·5	952·5	1270	635	33·6	27·8	
240	720	960	480	25·2	19·4	320	960	1280	640	34·1	28·3	
242·5	727·5	970	485	25·5	19·7	322·5	967·5	1290	645	34·3	28·5	
245	735	980	490	25·9	20·1	325	975	1300	650	34·5	28·7	
247·5	742·5	990	495	26·1	20·3	327·5	982·5	1310	655	34·9	29·1	
250	750	1000	500	26·3	20·5	330	990	1320	660	35·1	29·3	
252·5	757·5	1010	505	26·5	20·7	332·5	997·5	1330	665	35·4	29·6	
255	765	1020	510	26·9	21·1	335	1005	1340	670	35·8	30·0	
257·5	772·5	1030	515	27·2	21·4	337·5	1012·5	1350	675	36·0	30·2	
260	780	1040	520	27·4	21·6	340	1020	1360	680	36·2	30·4	
262·5	787·5	1050	525	27·6	21·8	342·5	1027·5	1370	685	36·6	30·8	
265	795	1060	530	28·0	22·2							

Bei der Ausführung der specifischen Gewichtsbestimmung mit den erwähnten Wagen dürfen folgende Vorsichtsmassregeln nicht ausser Acht gelassen werden, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen.

Die Kartoffeln müssen rein und trocken sein, faule, erfrorene, kranke, verdorbene, unreife, verschrumpfte, stark keimte oder sonst anormale

Kartoffeln dürfen nicht verwendet werden, da die Tabelle sich nur auf gesunde Kartoffeln bezieht. Das Wasser soll womöglich destillirtes (Condenswasser) sein oder Regenwasser, da sich aus Brunnenwasser kohlen-saurer Kalk abscheidet und durch Ansetzen an die Ketten und den Korb sich das Gewicht der letzteren verändern kann. Die Temperatur des Wassers muss 14° R. = $17,5^{\circ}$ C. betragen, da die Tabellen für diese Temperatur ermittelt sind, und die Kartoffeln müssen eine ebensolche Temperatur haben. Der in's Wasser tauchende Korb soll sich immer gleich weit unter Wasser befinden, weil sonst die Ketten bald mehr, bald weniger in's Wasser eintauchen und demgemäss das Gewicht beeinflussen. Am sichersten erreicht man dies, wenn man den mit einem Einflussrohr versehenen Wasserbehälter vor jeder neuen Bestimmung immer wieder bis zum Ueberlaufen vollgiesst. Die Luftblasen in dem unter Wasser befindlichen Korbe sind durch Auf- und Abbewegen desselben zu entfernen. Zur Bestimmung ist es endlich nothwendig, eine Probe von mindestens 5 kg zu verwenden, da bei der grossen Verschiedenheit auch der unter ganz gleichen Verhältnissen gewachsenen Kartoffeln eine kleinere Menge keinen Anhalt zur Beurtheilung eines grösseren Postens geben würde.

B. Untersuchung der Stärke.

Aus welchen Materialien die Stärke auch immer gewonnen worden ist, sie zeigt stets dieselbe chemische Zusammensetzung, so dass man durch chemische Untersuchung den Ursprung einer Stärke nicht nachweisen kann. Vielfach kommen jedoch in der Handelsstärke Reste der Rohmaterialien vor, aus welchen die Stärke gewonnen wurde, so dass man daraus mittelst chemischer Reactionen erkennen kann, was für Stärke man vor sich hat. Diese Reactionen werden aber bei der Prüfung der Stärke weniger angewendet, sie dienen mehr zur Untersuchung von Mehlen, auch sind dieselben mit Bezug auf die Stärke nicht immer stichhaltig, so dass man durch ihre Ausführung nicht mit Sicherheit sich ein richtiges Urtheil bilden kann.

Nur zwei Untersuchungsmethoden sollen hier erwähnt werden, die in der Praxis wohl in Anwendung kommen. Die erste ist die Methode von Böttger¹⁾, nach welcher man leicht kleberhaltige Stärke, neben kleberfreier (Arrowroot, Kartoffelstärke) erkennen kann. Man erhitzt 1 g Stärke mit 180 ccm zum Sieden und rührt den Kleister kräftig mit einem Glasstabe um. Enthält die Stärke Kleber, auch nur die geringsten Mengen, so bildet sich ein Schaum, der bestehen bleibt, wenn das Sieden aufhört; enthält sie keinen Kleber, so vergeht er dagegen, sobald das Kochen nachlässt. (Den Klebergehalt kann man übrigens auch durch eine Stickstoff-

¹⁾ Pol. Notizbl. 1869, No. 15.

bestimmung nachweisen.) — Die zweite betrifft die Bestimmung von Arrowroot neben Kartoffelstärke. Es wird 1 Th. Wasser mit 10 Th. eines Gemisches von 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Wasser 10 Minuten lang geschüttelt; war Arrowroot vorhanden, so lagert sich die Stärke vollständig ab; ist Kartoffelstärke zugegen, so bildet sich eine gallertartige, nach frischen Bohnen riechende Masse.

Die sichersten Resultate giebt die Untersuchung mit Hilfe des Mikroskops. Vermöge der charakteristischen Gestalt und der unterschiedlichen Grösse der Körner einzelner Stärkearten gelingt es leicht, die verschiedenen Stärkemehlsorten zu unterscheiden. Bezüglich der genauen Beschreibung der mikroskopischen Beschaffenheit der verschiedenen Stärkesorten verweisen wir auf Nägeli's „Die Stärkekörner“, auf J. Wiesner, technische Mikroskopie, und auf die Arbeit über „Stärke“ von A. Tschirch in der „Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie“ (Verlag: Urban u. Schwarzenberg in Wien und Leipzig, 1886).

Für die Bestimmung der im Handel vorkommenden Stärkesorten mögen besonders empfohlen werden die für diesen Zweck zusammengestellten Tabellen über Form und Grössenverhältnisse der verschiedenen Stärkearten von A. Tschirch (in der oben erwähnten Arbeit) und von August Vogl, wie sie in „L. v. Wagner's Stärkefabrikation“ mitgeteilt wird.

Die Grösse der Körner wird entweder mittelst Mikrometer bestimmt oder nach der sehr sicheren Wägungsmethode von Schön. Man verfährt nach derselben wie folgt. Es wird eine kleine Menge trockenen Stärkemehls unter das Mikroskop gebracht und die Vergrösserung so eingerichtet, dass 20 Körnchen im Gesichtspunkte wahrgenommen werden. Die Umrisse derselben zeichnet man mittelst eines Zeichenapparates auf Papier, dann verschiebt man den Objectträger, um eine neue Anzahl von Stärkekörnern abzuzeichnen und wiederholt dies, bis man 100 Bilder hat; diese werden mit der Scheere sorgfältig ausgeschnitten, gewogen und das Gewicht durch 100 dividirt. Man hat dann das Mittelgewicht eines Stärkebildes. Ausserdem wägt man ein kreisrundes Stück desselben Papiers von bekanntem Durchmesser und kann nun den Durchmesser eines Papierstärkebildes, und wenn man die Vergrösserung in Rechnung zieht, den Durchmesser des Stärkekorns bestimmen.

Ueber die Grössenverhältnisse der Stärkekörner wird von Märcker nach Wiesner's Angaben folgende Zusammenstellung gegeben:

	Kleine Körner		Grosse Körner	
	Grenzwerthe	Häufigster Werth	Grenzwerthe	Häufigster Werth
Gerste	0·0016—0·0064	0·0046 mm	0·0108—0·0328	0·203 mm
Weizen	0·0022—0·0082	0·0022 -	0·0111—0·0410	0·0282 -
Roggen	0·0022—0·0090	0·0063 -	0·0144—0·0475	0·0369 -

	Einzelne Körner		Zusammengesetzte Körner		
Kartoffeln	0·060	—0·100	0·070 mm	—	—
Hafer	0·003	—0·011	0·008 -	0·014 —0·054	0·031 mm
Reis	0·003	—0·007	0·005 -	0·018 —0·036	0·022 -
Mais	0·0072	—0·0325	0·020 -	—	0·047 -

Ausserdem wurde im Laboratorium der Spiritusfabrikanten in Deutschland gefunden, als:

mittlerer Durchm. der Küstriner Stärke B. K. M. F.	= 0·0355 mm
-	- Prima - Genthin	= 0·0328 -
-	- Prima-Abfallstärke -	= 0·0210 -
-	- Secunda-Stärke -	= 0·0169 -
-	- bei der Gewinnung der Secundastärke von der letzten Fluthe	= 0·0125 -
-	- von den Aussenbassins auf die Wiesen fortschwimmenden Körper	= 0·008 -

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke. Der Wassergehalt der Stärke ist ein sehr verschiedener, es enthält die mechanisch von Wasser befreite Kartoffelstärke, die „grüne“ Stärke, noch etwa 40 bis 45 Proc. Wasser, an der Luft gut getrocknete enthält nur noch 16 bis 18 Proc., welcher Gehalt sich aber durch Lagern an feuchten Orten bis auf 35 Proc. erhöhen kann. Gute Handelsstärke darf aber nicht über 18 Proc. Wasser enthalten, desshalb ist eine directe Bestimmung des Wassergehaltes nothwendig.

Am sichersten bestimmt man den Wassergehalt der Stärke, indem man 10—25 g derselben abwägt, sie erst eine Stunde bei 40—50° C. (ein sofortiges Erhitzen über 60° würde Verkleisterung hervorrufen) und dann 4—6 Stunden bei 120° C. trocknet, im Exsiccator erkalten lässt und wieder wägt. Der Gewichtsverlust giebt bei angewandten 10 g mit 10, bei angewandten 25 g mit 4 multiplicirt den Procentgehalt der Stärke an Wasser an.

Nach Bondonneau sollen durch Säuren, welche in Folge von Gährung oder durch Zusatz bei der Fabrikation in die Stärke gelangt sind, bei dieser Wasserbestimmung Fehler von 2—3 Proc. hervorgerufen werden, indem sich beim Trocknen Zucker bildet, welcher $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Wasser zurückhält. Er empfahl desshalb, der Stärke vor dem Trocknen 1—2 Tropfen Ammoniak zuzusetzen. Saare¹⁾ stellte indessen fest, dass ein Gehalt an Säure, selbst 0,1 Proc. Schwefelsäure, wie ihn die Handelsstärke nie haben darf, die Wasserbestimmung nicht beeinträchtigt. Es wird zwar Zucker gebildet, aber in so geringer Menge, dass die dadurch zurückgehaltene Wassermenge nicht in Betracht kommt. Diese Zuckerbildung

¹⁾ Z. Spir. 1884, 595.

wird aber auch durch Zusatz von Ammoniak keineswegs gehindert, somit ist derselbe unnütz, zumal die Bestimmung dadurch um viele Stunden verzögert wird.

Diese absolut beste und sicherste Methode der Wasserbestimmung nimmt für die Praxis zu viel Zeit in Anspruch und man hat deshalb Methoden erdnen, welche es gestatten, den Wassergehalt möglichst schnell mit einer für die Technik genügenden Genauigkeit zu bestimmen.

Eine solche Methode ist zunächst die von Scheibler¹⁾. Dieselbe beruht auf der Beobachtung, dass bei einer Mischung von 1 Th. Stärkemehl von 11,4 Proc. Feuchtigkeit mit 2 Th. Alkohol von 90° Tr. (0,8339 spec. Gew.) beide Substanzen unverändert bleiben, während feuchtere Stärke Wasser an Alkohol abgibt, trockenere dem Alkohol Wasser entzieht.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 41,7 g Stärke in ein mit Glasstopfen zu verschliessendes Glas gewogen und mit 100 ccm Alkohol von 90° Tr. übergossen. Unter öfterem Nachschütteln lässt man dasselbe 1 Stunde stehen, filtrirt durch ein trockenes Filter und bestimmt das spezifische Gewicht des Filtrats. Den Wassergehalt der Stärke liest man alsdann in der von Scheibler berechneten nachstehenden Tabelle ab.

Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols	Wassergehalt des Stärkemehles %	Grade Tralles	Spec. Gewicht des Alkohols
0	93·3	0·8226	22	86·4	0·8455	44	79·7	0·8643
1	93·1	0·8234	23	86·1	0·8465	45	79·5	0·8651
2	92·9	0·8243	24	85·8	0·8474	46	79·2	0·8658
3	92·6	0·8253	25	85·5	0·8484	47	78·9	0·8665
4	92·3	0·8262	26	85·2	0·8493	48	78·6	0·8673
5	92·0	0·8271	27	84·9	0·8502	49	78·4	0·8680
6	91·7	0·8281	28	84·6	0·8511	50	78·1	0·8688
7	91·4	0·8291	29	84·3	0·8520	51	77·8	0·8695
8	91·2	0·8300	30	84·0	0·8529	52	77·5	0·8703
9	90·9	0·8311	31	83·7	0·8538	53	77·3	0·8710
10	90·5	0·8323	32	83·4	0·8547	54	77·1	0·8716
11	90·1	0·8335	33	83·1	0·8555	55	76·8	0·8723
12	89·8	0·8346	34	82·8	0·8563	56	76·5	0·8731
13	89·5	0·8358	35	82·5	0·8571	57	76·3	0·8738
14	89·1	0·8370	36	82·2	0·8579	58	76·0	0·8745
15	88·7	0·8382	37	81·9	0·8587	59	75·7	0·8753
16	88·3	0·8394	38	81·6	0·8595	60	75·4	0·8760
17	88·0	0·8405	39	81·3	0·8603	61	75·2	0·8767
18	87·7	0·8416	40	80·9	0·8612	62	74·9	0·8775
19	87·4	0·8426	41	80·6	0·8620	63	74·6	0·8783
20	87·1	0·8436	42	80·3	0·8627	64	74·3	0·8791
21	86·7	0·8446	43	80·0	0·8635	65	74·0	0·8798

¹⁾ Dingl. 192, 504.

Scheibler hat auch ein Aräometer construirt, an welchem man den Wassergehalt direct ablesen kann.

Eine zweite Methode ist die von Bloch¹⁾ mittelst des von ihm construirten Apparates, des Feculometer (fécul Kartoffelstärke). Die Methode beruht darauf, dass 10 g absolut trockener Stärke, mit Wasser aufgerührt, nach dem Absetzen einen Raum von 17,567 ccm einnehmen. Enthält die Stärke Wasser, so werden 10 g nicht mehr so viel Wasser aufnehmen, also einen entsprechend kleineren Raum nach dem Absetzen ausfüllen. Das Feculometer besteht aus einem oben durch Glasstöpsel verschliessbaren weiten Glasrohre, an dessen unterem Ende ein engeres, unten geschlossenes Glasrohr angeschmolzen ist, welches mit Theilstrichen versehen ist, von denen man den Procentgehalt an Stärke abliest. Der Gang der Bestimmung ist folgender. Man wägt 10 g ab, rührt sie zu einem Brei an und bringt sie in das Rohr; alsdann setzt man den Glasstöpsel auf, schüttelt gut um, spült das an den Wänden hängende Stärkemehl herunter, lässt 1—2 Stunden stehen und liest ab. Der Theilstrich, bis zu welchem die abgelagerte Stärkeschicht reicht, giebt den Procentgehalt an trockener Stärke an.

Der Apparat ist nur für Kartoffelstärke bestimmt, was auch der Name schon andeutet. Er liefert nach Bondonneau bei Stärke von guter Beschaffenheit gute Resultate, dagegen sehr schlechte bei Stärke, welche in Gährung gekommen ist oder Verunreinigungen enthält. Saare²⁾ hat dagegen gefunden, dass das Princip, auf welchem das Instrument basirt, nicht stichhaltig ist, da das Volumen, welches absolut trockene Stärke mit Wasser gemischt einnimmt, nicht immer 17,567 ccm beträgt, sondern dies ganz von der Grösse der Körner abhängt. Das Instrument giebt nach seinen Beobachtungen bei Prima-Stärke bis 4 Proc. zu wenig Stärke, bei Tertia-Stärke 1,5 Proc. zu viel Stärke. Desshalb, sagt er, sei dasselbe nicht geeignet zur Untersuchung der Handelsstärke, wohl aber anwendbar für Zwecke der Fabrikcontrole, namentlich, wenn es für die betreffenden Verhältnisse eingestellt wird.

Eine weitere Bestimmungsmethode rührt endlich von Saare³⁾ her. Nach Saare's Untersuchungen ist das specifische Gewicht der absolut trockenen Stärke immer gleich 1,65, d. h. 1 ccm Stärke = 1,65 g. Wenn aber 1,65 g Stärke einen Raum von 1 ccm einnehmen, so nehmen 100 g Stärke den Raum von $\frac{100}{1,65} = 60,60$ ccm ein. Füllt man nun 100 g trockener Stärke in einen 250 ccm fassenden Messkolben, so gebraucht man, um bis

¹⁾ Dingl. 211, 397.

²⁾ Z. Spir. 1883, 898 und Kalender für das landw. Gewerbe 1887.

³⁾ Z. Spir. 1884, 550.

zur Marke aufzufüllen, 250—60,60 ccm oder 189,40 ccm oder g Wasser, und der Inhalt des Kolbens wiegt dann 289,40 g. Nimmt man aber an, dass die Stärke nicht trocken ist, sondern 20 Proc. Wasser enthält, so würden, da in 100 g 80 g trockener Stärke sind, welche einen Raum von $\frac{80}{1,65} = 48,5$ ccm einnehmen, die 100 g zu prüfender Stärke einen Raum von $48,5 + 20$ ccm = 68,5 ccm ausfüllen. Man würde also, um bis zur Marke aufzufüllen, $250 - 68,50 = 181,5$ ccm oder g Wasser brauchen, und der Inhalt des Kolbens würde nun $100 \text{ g} + 181,5 \text{ g} = 281,5 \text{ g}$ wiegen, daraus folgt, dass das Gewicht des Kolbens um so geringer sein wird, je grösser der Wassergehalt ist.

Die Bestimmung wird folgendermassen ausgeführt. 100 g Stärke werden in einer Porzellanschale abgewogen, mit destillirtem Wasser zu einer Milch angerührt und in einen 250 ccm fassenden Kolben von bekanntem Gewicht gespült, dann bei $17,5^{\circ} \text{C.}$ bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben gewogen. Von dem Gewicht wird das des Kolbens abgezogen und der dem nun erhaltenen Gewicht entsprechende Stärkegehalt aus der folgenden Tabelle von Saare abgelesen.

Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke						
g	o/o	g	o/o	g	o/o	g	o/o
289·40	0	283·10	16	277·20	31	271·25	46
289·00	1	282·70	17	276·80	32	270·90	47
288·60	2	282·30	18	276·40	33	270·50	48
288·20	3	281·90	19	276·00	34	270·10	49
287·80	4	281·50	20	275·60	35	269·70	50
287·40	5	281·10	21	275·20	36	269·30	51
287·05	6	280·75	22	274·80	37	268·90	52
286·65	7	280·35	23	274·40	38	268·50	53
286·25	8	279·95	24	274·05	39	268·10	54
285·85	9	279·55	25	273·65	40	267·75	55
285·45	10	279·15	26	273·25	41	267·35	56
285·05	11	278·75	27	272·85	42	266·95	57
284·65	12	278·35	28	272·45	43	266·55	58
284·25	13	277·95	29	272·05	44	266·15	59
283·90	14	277·60	30	271·65	45	265·75	60
283·50	15						

Diese Bestimmung, die wieder nur für Kartoffelstärke anzuwenden ist, ist leicht auszuführen und giebt bis auf halbe Procente richtige Resultate.

Untersuchung auf Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls. Die Verunreinigungen und Verfälschungen des Stärkemehls können organischer oder mineralischer Natur sein. Die mineralischen bestehen meist aus Sand, Gyps, Kreide, Schwerspath, Thon. Man bestimmt

sie, indem man eine gewogene Menge Stärke entweder verascht und die Asche untersucht, oder indem man die Stärke löst und den Rückstand prüft. Die Lösung kann entweder durch Malzaufguss erfolgen, oder wenn die Mineralsubstanzen von Salpetersäure nicht angegriffen werden (Sand und Schwerspath) durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure. — Nach Cailletot schüttelt man 4—5 g fein gepulverte Stärke mit Chloroform. Da Chloroform ein specifisches Gewicht von 1,487 bis 1,527 besitzt, lufttrockene Stärke aber ein solches von nur 1,4, so wird beim Schütteln die Stärke obenauf schwimmen, während die schwereren Verfälschungsmittel zu Boden sinken.

Die organischen Verunreinigungen (Stippen) können nach Curdes herrühren von Kohlenstaub, Staub, Resten von Kartoffelschalen, Pilzsporen, abgestorbenen Algen, Holztheilchen, Fäden von Säcken, Pilzmycel etc. Um darauf zu prüfen, löst man die Stärke mit Malzaufguss und untersucht den Rückstand. Die Verfälschungen mit organischen Substanzen bestehen wohl nur in dem Zusatze einer billigen Stärkeart zu einer feineren. Am besten lässt sich eine solche Fälschung durch das Mikroskop erkennen.

C. Untersuchung der Abfallproducte.

Die Abfallproducte bestehen aus den Rückständen, welche als Futtermittel verwendet werden (Pülpe), und dem Waschwasser, das theilweise zur Düngung benutzt wird, meistens aber unbenutzt wegfließt. Die Untersuchung dieser Producte auf ihren Nähr- und Düngewerth gehört nicht hierher. Will man in der Pülpe oder in den Abfällen der Weizenstärkefabriken den Stärkegehalt ermitteln, so muss die Methode der Stärkebestimmung mit Malz nach Märcker angewendet werden, da hier eine Bestimmung unter directer Anwendung von Säuren stets viel zu hohe Resultate ergeben würde.

Eine öftere Untersuchung der Pülpe auf Stärke ist nach Saare¹⁾ zur Controle der Ausbeute in der Kartoffelstärkefabrikation durchaus nothwendig, da bei schlechter Zerkleinerung durch Reibe und Mahlgang häufig grössere Mengen von Stärke in den nicht zerrissenen Zellen aufgespeichert bleiben (gebundene Stärke) und wegen mangelhafter Leistungsfähigkeit der Sieb- und Auswaschvorrichtungen „auswaschbare Stärke“ mit in die Pülpe übergeht. Zur Untersuchung wird 1 kg Pülpe mit einer grossen Menge Wasser durch ein Rosshaarsieb ausgewaschen, das ablaufende Wasser nochmals durch feinste Seidengaze gewaschen, und die sich aus diesem Wasser absetzende Stärke auf einem Filter gesammelt, erst bei 50°, dann bei 120° getrocknet und gewogen. Der Pülpenrückstand wird getrocknet und in

¹⁾ Z. Spir. 1888, 301 u. 1889, 351.

der lufttrockenen Substanz die absolute Trockensubstanz und die Stärke (durch Aufschliessen im Dampftopf) bestimmt. Der Gesamttrockensubstanzgehalt setzt sich zusammen aus dem gefundenen Trockensubstanzgehalt der ausgewaschenen Pülpe (Proc. Tr.) und der gefundenen auswaschbaren Stärke (Proc. c), die Gesamtstärke aus der durch die Analyse gefundenen gebundenen Stärke (Proc. b) und der ausgewaschenen Stärke (Proc. c). Zur Controle der Ausbeute wird nun berechnet:

1. der Procentgehalt der von auswaschbarer Stärke völlig befreiten wasserfreien Pülpe (Pülpetrockensubstanz) an Stärke $= \frac{b \times 100}{\text{Tr.}}$;

2. der Gehalt der Gesamtstärke an auswaschbarer Stärke $= \frac{c \times 100}{b + c}$.

Der Procentgehalt der Pülpetrockensubstanz an gebundener Stärke soll im Allgemeinen 60 Proc. nicht übersteigen, derjenige der Gesamtstärke an auswaschbarer Stärke höchstens 5 Proc. betragen.

D. Untersuchung der bei der Stärkefabrikation verwendeten Hilfsrohstoffe.

Hier kommt in der Hauptsache das zu verwendende Wasser in Betracht. Dasselbe soll farblos und frei von darin suspendirten Stoffen sein, darf keinen fauligen Geruch nach Schwefelwasserstoff haben und darf auch nicht zu hart sein. Auf diese Eigenschaften ist es also vor der Verwendung zu prüfen. In Betreff der Ausführung dieser Untersuchungen verweisen wir auf das Kapitel „Wasseruntersuchung“. Ebenso muss, was die Prüfung der noch etwa zur Verwendung kommenden Chemikalien, Aetzalkalien, Soda, Salzsäure, auf ihre Reinheit anlangt, auf die betreffenden anderen Abschnitte verwiesen werden.

Spiritus¹⁾.

Von

Dr. A. Morgen,

I. Assistent an der agricultur-chem. Versuchsstation zu Halle a. S.

Durch die Thätigkeit eines Gährungserregers, der Hefe, wird Zucker in der Weise zersetzt, dass sich neben Kohlensäure Alkohol bildet, nach der Gleichung:



Der Zucker ist also die eigentliche Muttersubstanz des Alkohols. Trotzdem werden, besonders in Deutschland, zur Erzeugung von Alkohol Materialien verwendet, welche nicht Zucker, sondern Stärkemehl²⁾ enthalten. Die Gewinnung des Alkohols aus stärkemehlhaltigen Materialien geschieht in der Weise, dass die Stärke durch die Wirkung eines Fermentes, der Diastase, zuvor in Zucker umgewandelt wird.

Stärkemehl und Zucker sind also die werthbestimmenden Bestandtheile aller Materialien für die Spirituserzeugung.

Bevor wir zur Besprechung der Untersuchung der einzelnen Arten der Rohmaterialien übergehen, geben wir zunächst die allgemeinen Vorschriften zur Bestimmung des Stärkemehls und der Zuckerarten.

¹⁾ Die Ausbildung wissenschaftlich exacter Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation ist das grosse Verdienst Märcker's. — Derselbe hat daher naturgemäss diesem Gegenstande in seinem Handbuch der Spiritusfabrikation (V. Aufl. 1890, Paul Parey, Berlin) die eingehendste Behandlung zu Theil werden lassen. Wir folgen in unseren Ausführungen in der Hauptsache dem Werke Märcker's, soweit es sich nicht um neuere Verfahren handelt, welche in demselben noch nicht Aufnahme finden konnten. Des beschränkten Raumes wegen müssen wir uns hier jedoch auf Besprechung der am meisten gebräuchlichen und bewährtesten Methoden beschränken.

²⁾ Ausser Stärkemehl noch andere Kohlehydrate: Dextrine, Inulin, Lichenin, Cellulose etc.

I. Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten und des Stärkemehls.

A. Bestimmung der Zuckerarten.

Für die Spiritusfabrikation kommen in Frage:

1. die Dextrose (das Umwandlungsproduct der Stärke durch Säuren),
2. die Maltose (das Umwandlungsproduct der Stärke durch Diastase),
3. der Invertzucker, Gemenge von Dextrose und Lävulose (das Umwandlungsproduct des Rohrzuckers durch Säuren oder Invertin).

Die sämtlichen genannten Zuckerarten besitzen das Vermögen, alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) zu reduciren, d. h. Kupferoxydul auszuscheiden. Die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls steht im bestimmten Verhältniss zu der Menge des Zuckers, jedoch ist dieses Verhältniss — das Reductionsvermögen — nicht nur bei den verschiedenen Zuckerarten ein verschiedenes, sondern auch, wie wir später sehen werden, bei ein und demselben Zucker, je nach dem Verhältniss zwischen Zucker und Kupfer, ein wechselndes. Auf dieser Einwirkung der Zuckerarten auf alkalische Kupferlösung beruhen die Bestimmungsmethoden der Zuckerarten.

Bereitung der alkalischen Kupferlösung (nach Allihn).

34,6 g krystallisirter Kupfervitriol werden in 500 ccm Wasser gelöst. Ferner 173 g Seignettesalz und 125 g Kalihydrat in 500 ccm Wasser gelöst. Beide Flüssigkeiten getrennt aufbewahrt.

1. Bestimmung der Dextrose.

Die Bestimmung kann entweder gewichtsanalytisch erfolgen, durch Wägung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls nach dessen Ueberführung in metallisches Kupfer, oder maassanalytisch, durch Feststellung des Volumens Zuckerlösung, welches zur Zersetzung eines bestimmten Volumens Fehling'scher Lösung nothwendig ist. Beide Methoden sind gleich brauchbar, jedoch die gewichtsanalytische nach den Verbesserungen, welche dieselbe in letzter Zeit durch Märcker, Allihn, Soxhlet u. A. erfahren hat, so einfach und sicher, dass sie fast vorzuziehen ist. Wir bemerken, dass jedoch zur Erreichung richtiger Zahlen die genaue Einhaltung der Vorschriften erforderlich ist.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung.

Man mischt in einer Porzellanschale von etwa 200 ccm Inhalt 30 ccm Kupferlösung mit 30 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung, fügt 60 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden. Zu der lebhaft siedenden Flüssig-

keit setzt man 25 ccm der auf Dextrose zu untersuchenden Flüssigkeit, welche jedoch nicht mehr als 1 Proc. Dextrose enthalten darf, kocht nochmals auf, filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul ab, wäscht schnell mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann zweimal mit Alkohol und zweimal mit Aether aus. Zum Filtriren bedient man sich eines Asbestfilters, welches in folgender Weise bereitet wird. Eine ca. 12 cm lange, 2 cm weite Glasröhre, an welche eine engere Ablaufröhre angeschmolzen ist, wird zunächst mit einem kleinen Pfropf aus Glaswolle versehen. Statt dieses Glaswollepfropfens verwendet man noch besser einen durchlochtem Platinconus, dessen Spitze in die engere Ablaufröhre hineinragt, während der umgebogene Rand auf dem Boden des weiteren Theiles der Glasröhre genau aufliegt. Man bringt dann die Röhre mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung und füllt, während man mit der Pumpe saugt, in die Röhre Asbest, welchen man vorher mit Salpetersäure, dann mit Kalilauge ausgekocht, ausgewaschen, geglüht und mit Wasser angeschlemmt hat. Man bringt so viel Asbest in die Röhre, dass der aus Glaswolle und Asbest bestehende Pfropf eine $1-1\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht bildet und drückt den Pfropf, indem man Wasser in die Röhre füllt und beständig mit der Pumpe saugt, mit einem Glasstabe so lange fest, bis das Wasser nur noch mit mässiger Schnelligkeit hindurchläuft. Auf die Auswahl des Asbestes ist zu achten; man muss solchen Asbest wählen, welcher weder durch Glühen, noch durch heisse Kalilauge oder Salpetersäure an Gewicht verliert.

Das in beschriebener Weise hergestellte Asbestfilter dient zum Abfiltriren des ausgeschiedenen Kupferoxyduls. Nachdem letzteres mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen ist, wird das Röhrchen mit dem Niederschlag $\frac{1}{2}$ Stunde bei $100-110^{\circ}$ C. getrocknet. Alsdann verbindet man dasselbe mittelst durchbohrten Kautschukstopfens und Glasröhre mit dem Kipp'schen Wasserstoffapparat (das Gas muss durch Schwefelsäure getrocknet werden). Man lässt einen kräftigen Strom Wasserstoff durch das Filtrirrohr hindurchstreichen, zündet das aus der engen Abflussröhre des Filtrirrohres ausströmende Gas an und erhitzt mittelst Brenners den Asbestpfropf mit dem darauf befindlichen Kupferoxydul so lange gelinde, bis das Oxydul in metallisches Kupfer übergeführt ist, was an der Farbenveränderung (zuerst Schwärzung, dann Umwandlung in rothes Metall) sehr leicht zu erkennen ist. Man entfernt jetzt die Flamme, lässt Wasserstoff bis zum Erkalten des Rohres hindurchstreichen, bringt das Rohr in einen geeigneten Exsiccator, lässt mindestens 15 Minuten darin stehen und wägt. Alsdann wird das Rohr gereinigt. Man löst zu diesem Zweck das Kupfer in starker Salpetersäure (die Lösung erfolgt fast momentan), saugt die Lösung mit der Luftpumpe ab, wäscht viermal mit heissem Wasser, zweimal mit Alkohol und Aether aus, trocknet bei 100 bis 110° und wägt

das leere Rohr alsdann zurück. Die Differenz der beiden Wägungen ist das Gewicht des Kupfers. Da das Asbestfilter durch das Filtriren der heissen alkalischen Flüssigkeit erfahrungsmässig doch noch 1—2 mg an Gewicht verliert, so ist es richtiger, für das leere Röhrchen, wie angegeben, das Endgewicht, nicht aber das Anfangsgewicht in Anrechnung zu bringen. Aus dem ermittelten Gewicht des Kupfers findet man das Gewicht der Dextrose nach der Tabelle von Allihn.

b) Maassanalytische Bestimmung.

Hierfür giebt Soxhlet nachstehende genaue Vorschrift¹⁾:

25 ccm der Kupfervitriollösung — 34,639 g in 500 ccm — mit dem gleichen Volumen der Seignettesalz-Natronlauge — 173 g Seignettesalz gelöst in 400 ccm Wasser und versetzt mit 100 ccm Natronlauge, enthaltend 500 g Natronhydrat im Liter — gemischt, werden in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt, und von der Zuckerlösung portionenweise so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit nach dem entsprechend langen Aufkochen nicht mehr blau erscheint. Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd — etwa auf 10 Proc. der Gesamtmenge — fest; man verdünnt nun die Zuckerlösung soweit, dass sie 1 Proc. Zucker enthält. Die wahre Concentration wird dann 0,9 bis 1,1 Proc. sein, welche geringe Abweichung von der gewünschten Concentration auf das Resultat keinen Einfluss hat. Man erhitzt nun neuerdings 50 ccm Fehling'scher Lösung, ohne dieselbe mit Wasser zu verdünnen, mit einer entsprechenden Menge der verdünnten Zuckerlösung — wenn man mit Traubenzucker arbeitet, also mit etwa 23 ccm — so lange, als für die betreffende Zuckerart erforderlich ist (bei Trauben- und Invertzucker, Lactose 2, bei Maltose 4, bei Milchzucker 6 Minuten) und giesst dann die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter; ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer selbstverständlich überflüssig, ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein; um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Filtrat im Becherglase mit Essigsäure an und versetzt mit Blutlaugensalzlösung; dunkle Rothfärbung zeigt Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa nur Spuren von Kupfer an, verändert sich die Farbe nicht, so ist alles Kupfer ausgefällt. War Kupfer in Lösung, so nimmt man zu einem neuen Versuche eine grössere Menge der Zuckerlösung, und zwar giebt die Intensität der Kupferreaction hierfür einen Anhaltspunkt. Erwies sich beim ersten Versuch das Filtrat von Kupfer frei, so nimmt man 1 ccm Zuckerlösung weniger u. s. w. u. s. w.

¹⁾ Nach Märcker's Handbuch S. 83.

In der Anstellung solcher Versuche fährt man so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 ccm verschiedene Mengen Zuckerlösung angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung kann als jene betrachtet werden, die gerade zur Zersetzung von 50 ccm Fehling'scher Lösung nothwendig ist. S. hat in der Regel nie mehr als 5—6 solcher Versuche angestellt, um die richtige Menge zu finden. Als Beispiel für die Ausführung einer Traubenzuckerbestimmung diene folgende, von S. ausgeführte Bestimmung. Von einem käuflichen Stärkezucker wurden 10 g auf 250 ccm Lösung gebracht; von dieser Lösung waren 8 ccm erforderlich, um 50 ccm Fehling'scher Lösung soweit zu zersetzen, dass die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war; 50 ccm Fehling'scher Lösung = 23,75 ccm, rund 24 ccm 1 procentiger Traubenzuckerlösung; 8 ccm der Zuckerlösung waren also auf 24 ccm oder 83,3 ccm auf 250 ccm aufzufüllen, um eine Lösung von annähernd 1 Proc. Gehalt an Traubenzucker zu erhalten; von dieser Lösung wurden zu 50 ccm Fehling'scher Lösung hinzugesetzt:

23,0 ccm	—	Filtrat	blaugrün,
24,0	- —	-	grünlich,
25,0	- —	-	gelb; keine Kupferreaction,
24,5	- —	-	mit Blutlaugensalz dunkelroth,
24,7	- —	-	hellroth,
24,8	- —	-	keine Kupferreaction.

Mithin verbraucht 24,75 ccm.

24,75 ccm der Zuckerlösung enthalten, da 50 ccm Fehling'scher Lösung durch 23,75 ccm 1 procentiger Traubenzuckerlösung (1 g in 100 ccm) zersetzt werden, 0,2375 g Traubenzucker; 250 ccm = 83,3 ccm ursprüngliche Lösung: 2,399 g und 250 ccm ursprünglicher Lösung = 10 g Substanz 7,20 g, mithin enthält die angewandte Substanz 72,0 Proc. wasserfreien Traubenzucker. Selbstverständlich kann man sich in den meisten Fällen die zweifache Auffüllung, um die geeignete Concentration zu erhalten, ersparen, da man ja meistens den Zuckergehalt der Substanz annähernd kennt und es genügt, die Concentration bis auf $\frac{1}{4}$ Proc. richtig zu haben.

Bei gefärbten Flüssigkeiten lässt sich der Kupfergehalt im Filtrat schwieriger durch die Blutlaugensalzprobe erkennen; die Schwefelwasserstoffreaction, an und für sich unempfindlicher, giebt noch schlechtere Resultate. In solchen Fällen hat Soxhlet folgendes Verfahren eingeschlagen welches in stark gefärbten Flüssigkeiten ebenso scharf eine geringe Kupfermenge anzeigt, als die Blutlaugensalzprobe in farblosen Flüssigkeiten; nur ist es etwas umständlicher. Man kocht das Filtrat im Becherglase mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa eine Minute und lässt 3—4 Minuten

ruhig stehen; hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Filtrirpapiers aus, das man um einen Glasstab gewickelt hat; war noch Kupfer in Lösung, so ist selbiges durch das Kochen mit Zuckerlösung als Kupferoxydul abgeschieden worden und färbt, da es sich während des kurzen Stehens zu Boden gesenkt hat, das Wischpapier roth. Grössere Mengen lassen sich schon durch den rothen Beschlag an Glaswand und Boden mit Leichtigkeit und Sicherheit erkennen. Mittelst dieser Reaction hat Soxhlet z. B. die Menge des unzersetzten Zuckers in käuflicher Zuckercouleur bestimmt, einer Flüssigkeit, die wohl die gefärbteste und für die Erkennung einer Farbenreaction ungünstigste sein dürfte. Zur Darstellung der Kupferlösung mit richtigem Kupfergehalt kann man ruhig Kupfervitriol benutzen, und zwar genügt es nach Soxhlet, den sogenannten chemisch reinen Kupfervitriol des Handels einmal umzukrystallisiren, indem man die heiss gesättigte und filtrirte Lösung kaltrührt; das zwischen Filtrirpapier trocken gepresste Krystallmehl, 24 Stunden in dünner Schicht an einem trockenen Orte ausgebreitet, hat dann den richtigen Wassergehalt. Selbstverständlich ist eine besondere Titerstellung mit reiner Dextrose empfehlenswerth.

2. Bestimmung der Maltose.

Die Bestimmung der Maltose geschieht im Allgemeinen in derselben Weise wie die der Dextrose, jedoch sind folgende Modificationen nothwendig.

1. Es genügt nicht ein einmaliges Aufkochen mit Fehling'scher Lösung, sondern man muss nach Soxhlet 4 Minuten kochen, weil die Maltose langsamer reducirt.

2. Die Fehling'sche Lösung muss unverdünnt angewendet werden. Man mischt also 30 ccm Kupferlösung mit 30 ccm Seignettesalzlösung ohne Zusatz von Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt 25 ccm der Maltoselösung hinzu und kocht 4 Minuten.

3. Die Berechnung ist eine andere. Während das Reductionsvermögen der Dextrose ein verschiedenes und abhängig von der Grösse des Kupferüberschusses ist, ist dasjenige der Maltose nach Soxhlet unabhängig vom Ueberschuss an Kupfer, sobald die Fehling'sche Lösung unverdünnt ist. In diesem Falle entsprechen 100 Th. wasserfreier Maltose = 113 Th. metallischen Kupfers.

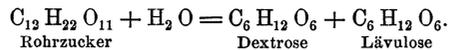
Nach Untersuchungen von Wein (Wochenschrift für Brauerei. 1886, 35) ist diese Angabe jedoch nur zutreffend, wenn die Concentration der Maltoselösung annähernd 1 Proc. beträgt; bei 0,6 Proc. ist das Reductionsverhältniss auch noch annähernd gleich, bei geringerer Concentration dagegen erhöht sich dasselbe von 113 Cu auf etwa 117 Cu. Wein hat nun eine Tabelle ausgearbeitet, welche auch für verschiedene Concentrationen

die den Kupfermengen entsprechende Menge Maltose angiebt. Wir lassen diese Tabelle hier folgen:

Milligramm Kupfer	Milligramm Maltose	Milligramm Kupfer	Milligramm Maltose
30	25,3	170	149,4
40	33,9	180	158,3
50	42,6	190	167,2
60	51,3	200	176,1
70	60,1	210	185,0
80	68,9	220	193,9
90	77,7	230	202,9
100	86,6	240	211,8
110	95,5	250	220,8
120	104,4	260	229,8
130	113,4	270	238,8
140	122,4	280	247,8
150	131,4	290	256,6
160	140,4	300	265,5

3. Bestimmung des Invertzuckers¹⁾.

Diese Bestimmung kommt in Frage bei Materialien, welche Rohrzucker enthalten. Der Rohrzucker reducirt als solcher Fehling'sche Lösung nicht; er muss zuvor durch Erhitzen mit Säuren in Invertzucker (Dextrose und Lävulose in äquivalenten Mengen) umgewandelt werden, nach der Gleichung:



Die Bestimmung des Invertzuckers geschieht genau in derselben Weise, wie diejenige der Dextrose, jedoch ist das Reductionsvermögen ein anderes. Dasselbe ist von Meissl wie folgt ermittelt:

Milligramme reducirtes Kupfer	Milligramme Invertzucker	ein Aequivalent Invertzucker reducirt Aequivalente Kupfer
428,2	245	9,9
400,1	225	10,1
360,3	200	10,2
318,9	175	10,3
276,8	150	10,5
233,2	125	10,6
188,9	100	10,7
142,9	75	10,8
96,0	50	10,9

¹⁾ Zur Bestimmung des Invertzuckers wird neuerdings das Soldainische Reagens, eine Auflösung von Kupferoxydhydrat in Kaliumbicarbonat, empfohlen; dasselbe scheint aber keinen Vorzug vor der Fehling'schen Lösung zu besitzen (vergl. Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1890, 18).

Auf die Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten neben einander und neben Dextrin kommen wir, soweit diese Bestimmungen für die Controle der Brennerei erforderlich sind, später bei Untersuchung der Maische zurück. Eine eingehende Besprechung der für diesen Zweck erforderlichen Methoden bringt Märcker in seinem Handbuch, 5. Auflage Seite 87.

Die Methode der Zuckerbestimmung durch Gährung siehe weiter unten bei Untersuchung der Melasse.

B. Bestimmung des Stärkemehls.

Eine Bestimmung des Stärkemehls ist nur nach dessen Ueberführung in Zucker (Dextrose durch Säuren, oder Maltose durch Diastase) möglich. Hierzu verwendete man früher verdünnte Schwefelsäure, dieselbe wirkt jedoch langsam und nur bei höherer Temperatur unter Druck (115—120°). Viel energischer, schon bei Siedehitze ohne Druck, wirkt nach Sachsse die Salzsäure. Derselbe schlug folgendes Verfahren vor: 3 g Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht werden 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Wie Märcker und der Verfasser fanden, erhält man bei dieser Vorschrift nicht richtige Zahlen; man findet nur, wie auch Sachsse selbst angiebt, ca. 96—97 Proc. des Stärkemehls. Die Lösung färbt sich nämlich braungelb, indem theilweise Zersetzung eintritt. Um richtige Zahlen zu erhalten, hat man nach Märcker und dem Verfasser wie folgt zu verfahren:

3 g Stärkemehl werden mit 200 ccm Wasser verkleistert und mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht 2 Stunden lang in schwachem Kochen gehalten. Zur Verhinderung der Wasserverdunstung nimmt man das Kochen in Kochflaschen mit aufgesetztem, 0,5—1,0 m langem Glasrohr vor, ein Rückflusskühler ist unnöthig. Nach dem Erkalten neutralisirt man die Salzsäure mit Kalilauge soweit, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt, und füllt auf 500 ccm auf. In 25 ccm dieser Lösung bestimmt man die Dextrose wie S. 391 angegeben.

Aus der Dextrose findet man die Stärke durch Multiplication mit 0,9 nach der Gleichung:

$$\begin{array}{r} \text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 \quad \text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_5 \\ \text{Dextrose} : \text{Stärke} = 10 : 9 \\ 180 \qquad \qquad 162. \end{array}$$

II. Untersuchung der Rohmaterialien.

A. Stärkemehlhaltige Rohmaterialien.

1. Kartoffeln.

a) Bestimmung des Stärkemehls.

Eine genaue Ermittlung des Stärkemehls in den Kartoffeln ist nur auf chemischem Wege möglich. Annähernde, in vielen Fällen ausreichende Werthe erhält man auch durch die Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln (vergl. S. 375), da im Allgemeinen eine Relation zwischen dem specifischen Gewicht und dem Gehalt an Trockensubstanz und Stärke besteht.

α) Bestimmung auf chemischem Wege.

Vorbereitung. 1—2 kg einer guten Durchschnittsprobe der Kartoffeln wird in Scheiben geschnitten, auf eine Schnur gezogen, getrocknet, durch etwa 12stündiges Liegenlassen an der Luft in den lufttrocknen Zustand übergeführt und auf einer Mühle grob zerkleinert. Ein Theil dieser Substanz dient zur Wasserbestimmung (in Liebig'schen Enten im Leuchtgasstrom), eine Durchschnittsprobe wird staubfein gemahlen. Diese feine Pulverung ist zur Erlangung richtiger Resultate durchaus nothwendig. Man verwendet zum Pulverisiren zweckmässig eine nach Märcker's Angaben vom Mechaniker Dreelfs in Halle construirte Mühle. Diese feine Substanz dient zur Stärkebestimmung, jedoch muss darin, da beim Mahlen der Wassergehalt sich ändert, auch noch der Wassergehalt bestimmt werden.

Stärkebestimmung. Es handelt sich zunächst darum, die Stärke zu extrahiren. Während man in der Salzsäure, wie oben gezeigt, ein vorzügliches Mittel zur Ueberführung der Stärke in Dextrose besitzt, ist dieselbe zur Extraction nicht geeignet, da durch die Einwirkung der Salzsäure auf die Kartoffeltrockensubstanz ausser dem Stärkemehl noch andere Stoffe derart verändert werden, dass sie Fehling'sche Lösung reduciren; das Resultat würde also zu hoch ausfallen.

Die Frage, wie man die Stärke extrahiren kann, ohne andere Substanzen anzugreifen, hat die Analytiker vielfach beschäftigt. Zunächst brachte man verdünnte Schwefelsäuren, dann Wasser bei einer Temperatur von 130—140°, darauf verdünnte (0,5 procentige) Milchsäure bei 112—115° in Vorschlag. Alle diese Methoden zeigten aber Schattenseiten, indem entweder die Resultate zu hoch ausfielen, oder aber die Operationen mit Schwierigkeiten (schlechtes Filtriren der heissen Lösungen etc.) verbunden waren. Diese Uebelstände gaben zur nochmaligen Prüfung der Frage Ver-

anlassung, als deren Resultat von Märcker und dem Verfasser folgendes Verfahren ausgearbeitet wurde¹⁾.

3 g der fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäß 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzextract (100 g Grünmalz zu 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehls im Wasserbade bei 70° C. erwärmt. Man fügt 5 ccm einprocentiger Weinsäure hinzu (die Flüssigkeit enthält alsdann etwa 0,1 Proc. Weinsäure), bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäß in den Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäß wieder in das 70° C. warme Wasserbad und versetzt mit 5 ccm Malzextract. Nach 20 Minuten ist das Stärkemehl gelöst. Man spült den Inhalt des Metallgefäßes in einen 250 ccm-Kolben, kühlt ab, füllt auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Vom Filtrat werden 200 ccm mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht invertirt, wie Seite 397 angegeben, neutralisirt, aufgefüllt zu 500 ccm, filtrirt. Vom Filtrat dienen 50 ccm = 0,24 g Substanz zur Reduction mit Fehling'scher Lösung. Hierbei ist zu beachten, dass man die Fehling'sche Lösung nicht mit 60 ccm, wie Seite 391 angegeben, sondern nur mit 35 ccm Wasser verdünnt, weil man zur Bestimmung nicht 25, sondern 50 ccm Flüssigkeit verwendet. Ferner ist bei Berechnung des Resultates die in den 10 ccm Malzextract enthaltene Kohlehydratmenge zu berücksichtigen.

Die Zahlen, welche man nach diesem Verfahren erhält, dürfen nach den bisherigen Erfahrungen dem wirklichen Gehalt an Stärke, natürlich inclusive Dextrin und Zucker, am nächsten kommen.

Trotzdem ist das Verfahren zur Stärkebestimmung in den Rohmaterialien zum Zweck der Controle des Brennereibetriebes nicht geeignet. Bei der Verarbeitung der Rohmaterialien zur Spirituserzeugung, insbesondere durch das 2—3 Stunden andauernde Dämpfen unter Hochdruck, werden nämlich noch andere Bestandtheile der Rohmaterialien in Fehling'sche Lösung reducirende und auch gährungsfähige, also für die Spirituserzeugung werthvolle Stoffe umgewandelt. Eine derartige Umwandlung findet bei der Aufschliessung nach obiger Methode, bei welcher das Dämpfen unter Druck nur eine halbe Stunde dauert, nicht oder doch in viel geringerem Maasse statt. Die Folge davon wird sein, dass man nach dieser Methode weniger gährungsfähige Stoffe finden wird, als der Ausbeute in der Praxis entspricht, wie dieses Reinke in der That nachgewiesen hat.

Für die Bestimmung der Stärke in den Rohmaterialien muss man daher Methoden anwenden, welche den in der Praxis in Anwendung

¹⁾ Märcker's Handbuch IV. Aufl. S. 94.

kommenden Aufschliessungsverfahren möglichst angepasst sind. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, wird man, je nach der Arbeitsweise im Betriebe, in dem einen Falle ein Verfahren unter Anwendung des Hochdrucks, in dem andern ein solches ohne Hochdruck zur Bestimmung des Stärkemehls zu wählen haben. Wir geben nachstehend die Vorschrift für beide Methoden.

1. Bestimmung der Stärke unter Mitwirkung des Hochdrucks. Hierzu giebt Reinke, speciell für Untersuchung der Körner in der Zeitschrift für Spiritusindustrie Bd. 10 Seite 117 folgende Vorschrift:

3 g Feinsubstanz werden im Metallbecher mit 25 ccm einprocentiger Milchsäure und 30 ccm Wasser angerührt und zugedeckt im Soxhlet'schen Dampftöpfe 2½ Stunden auf 3½ Atmosphären erhitzt (in Ermangelung eines Dampftopfes bedient man sich der gläsernen Druckflaschen), dann mit 50 ccm heissen Wassers versetzt, nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt und nach etwa halbstündigem Stehen und öfterem Umschütteln filtrirt; 200 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure invertirt, neutralisirt, auf 500 ccm aufgefüllt etc., wie auf Seite 397 angegeben ist.

Dieses Verfahren liefert nach Reinke's Angaben etwa 1 Proc. mehr als der Ausbeute der Praxis entspricht, damit aber zutreffendere Zahlen als das Verfahren von Märcker und dem Verfasser, welches etwa 2 Proc. zu niedrige Zahlen ergibt. Es sei jedoch nochmals betont, dass die Reinke'sche Methode nur für Körnerarten, welche unter Hochdruck verarbeitet werden sollen, passende Zahlen liefert, für alle anderen Verhältnisse liefert sie um mindestens 3 Proc. zu hohe Zahlen.

2. Die Bestimmung der Stärke ohne Anwendung des Hochdrucks durch die Vermittelung der Diastase.

Diese Methode ist für alle Verhältnisse anzuwenden, bei welchen die stärkemehlhaltigen Rohmaterialien nicht unter Hochdruck gedämpft werden, speciell also für Brennereien, welche nach dem alten Verfahren arbeiten, Kornbranntweinbrennereien und Presshefefabriken; in allen diesen Fällen würde die Reinke'sche Methode ganz unzutreffende Zahlen liefern.

Nach Märcker¹⁾ verfährt man wie folgt:

3 g der fein zermahlenden Körner werden zunächst entfettet; dies geschieht, indem man die Substanz in ein Stückchen Filtrirpapier einbindet und im Soxhlet'schen Extractionsapparat entfettet. Aldann wird die Substanz mit dem Filter mit etwa 100 ccm Wasser eine halbe Stunde zercocht, auf 65° C. abgekühlt und mit 10 ccm Normalmalzextract (100 g Darrmalz auf 1 l Wasser) versetzt, ½ Stunde bei 65° C. gehalten, dann nochmals ½ Stunde gekocht, wieder auf 65° C. abgekühlt und nochmals ½ Stunde mit 10 ccm Malzextract bei 65° C. gehalten, dann aufgeköcht, abgekühlt

¹⁾ Handbuch der Spiritusfabrikation, V. Aufl. S. 90.

und auf 250 ccm aufgefüllt. Hiervon werden 200 ccm des Filtrats in bekannter Weise mit 15 ccm Salzsäure wie Seite 397 angegeben invertirt, neutralisirt, auf 500 ccm gebracht und davon 50 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet. Fettarme Substanzen wie Kartoffeln brauchen nicht entfettet zu werden.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass nach allen diesen Verfahren die Gesamtkohlehydrate gefunden werden, also ausser Stärkemehl auch Zucker und Dextrin, was jedoch, da alle diese Stoffe für die Spirituserzeugung gleichwerthig sind, hier nicht weiter in Frage kommt.

β) Bestimmung aus dem specifischen Gewicht.

Bekanntlich war es Berg, welcher zuerst eine Relation zwischen dem specifischen Gewicht der Kartoffel und dem Stärkegehalt fand. Nach ihm haben zahlreiche Forscher den Gegenstand bearbeitet, in dem Bestreben, hierin eine für die Praxis brauchbare und leicht ausführbare Methode der Stärkebestimmung zu finden. Dieselbe ist jedoch, wie wir jetzt wissen, mit vielen Fehlerquellen behaftet, einmal, weil schon das specifische Gewicht für die Trockensubstanz nicht absolut zuverlässig ist, indem luftgefüllte Räume in der Kartoffel dasselbe wesentlich beeinflussen können, andererseits, weil Kartoffeln mit gleichem Trockensubstanzgehalt nicht nothwendig die gleiche Stärkemenge besitzen; man muss daher bei dieser Methode gefasst sein, Fehler bis ± 2 Proc. zu erhalten; im Durchschnitt kann man vielleicht ± 1 Proc. als Fehlergrenze annehmen. Trotzdem ist die Methode zur Orientirung brauchbar. In Betreff der Ausführung und der dazu dienenden Apparate verweisen wir auf das Kapitel „Stärke“.

b) Bestimmung sonstiger Bestandtheile.

Die Kenntniss anderer Bestandtheile der Kartoffeln ist für die Spiritusfabrikation von untergeordnetem Interesse. Mitunter können folgende Bestimmungen in Frage kommen:

1. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl's Methode, modificirt von Wilfarth und Anderen.
2. Bestimmung der Eiweissstoffe nach Stutzer.
3. Bestimmung der Amide; geschieht am besten indirect (Gesamstickstoff — Eiweissstickstoff = Amidstickstoff).

2. Getreidearten.

Die Untersuchung ist im Allgemeinen ganz dieselbe wie bei den Kartoffeln. Behufs besserer Zerkleinerung wird das Getreide getrocknet, dann gemahlen und 12 Stunden an der Luft liegen gelassen. Zur Stärkebestimmung muss die Zerkleinerung staubfein, also auf der Dreerfs'schen Mühle

erfolgen. Die Ausführung der Bestimmung ist genau dieselbe, wie bei den Kartoffeln; ebenso die Bestimmung des Stickstoffs, der Amide und der Eiweissstoffe. Mitunter können noch folgende Bestimmungen beim Getreide in Frage kommen:

a) Bestimmung der löslichen stickstoffhaltigen Bestandtheile (nach Delbrück). 50 g des fein gemahlten Korns werden mit wenig Wasser zu einem dicken Brei gemischt, auf ca. 500 ccm verdünnt, 4 Stunden bei 50° C. erwärmt, nach dem Erkalten auf 1 l aufgefüllt, vom Filtrat in 50 ccm der Stickstoff nach Kjeldahl's Methode bestimmt.

b) Extractbestimmung nach Balling. 50 g der fein zerkleinerten Körner werden mit etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser bis zur vollkommenen Verkleisterung unter Ersetzen des verdunsteten Wassers gekocht, auf 60° C. abgekühlt, mit 100 ccm klar filtrirten Malzextractes (100 g Grün- oder Trockenmalz zu 1 l Wasser) versetzt, 4—5 Stunden bei 60° C. digerirt und zu 1 l aufgefüllt. Die in Lösung gegangenen Bestandtheile kann man entweder bestimmen, indem man in der filtrirten Maische den Gehalt an gelösten Stoffen durch das Saccharometer ermittelt, oder aber man dampft 100 ccm in einer gewogenen Schale ein, trocknet bei 100° C. und wägt. Man hat zu berücksichtigen, sowohl bei directer, wie bei der saccharometrischen Bestimmung, dass in 100 ccm des Maischfiltrats die Trockensubstanz von 10 ccm Malzaufguss enthalten ist, welche natürlich von dem gefundenen Resultat in Abzug zu bringen ist. Dass diese Bestimmung nicht von grosser Genauigkeit ist, leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass ausser Zucker noch andere, zum Theil auch nicht gährungsfähige, Substanzen in Lösung gehen.

B. Zuckerhaltige Rohmaterialien.

1. Zuckerrüben.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht allgemein durch Polarisation (vergl. „Zucker“).

2. Melasse.

a) Bestimmung des Zuckers.

Dieselbe ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Spindelung giebt nur wenig annähernde Werthe, da die Menge des Nichtzuckers und der Salze in den Melassen eine sehr verschiedene ist. Ebenso ist die Polarisation nicht zuverlässig, da die Melasse neben Rohrzucker noch Invertzucker und andere die Polarisationsebene ablenkende Stoffe (z. B. Raffinose) enthält, deren Entfernung durch die bekannten Mittel (Bleieisig, Gerbsäure u. s. w.) nicht vollständig gelingt. Auch die Bestimmung mittelst Fehling'scher Lösung giebt nicht richtige Zahlen. Da der Rohrzucker nicht reducirt,

muss die Melasse zuvor mit Salzsäure behandelt werden, um den Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln. Hierdurch werden jedoch auch andere, nicht gährungsfähige Stoffe in Substanzen umgewandelt, welche Fehling'sche Lösung reduciren, die Bestimmung fällt daher zu hoch aus. Die beste, wenngleich auch nicht fehlerfreie Methode bleibt für die Zwecke der Spiritusfabrikation noch immer die Bestimmung des Zuckers durch Gährung.

Das Verfahren ist neuerdings von Jodlbauer studirt (Wochenschrift für Brauerei 1888 Seite 492 und 551). Derselbe fand, dass die Producte der alkoholischen Gährung unter gewissen Verhältnissen constante sind, nämlich:

1. Bei Anwendung einer kräftigen, frischen Hefe.
2. Bei Einhaltung eines gewissen Verhältnisses der Hefe zum Zucker (die Hefemenge darf 50 Proc. des Zuckers nicht übersteigen).
3. Bei Abschluss von Sauerstoff.
4. Bei Anwendung einer geeigneten Nährflüssigkeit.
5. Bei Einhaltung der besten Temperatur (34° C.) und Gährdauer; letztere ist für Rohrzucker noch einmal so lange zu bemessen, als für Dextrose und Maltose.

Man löst nach Jodlbauer soviel Substanz in 25 ccm Wasser, dass man darin annähernd 2 g Zucker hat, setzt 1 ccm Hayduck'scher Nährflüssigkeit (enthaltend in 1 ccm 0,025 Monokaliumphosphat, 0,0085 krystallisirtes schwefelsaures Magnesium und 0,029 g Asparagin) und 1 g frische, mit Wasser gewaschene Bierhefe zu, vergäht im Wasserstoffstrom bei 34° C. und fängt die Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat auf. Es geben alsdann:

100 g Rohrzucker	49,03 g Kohlensäure
100 - Dextrose	46,54 - -
100 - Maltose (krystallisirt)	46,59 - -
100 - - (Anhydrid)	49,04 - -

Um dieses Verfahren zur Bestimmung des Zuckers in der Melasse anzuwenden, muss man, da die Melasse ca. 45 Proc. Zucker enthält, und da nach Jodlbauer 2 g Zucker in 25 ccm enthalten sein sollen, die Melasse mit dem 5 $\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser verdünnen.

b) Prüfung auf Gährfähigkeit (Schwergährigkeit).

Melassen zeigen oft die Erscheinung, dass sie nicht vergären (sogenannte „schwergährige Melassen“). Die Ursache der Schwergährigkeit ist nach Märcker und Neale die Anwesenheit von flüchtigen Fettsäuren (Ameisensäure, Buttersäure u. s. w.) oder von salpetriger Säure im freien Zustande. Da diese Säuren jedoch, wie gesagt, nur im freien Zustande gährungshemmend wirken, so muss man, um durch den Gährversuch zu erfahren, ob die Melasse schwergährig ist oder nicht, beim

Neutralisiren der Melasse dafür Sorge tragen, durch Hinzufügung eines Ueberschusses von Salzsäure oder Schwefelsäure die etwa vorhandenen gährungshemmenden Säuren in Freiheit zu setzen. Um hierbei einen zu grossen Ueberschuss von Säure zu vermeiden, verfährt man nach Märcker in der Weise, dass man zunächst genau neutralisirt und dann pro Liter noch 5 ccm der 20 procentigen Säure hinzufügt. In dieser, mit einem Ueberschuss von Säure versetzten Melasse kann man auch die salpetrige Säure mittelst Jodkaliumstärkekleister nachweisen. Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren verfährt man wie folgt. Man destillirt unter lebhaftestem Kochen etwa $\frac{3}{4}$ des Volumens ab, neutralisirt das Destillat mit Kalk- oder Barytwasser, entfernt den Ueberschuss von Kalk oder Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme, filtrirt das gebildete Carbonat ab, dampft das Filtrat in der Platinschale ein, trocknet bei 100° C. und wägt. Dann glüht man zur Zerstörung der organischen Substanz und zur Ueberführung des Carbonats in Aetzkalk oder Aetzbaryt und wägt. Die Differenz zwischen der ersten Wägung und dem Glührückstand ergibt die Menge der vorhanden gewesenen organischen Säuren; die Menge derselben darf nach Neale in gutgährigen Melassen 0,5 Proc. nicht übersteigen.

III. Untersuchung der zur Malzbereitung dienenden Materialien, sowie des Malzes.

a) Getreide.

Die wichtigste Prüfung ist die Bestimmung der Keimfähigkeit. Hierzu ist eine sehr grosse Anzahl von Apparaten in Vorschlag gebracht, welche auch mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen, ebenso aber auch mehr oder weniger entbehrlich sind, da man die zuverlässigsten Resultate nach dem allereinfachsten Verfahren erhält, indem man den Samen in einem Sandbett keimen lässt. Dieses seit Jahren an der Versuchsstation Halle mit bestem Erfolge angewendete Verfahren wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Die Vertiefung eines flachen Porzellantellers wird mit gesiebttem Sande gefüllt, dieser mit so viel Wasser übergossen, dass dasselbe über dem Sande steht, der Ueberschuss des Wassers abgossen und auf den nassen Sand so viel trockener Sand mittelst eines Siebes aufgeschüttet, bis die obere Sandschicht trocken erscheint; durch Umdrehen des Tellers entfernt man etwa zu viel aufgeschütteten trockenen Sand. In dieses Keimbett werden 100 Gerstenkörner, welche aus einer grösseren Probe beliebig herausgegriffen sind, lose eingedrückt und das Ganze zur Verhinderung der Wasserverdunstung mit einem kleinen Dessertteller bedeckt. Der Apparat bleibt 4—5 Tage im warmen Zimmer, dann ist die Keimung beendigt, und durch Zählen der ungekeimten Körner wird

das Resultat festgestellt. Zur Prüfung auf Keimfähigkeit muss jedoch die Gerste einige Wochen alt sein, da frisch geerntete Gerste stets nur eine sehr geringe Keimfähigkeit zeigt.

Als weitere Prüfungen des Malzgetreides bringt Märcker die folgenden in Vorschlag, welche wir jedoch nur kurz anführen können: 1. Bestimmung der Feuchtigkeit. 2. Gleichmässige Beschaffenheit und Korngrösse der Gerste, zu ermitteln durch Siebe von entsprechender Maschenweite. 3. Bestimmung der Reinheit, festzustellen durch Aussuchen und Zurückwägen der Körner einer Gerstenprobe von festgestelltem Gewicht. 4. Bestimmung des Gewichts von 100 Körnern, zu ermitteln nach dem Trocknen. 5. Bestimmung des Volumgewichts (Hektolitergewicht); hierzu dienen besondere Apparate; sehr zu empfehlen ist die Wage von Schopper in Leipzig. 6. Bestimmung des Säuregehaltes: 5—10 g Gerste werden zerkleinert, mit heissem Wasser extrahirt, die Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge titirt. 7. Zu ermitteln wäre ferner der Gehalt an zerschlagenen oder beschädigten Körnern, der Geruch und Geschmack, die Farbe, die Härte des Bruchs, die Quellungsfähigkeit, der Gehalt an Stickstoff, Eiweiss und Amidn; ferner ist die mikroskopische Prüfung auf Schimmelpilze und Fäulnisorganismen vorzunehmen. 8. Die Ausführung einer Probemälzung nach dem in der Praxis üblichen Mälzungsverfahren.

b) Malz.

1. Bestimmung der diastatischen Wirkung.

Eine Methode hierzu ist zuerst von Kjeldahl (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet Heft I) ausgearbeitet, später von Lintner jun. modificirt. Die Bestimmung beruht darauf, dass durch Einwirkung eines im bestimmten Verhältniss hergestellten Malzauszuges auf eine Normallösung von löslicher Stärke um so mehr Maltose gebildet wird, je grösser die diastatische Wirkung des Malzes ist. Man braucht daher zur Bestimmung: 1. ein Normalmalzextract, 2. eine Normalstärkelösung. Zur Bereitung dieser Lösungen und zur Ausführung der Bestimmung verfährt man nach Lintner (Z. Spir. 1886, 495) wie folgt:

a) Bereitung der Normalstärkelösung. 2 g lufttrockene Kartoffelstärke werden mit 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ proc. Salzsäure und ca. 60 ccm Wasser in einer gut verkorkten und verschnürten Flasche 30 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Stärke ist alsdann gelöst, die Flüssigkeit zwar opalisirend, aber leicht beweglich und Fehling'sche Lösung kaum reducirend. Man neutralisirt die Säure genau durch 10 ccm einer $\frac{1}{10}$ proc. Natronlauge und füllt zu 100 ccm auf.

Diese Lösung muss jedoch jedesmal frisch bereitet werden. Um dieses zu vermeiden, ist es zweckmässiger, sich eine grössere Quantität löslicher Stärke darzustellen, welche getrocknet sich beliebig lange hält. Zur

Darstellung derselben wird nach Lintner eine beliebige Quantität Prima-Kartoffelstärke mit so viel 7,5 proc. Salzsäure gemischt, dass die Säure über der Stärke steht. Man lässt die Mischung 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° C. stehen. Die Stärke hat dann die Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren, ist aber in ihrer Structur unverändert geblieben. Man wäscht die Stärke durch Decantiren mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus und trocknet an der Luft. Das Präparat ist in heissem Wasser leicht und klar löslich; 2 proc. Lösungen bleiben einige Tage klar oder schwach opalisirend, trüben sich dann, was jedoch nicht schadet; 10 proc. Lösungen gestehen beim Erkalten zu einer Masse. Fehling'sche Lösung wird nur in so geringem Maasse reducirt, dass dieses bei der Verwendung nicht berücksichtigt zu werden braucht.

β) *Bereitung des Malzextractes.* Von dem zu prüfenden Malz werden 25 g (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz fein gequetscht) mit 500 ccm Wasser 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, dann filtrirt, indem man das Filtrat 3—4 mal zurückgiesst, bis dasselbe vollkommen klar ist; bei Grünmalz wird das Filtrat vor der Verwendung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

γ) *Ausführung der Bestimmung.* Man bringt in 10 Reagirröhrchen je 10 ccm der Versuchsflüssigkeit (2 g der löslichen Stärke in 100 ccm Wasser), lässt der Reihe nach in dieselben 0,1, 0,2 bis 1,0 ccm Malzextract zufließen, schüttelt gut durch und lässt bei Zimmertemperatur die Diastase 1 Stunde wirken. Nach Ablauf dieser Zeit giebt man in jedes Röhrchen 5 ccm Fehling'scher Lösung, schüttelt wiederum gut durch und setzt den Halter mit den 10 Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser. Es lässt sich dann leicht jenes Röhrchen ermitteln, in welchem eben alles Kupferoxyd reducirt ist. Ist die Flüssigkeit in einem Röhrchen schwach blau gefärbt, in dem folgenden gelb, so liegt die gesuchte Diastasemenge in der Mitte. Soll die letztere genau ermittelt werden, so setzt man innerhalb der zuletzt gefundenen Grenzen einen neuen Versuch mit je 0,02 ccm Differenz an. Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges setzt man nach Lintner = 100, wenn 0,1 ccm eines Extractes von 25 g Malz mit 500 ccm Wasser unter den oben angeführten Bedingungen 5 ccm Fehling'scher Lösung reduciren. Selbstverständlich ist bei Prüfung von Malz stets eine Trockensubstanzbestimmung in demselben auszuführen und das Fermentativvermögen auf Trockensubstanz zu berechnen, da der Wassergehalt des Malzes sehr verschieden ist.

2. Bestimmung der Säure im Malz.

Man verfährt nach Prior (Norddeutsche Brauerzeitung 1886 Seite 296) wie folgt: 100 g des zerkleinerten Malzes werden mit 500 ccm Alkohol von 20 Volumprocent übergossen, unter öfterem Umrühren mindestens

4 Stunden bei 17,5° C. stehen gelassen, dann filtrirt. Vom Filtrat werden 100 cem mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron oder mit Barytwasser titirt. Jeder Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Natronlauge entspricht 0,009 g Milchsäure, oder bei obiger Verdünnung 0,045 Proc.

Von weiteren Prüfungen des Malzes führen wir nach Märcker die folgenden hier an: 1. Anatomische Prüfung; der Graskeim soll $\frac{3}{4}$ der Länge des Kornes erreichen, der Wurzelkeim die $1\frac{1}{2}$ fache Länge des Kornes besitzen. 2. Prüfung auf Schimmelbildung und Gährungsorganismen. 3. Bestimmung der Extractmenge, des Wassers, der Amide, der Eiweissstoffe, der in Alkohol löslichen Stoffe.

IV. Untersuchung der Maische und der Hefe.

A. Untersuchung der süssen Maische.

Zu allen Untersuchungen der Maische muss die Probe vor dem Zusatz der Hefe entnommen werden, da eine vollkommene Durchmischung mit der Hefe nicht möglich ist. Die Hefe muss natürlich für sich untersucht werden, doch kann man in vielen Fällen auch Durchschnittszahlen für dieselbe zu Grunde legen.

1. Saccharometrische Prüfung.

Die Gesammtmenge der in der Maische und Hefe enthaltenen löslichen Stoffe ermittelt man durch Bestimmung des specifischen Gewichts des Filtrates mittelst des Saccharometers von Balling. Einen Vergleich der specifischen Schwere mit dem Zuckergehalt giebt die Tabelle S. 408. Die Handhabung des Saccharometers im Allgemeinen setzen wir als bekannt voraus, nur auf einige zu beachtende Punkte machen wir hier noch aufmerksam.

1. Die Prüfung darf nur im vollkommen klaren Maischfiltrat erfolgen. Zu dem Zweck filtrirt man die Maische durch einen Beutel von Wollen- oder Leinenzeug unter wiederholtem Zurückgiessen der ersten trüben Portionen, bis das Filtrat ganz klar ist. Der Beutel muss natürlich rein und trocken sein.

2. Bei der Filtration ist eine Verdunstung zu vermeiden, dieselbe muss daher im bedeckten Gefäss und nachdem die Maische abgekühlt ist, stattfinden¹⁾.

3. Das Saccharometer muss rein und trocken sein und darf nur langsam in die Flüssigkeit eingesenkt werden.

¹⁾ Einen geeigneten Filtrirapparat, welcher allen Ansprüchen genügt, hat Delbrück angegeben. Zu beziehen ist derselbe vom Laboratorium für Spiritusindustrie in Berlin.

Tabelle

zur Vergleichung der specifischen Gewichte der Lösungen von Zucker in reinem Wasser mit ihrem Zuckergehalte bei 14° R. = 17½° C. nach Balling.

Zucker in 100 Gewichtstheilen	Specifische Gewichte								
0	1·0000	16	1·0657	32	1·1391	48	1·2219	64	1·3139
1	1·0040	17	1·0700	33	1·1440	49	1·2274	65	1·3199
2	1·0080	18	1·0744	34	1·1490	50	1·2329	66	1·3260
3	1·0120	19	1·0788	35	1·1540	51	1·2385	67	1·3321
4	1·0160	20	1·0832	36	1·1590	52	1·2441	68	1·3383
5	1·0200	21	1·0877	37	1·1641	53	1·2497	69	1·3445
6	1·0240	22	1·0922	38	1·1692	54	1·2553	70	1·3507
7	1·0281	23	1·0967	39	1·1743	55	1·2610	71	1·3570
8	1·0322	24	1·1013	40	1·1794	56	1·2667	72	1·3633
9	1·0363	25	1·1059	41	1·1846	57	1·2725	73	1·3696
10	1·0404	26	1·1106	42	1·1898	58	1·2783	74	1·3760
11	1·0446	27	1·1153	43	1·1951	59	1·2841	75	1·3824
12	1·0488	28	1·1200	44	1·2004	60	1·2900	75,35	1·3847 = gesättigte Zuckerlösung bei 14° R.
13	1·0530	29	1·1247	45	1·2057	61	1·2959		
14	1·0572	30	1·1295	46	1·2111	62	1·3019		
15	1·0614	31	1·1343	47	1·2156	63	1·3079		

4. Es ist die Temperatur der Maische zu berücksichtigen. Kann man nicht bei der auf dem betreffenden Instrument angegebenen Normaltemperatur spindeln, so ist eine Correction anzubringen. Dieselbe beträgt für Maischen von ca. 20° Saccharometer für je 2° R. rund 0,1 Proc., welche in Abzug zu bringen sind, wenn die Temperatur unter der Normaltemperatur, dagegen zuzuzählen, wenn sie über derselben liegt. Zu genaueren Correctionen dient folgende Tabelle:

Tabelle

für die Correction des specifischen Gewichtes und Extractgehaltes der Maischen bei verschiedenen Temperaturen, nach Steinheil's Messungen gerechnet von Pohl (aus Holzner's Attenuationslehre).

Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Correction des spec. Gewichtes für 1° C.	Saccharometer %	Correction d. Saccharometer-Proc. für 1° C.	Specifisches Gewicht bei 15,5° C.	Correction des spec. Gewichtes für 1° C.	Saccharometer %	Correction d. Saccharometer-Proc. für 1° C.
1·00406	0·000066	1	0·0163	1·04712	0·000091	11	0·0224
1·00818	0·000067	2	0·0166	1·05161	0·000095	12	0·0235
1·01234	0·000069	3	0·0170	1·05613	0·000100	13	0·0247
1·01655	0·000071	4	0·0175	1·06066	0·000106	14	0·0261
1·02080	0·000073	5	0·0180	1·06521	0·000112	15	0·0277
1·02510	0·000075	6	0·0185	1·06977	0·000120	16	0·0296
1·02943	0·000078	7	0·0192	1·07434	0·000130	17	0·0321
1·03380	0·000081	8	0·0199	1·07891	0·000145	18	0·0357
1·03821	0·000084	9	0·0207	1·08348	0·000165	19	0·0397
1·04265	0·000087	10	0·0215	1·08805	0·000188	20	0·0446

5. Das Saccharometer muss auf seine Richtigkeit geprüft sein, da noch sehr häufig ungenaue Instrumente in den Handel kommen.

6. Das Saccharometer giebt den Gesamtgehalt der Maische an löslichen Stoffen an. Von diesen ist jedoch nur ein Theil gährungsfähig, ein anderer nicht. Diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel von 100^o Sacch. wirklich gährungsfähige Substanzen vorhanden sind, nennt Märcker den Reinheitsquotienten der Maische. Man findet denselben nach der Gleichung:

$$Q = \frac{D \cdot 100}{S}, \text{ worin:}$$

Q = Quotient

D = vergärbare Stoffe

S = Saccharometerangabe ist.

Der Werth für D kann nur durch die chemische Untersuchung der Maische (siehe weiter unten) gefunden werden. Man kann nun für D aber zwei verschiedene Werthe einsetzen; entweder den wirklichen Gehalt an Maltose + Dextrin — dann findet man nach obiger Gleichung den wirklichen Quotienten der Maische — oder aber man kann den Gehalt an Maltose + Dextrin in Dextrose umrechnen und diesen Dextrosewerth für D einsetzen, dann erhält man den Dextrosequotienten. Letzterer ist eine hypothetische Grösse, ist zur Berechnung des Nichtzuckers natürlich absolut ungeeignet, gestattet aber, die Alkoholausbeute durch eine einfachere Rechnung zu finden, sodass Märcker ihm den Vorzug giebt.

2. Chemische Untersuchung.

a) Qualitative Prüfung.

Wenn auch nur die quantitative Untersuchung sicheren Aufschluss über den Verlauf des Maischprocesses zu geben vermag, so können doch für die Praxis sehr brauchbare Anhalte schon durch qualitative Prüfungen erhalten werden, welche für die Praxis um so werthvoller sind, als sie schnell zum Ziel führen und auch vom Praktiker selbst ausgeführt werden können. Als solche qualitative Prüfungen führen wir hier die folgenden an:

1. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke. Die zu prüfende Maische wird in einen Filtrirbeutel gegossen, der zurückbleibende Rückstand durch Zusammendrehen des Beutels abgepresst und mit Wasser in einen hohen Cylinder gebracht; die Stärke setzt sich zu Boden; man wäscht sie durch Decantiren mehrmals aus und prüft den Rückstand mittelst Jod auf Stärkemehl. Bei guter Aufschliessung darf man kaum eine Reaction erhalten.

2. Mechanische Untersuchung der Maische. Man bringt $\frac{1}{2}$ bis 1 l Maische auf ein Sieb von 1 mm Maschenweite und lässt einen ge-

linden Strahl Wasser auf das Sieb laufen; es bleiben dann Schalen, unzerkleinerte Kartoffelstücke, unaufgeschlossene Mais- und Malzkörner zurück, welche ein Bild über die stattgefundene Aufschliessung und den Grad der Zerkleinerung geben.

3. Prüfung des Verlaufs des Zuckerbildungsvorganges.

a) *Prüfung mit Jodlösung.* Dieselbe wird bereitet, indem man 2 Th. Jodkalium und 1 Th. Jod in einer Reibschale zerreibt und so lange Wasser zufügt, bis die Farbe braunroth geworden ist (alkoholische Jodlösung ist nicht geeignet). Zur Prüfung versetzt man 10 Volumina vollkommen klaren und abgekühlten¹⁾ Maischfiltrats, welches man durch Filtriren der Maische durch einen trockenen, baumwollenen, strumpffartigen Beutel erhält, indem man die ersten, noch trüben Filtrate wiederholt in den Beutel zurückgiesst, mit 1 Volumen Jodlösung. Bei normalem Verlaufe des Zuckerbildungsprocesses darf eine rothe oder gar blaue Färbung nicht eintreten.

Bei der Zuckerbildung, also bei der Einwirkung der Diastase auf das Stärkemehl, wird letzteres in Maltose und Dextrine umgewandelt. Hierbei entsteht zunächst neben etwas Maltose, welche sogleich gebildet wird, lösliche Stärke, welche sich mit Jod blau färbt, dann unter steter Zunahme des Maltosegehaltes bilden sich folgende Verbindungen:

Amylodextrin: mit Jod violett.

Erythrodextrin: mit Jod roth.

Achroodextrin: mit Jod farblos.

β) *Prüfung auf wirksame Diastase.* Die vorher beschriebene Jodreaction giebt Aufschluss über den Verlauf des Zuckerbildungsprocesses, also darüber, dass die Diastase die gewünschte Wirkung ausgeübt, d. h. das Stärkemehl soweit umgewandelt hat, dass der grössere Theil zu Maltose geworden ist. Ein Theil der Stärke ist dabei erfahrungsgemäss jedoch nur in Dextrin (Achroodextrin) übergeführt. Dieses, an sich nicht gährungsfähig, muss erst während der Gährung, durch Nachwirkung der Diastase, in Maltose umgewandelt werden; es muss also in der Maische noch wirksame Diastase vorhanden sein. Dieses ist nicht von vornherein zu schliessen, da durch unnormalen Verlauf der Temperatur nach vollendeter Zuckerbildung eine Abtödtung der Diastase eingetreten sein kann. Um sich von der Anwesenheit noch wirksamer Diastase zu überzeugen, dient die von Lintner angegebene Guajakreaction (Z. Spir. 1886 Seite 503). Dieselbe wird wie folgt ausgeführt: Einige Körnchen Guajakharz werden mit absolutem Alkohol übergossen. Zu 1—2 ccm dieser Lösung, welche stets frisch bereitet werden muss, setzt man einige Tropfen käufliches

¹⁾ Die Jodreaction verschwindet beim Erwärmen, tritt also in warmer Lösung nicht oder doch unsicher auf.

Wasserstoffsperoxyd zu und hebt eine dadurch etwa entstehende Trübung durch Zusatz von Alkohol auf. Zu dieser Lösung fügt man tropfenweise die auf Diastase zu prüfende Flüssigkeit hinzu. Enthält letztere wirksame Diastase, so muss momentan, oder doch innerhalb weniger Minuten, eine intensive Blaufärbung eintreten; 0,1 g Diastase auf 200 ccm geben momentan eine intensive Färbung. Andere Fermente, Pepsin, Invertin etc. geben die Reaction nicht. Dieselbe bleibt ferner aus, wenn die Diastaselösung gekocht oder mit Säure oder Alkali versetzt war, also unter den gleichen Bedingungen, bei denen die Diastase auch ihre fermentative Wirkung einbüsst.

Will man sich mit dieser qualitativen Prüfung nicht begnügen, so kann man auch eine quantitative Bestimmung der Diastase nach der im Abschnitt „Malz“ angegebenen Methode in dem Maischfiltrat ausführen.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der unaufgeschlossenen Stärke. 1000 g Maische werden mit 8—10 l Wasser in einer Flasche übergossen, häufig umgeschüttelt, 24 Stunden stehen gelassen, mittelst Hebers die Flüssigkeit abgezogen, auf den Rückstand frisches Wasser gegossen und in dieser Weise etwa 10 mal decantirt, indem man das erste Mal ca. 24 Stunden absetzen lässt, später das Decantiren nach ca. 8 Stunden ausführt. Dann wird der Rückstand auf ein Filter gebracht, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, mittelst Spatels vom Filter entfernt, bei 100° getrocknet, lufttrocken werden gelassen und gewogen; alsdann fein zerkleinert und in 3 g des feinen Pulvers die unaufgeschlossen gebliebene Stärke nach dem Seite 400 angegebenen Verfahren nach Märcker mittelst Malz, ohne Anwendung des Hochdrucks bestimmt. Die anderen Verfahren mit Hochdruck sind hier nicht zulässig, da durch dieselben erhebliche Mengen Nichtstärke, die nach dem Invertiren reducirenden Zucker giebt, gelöst werden würden, mithin das Resultat zu hoch, also die in der Praxis erfolgte Aufschliessung nach dem Befund der Analyse zu niedrig ausfallen würde.

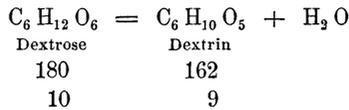
2. Bestimmung der gesammten vergärbaren Kohlehydrate. 50 g Filtrat der süßen Maische werden zu 250 ccm verdünnt, von dieser Lösung 50 ccm in einer Kochflasche mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Säure mit Natronlauge soweit neutralisirt, dass die Reaction noch schwach sauer bleibt, zu 500 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat werden 25 ccm in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung behandelt.

3. Bestimmung der Maltose. 10 g Maischfiltrat zu 250 ccm verdünnt, davon 25 ccm zur Bestimmung der Maltose nach Seite 395.

4. Bestimmung des Dextrins und Ermittlung des Verhältnisses von Maltose zu Dextrin. Die Gesamtkohlehydrate findet man nach 2., da man mit Salzsäure invertirt hat, als Dextrose; dagegen wurde die Maltose nach 3. als solche gefunden. Rechnet man nun aber die ermittelte Menge Maltose in Dextrose um (bestimmt man also den Dextrosewerth der Maltose), und zwar nach der Gleichung:

$$342 : 360 = 100 : 105,3$$

so findet man, indem man diesen Dextrosewerth der Maltose von dem Gesamtdextrosewerth der Maische in Abzug bringt, als Differenz den Dextrosewerth für das Dextrin, und aus diesem, da 100 Dextrose = 90 Dextrin sind:



durch Multiplication mit 0,9 die Menge des in der Maische vorhandenen Dextrins.

Aus diesen analytischen Zahlen findet man nun Folgendes:

1. Den Gehalt an Nichtkohlehydraten; er ist = Saccharometerangabe — (Maltose + Dextrin).

2. Das Verhältniss von Maltose: Dextrin, berechnet aus den Dextrosewerthen für Maltose und Dextrin. Die Kenntniss dieses Verhältnisses von Maltose zu Dextrin ist von Wichtigkeit für die Beurtheilung des Verlaufes der Zuckerbildung. Bei normalem Verlaufe soll dieses Verhältniss = 4 : 1 sein, oder genauer: von 100 Th. Kohlehydraten sollen womöglich 80,9 Th. Maltose und 19,1 Th. Dextrin sein, also ein Verhältniss von 4,2 : 1. Bei concentrirten Maischen scheint jedoch in der Praxis oft nur ein Verhältniss von 1 Dextrin : 3,5 Maltose erreicht zu werden.

B. Untersuchung der vergohrenen Maische.

1. Saccharometrische Prüfung zur Bestimmung des Vergährungsgrades.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht im klaren Maischfiltrat unter Beobachtung der schon bei der süßen Maische angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Besonders ist bei der vergohrenen Maische darauf zu achten, dass während der Filtration keine Verdunstung von Alkohol stattfinden kann.

Da das specifische Gewicht der vergohrenen Maische einerseits durch den darin enthaltenen Alkohol, andererseits durch die bei der Gährung gebildeten Nebenproducte (Glycerin, Bernsteinsäure etc.) beeinflusst wird,

so ist es klar, dass die Saccharometeranzeige nur den scheinbaren, nicht aber den wirklichen Gehalt der Maische an löslichen festen Stoffen angeben kann. Den Einfluss des Alkohols auf das spezifische Gewicht kann man leicht durch Rechnung beseitigen, wozu man sich der nachstehenden Formel bedient:

$$S = S_1 + (1 - s),$$

worin S = spezifisches Gewicht der alkoholfrei gedachten Maische, S_1 = spezifisches Gewicht der alkoholhaltigen Maische, s = spezifisches Gewicht einer Mischung von Alkohol und Wasser von demselben Alkoholgehalt, wie ihn die Maische besitzt, bedeutet.

Um diese Rechnung zu ersparen, dient nachstehende Tabelle.

Tabelle

zur Berechnung der wirklichen Vergährung aus der beobachteten scheinbaren Vergährung bei verschiedenem Alkoholgehalt des Filtrats der vergohrenen Maische.

Scheinbare Vergährung	Wirkliche Vergährung bei einem Alkoholgehalt der vergohrenen Maische von:							
	7 Volum- ‰	8 Volum- ‰	9 Volum- ‰	10 Volum- ‰	11 Volum- ‰	12 Volum- ‰	13 Volum- ‰	14 Volum- ‰
0.4	2.85	3.15	3.45	3.75	4.05	4.33	4.60	4.88
6	3.05	3.35	3.65	3.95	4.25	4.53	4.80	5.08
8	3.25	3.55	3.85	4.15	4.45	4.73	5.00	5.28
1.0	3.45	3.75	4.05	4.35	4.65	4.93	5.20	5.48
2	3.65	3.95	4.25	4.55	4.85	5.13	5.40	5.68
4	3.85	4.15	4.45	4.75	5.05	5.33	5.60	5.88
6	4.05	4.35	4.65	4.95	5.25	5.53	5.80	6.07
8	4.25	4.55	4.85	5.15	5.45	5.73	6.00	6.27
2.0	4.45	4.75	5.05	5.35	5.65	5.93	6.20	6.46
2	4.65	4.95	5.25	5.55	5.85	6.12	6.39	6.66
4	4.85	5.15	5.45	5.75	6.05	6.32	6.58	6.85
6	5.05	5.35	5.65	5.95	6.24	6.51	6.78	7.05
8	5.25	5.55	5.85	6.15	6.44	6.71	6.98	7.24
3.0	5.45	5.75	6.05	6.34	6.63	6.90	7.17	7.44
2	5.65	5.95	6.24	6.54	6.83	7.10	7.37	7.63
4	5.85	6.15	6.44	6.73	7.02	7.30	7.56	7.83
6	6.05	6.34	6.63	6.93	7.22	7.49	7.76	8.02
8	6.24	6.54	6.83	7.12	7.41	7.68	7.95	8.22
4.0	6.44	6.73	7.02	7.32	7.61	7.88	8.15	8.41
2	6.63	6.93	7.22	7.51	7.80	8.07	8.34	8.61
4	6.83	7.12	7.41	7.71	8.00	8.27	8.54	8.80
6	7.02	7.32	7.61	7.90	8.20	8.46	8.73	9.00
8	7.22	7.51	7.80	8.10	8.40	8.66	8.93	9.20
5.0	7.41	7.70	8.00	8.30	8.58	8.85	9.12	9.39

Mit Hilfe dieser Tabelle findet man also aus der scheinbaren Saccharometeranzeige den wirklichen Gehalt der Maische an löslichen Stoffen. Jedoch ist auch diese Zahl natürlich kein Ausdruck für den Gehalt an vergahrbaren Stoffen, denn einmal enthält ja schon die süsse Maische neben vergahrbaren auch nicht vergahrbare Substanzen (vergleiche

das über den Quotienten der Maische Gesagte), andererseits kommen in der vergohrenen Maische noch die Nebenproducte der Gährung hinzu. Das Verhältniss der vergärbaren zu den nicht vergärbaren Stoffen ist natürlich abhängig von dem Quotienten der süssen Maische; je höher dieser, um so grösser wird der Antheil an vergärbaren Stoffen sein — daher bei Maismaischen, welche einen höheren Quotienten als Kartoffelmaischen haben, in der Regel auch eine viel bessere scheinbare Vergährung beobachtet wird, während in Wirklichkeit der Gehalt an vergärbaren Stoffen trotzdem fast derselbe ist¹⁾. Die Prüfung mit dem Saccharometer giebt daher nur vergleichbare Werthe, ist aber trotzdem für die Controle des Betriebes unentbehrlich und von grossem Nutzen.

2. Chemische Untersuchung.

a) Qualitative Prüfung.

1. Prüfung auf Diastase. 10 ccm klares Maischfiltrat werden mit 10 ccm Stärkekleister (1 g Stärke : 100 Wasser) versetzt; in dieser Mischung giebt Jod eine blaue Reaction. Erwärmt man aber $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60° C., so muss die Stärke durch die in der Maische noch vorhandene Diastase invertirt werden und alsdann mit Jod keine Färbung mehr geben. Natürlich kann man sich auch der auf Seite 410 zur Prüfung der süssen Maische angegebenen Methode von Lintner bedienen.

2. Mikroskopische Prüfung der Hefe, sowie Untersuchung auf Nebenfermente, Bacterien etc. wird in der mit dem 10—20fachen Volumen Wasser verdünnten Maische ausgeführt.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der Maltose. 200 ccm Maischfiltrat werden in einen 250 ccm-Kolben gebracht und mit 2—3 ccm Bleiessig²⁾ versetzt. Zur besseren Klärung fügt man noch 1 ccm verdünnte Phosphorsäure hinzu, füllt dann auf 250 ccm auf, filtrirt, bringt 50 ccm Filtrat in den 250 ccm-Kolben, fällt das überschüssige Blei mit verdünnter Schwefelsäure aus und füllt zu 250 ccm auf. Vom Filtrat werden 25 ccm = $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Maische zur Maltosebestimmung mit Fehling'scher Lösung verwendet.

¹⁾ Bei Kartoffelmaischen kann man im Allgemeinen annehmen, dass die scheinbare Saccharometeranzeige der vergohrenen Maische dem Gehalt an unvergohrenen Kohlehydraten entspricht, indem das specifische Gewicht durch den Gehalt an nicht vergärbaren Substanzen ungefähr um ebensoviel erhöht, wie durch den gebildeten Alkohol vermindert wird. Bei Maismaischen dagegen ist diese Annahme nicht zutreffend.

²⁾ Bei vergohrener Maische ist der Zusatz von Bleiessig nicht zu umgehen.

2. Bestimmung von Maltose und Dextrin. 200 ccm Maischfiltrat werden in einem 250 ccm-Kolben mit aufgesetztem Glasrohr unter Zusatz von 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,125) 2 Stunden gekocht, neutralisirt, sodass die Flüssigkeit noch schwach sauer bleibt, mit 2—3 ccm Bleiessig versetzt, zu 250 ccm aufgefüllt, dann zur Entfernung des Bleies etc. wie bei 1. verfahren.

3. Bestimmung der Säure. Dieselbe wird jetzt fast allgemein durch Titration mit Normalnatronlauge ausgeführt. Man titirt 20 ccm Maischfiltrat, indem man die Endreaction nach der Tüpfelmethode auf Lackmuspapier erkennt¹⁾:

1 ccm Normalnatronlauge	= 0,09 g Milchsäure	in 20 ccm = 4,5 g in 1 l
- - - - -	= 0,06 - Essigsäure	- - - = 3,0 - - - -
- - - - -	= 0,049 - Schwefelsäure	- - - = 2,45 - - - -

Man giebt den Säuregehalt gewöhnlich aber nicht in Grammen Säure, sondern in Cubikcentimetern verbrauchter Natronlauge pro 20 ccm Maischfiltrat an. Es dürfen höchstens verbraucht werden:

auf 20 ccm vergohrene Maische	= ca. 1 ccm Natronlauge
- 20 - abgekühltes Hefegut	= - 2 - - -
- 20 - fertiger Kunsthefe	= - 2,5 - - -

1 ccm Natronlauge entspricht etwa 2^o des Lüdersdorff'schen Oxymeters. Da durch die Hefe Säure zugeführt wird, da ferner auch die süsse Maische bereits Säure enthält, so muss man, um die durch die Gährung neugebildete Säuremenge zu erfahren, auch den Säuregehalt der süssen Maische nach erfolgtem Hefezusatz ermitteln. Die Differenz ergibt dann die Menge der bei der Gährung gebildeten Säure.

4. Eine Untersuchung der Maische während der Gährung ist oft zur Verfolgung des Gährungsprocesses von Werth. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung von Maltose, Dextrin und Säure nach den angegebenen Methoden. Um aber zu verhindern, dass die Maische nach der Probenahme weiter gährt, muss die Hefe abgetödtet werden. Dies geschieht nach Märcker am besten durch Zusatz von 10 ccm 1 procentiger Sublimatlösung pro 1 l Maische (dadurch hervorgerufene Vermehrung des Volumens ist bei der Berechnung zu berücksichtigen).

5. Die Bestimmung des Trebergehaltes kann durch Abfiltriren eines gewogenen Quantums Maische und Auswaschen, Trocknen und Wägen des Rückstandes geschehen. Von Fischern liegen Angaben über den Gehalt der Maische an Trebern, in Volumen ausgedrückt, vor, welche aber nach Märcker keinen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen können, ein-

¹⁾ Ein für die Brennerei geeigneter Titrirapparat mit allem Zubehör wird von der Versuchsstation für Brennerei (Prof. Delbrück-Berlin) geliefert.

mal, weil die Trebermenge abhängig ist von der Beschaffenheit des Rohmaterials — dick- und dünnschalige, stärkereiche und stärkearme Kartoffeln — andererseits, weil auch die Berechnung des Volumens der Treber aus dem specifischen Gewicht der Trockensubstanz nicht zulässig ist, da die Treber nach Delbrück's Versuchen nicht mit einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Maischfiltrats, sondern mit einer viel wasserreicheren Lösung durchtränkt sind.

6. Bestimmung des Alkohols. Von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden ist die Destillationsmethode die zuverlässigste und auch einfachste. Durch Abdestilliren des halben Volumens der Maische ist man sicher, die Gesamtmenge des Alkohols im Destillat zu haben. Zur Ausführung der Bestimmung genügt es, 100 ccm Maische in einem Kolben von ca. 300 ccm Inhalt abzudestilliren, wobei man als Vorlage einen 50 ccm-Kolben mit Marke verwendet¹⁾. Genauer wird die Bestimmung durch Anwendung grösserer Quantitäten Maische, etwa 3 l; man verwendet dann einen geeigneten Destillationsapparat aus Kupfer von ca. 6 l Inhalt und destillirt 1—1½ l ab.

Die Bestimmung des Alkohols im Destillat geschieht mittelst des Alkoholometers, entweder direct in dem gewonnenen Destillat, in welchem Falle man, wenn man das halbe Volumen der Maische abdestillirt hat, natürlich die Alkoholometerangabe durch 2 dividiren muss — oder bei sehr kleinen Mengen Destillat (50 ccm), nachdem man dasselbe auf das ursprüngliche Volumen der Maische aufgefüllt hat. Da durch dieses Verdünnen des Destillats die Bestimmung natürlich an Genauigkeit verliert, so empfiehlt es sich da, wo nur so geringe Mengen Destillat zur Verfügung stehen, dass dasselbe zur directen Spindelung nicht mehr ausreichend ist, den Alkoholgehalt lieber mittelst des Pyknometers zu bestimmen.

Zur Destillation der Maische verwendet man gewöhnlich Maischfiltrat, da aber die Angaben über den Trebergehalt der Maische unzuverlässig sind, so empfiehlt es sich mehr, nicht das Filtrat, sondern die Maische selbst der Destillation zu unterwerfen. Etwaiges Stossen der Flüssigkeit vermeidet man leicht durch Zusatz von etwas Paraffin.

Um den im Destillat gefundenen Alkoholgehalt auf Gewichtsprocente der Maische umzurechnen, muss natürlich das specifische Gewicht der Maische

berücksichtigt werden. Zur Umrechnung dient die Formel: $\frac{PS}{S_1} = x$, worin P

¹⁾ Ein solcher Apparat wird von der Versuchsstation für Brennerei (Prof. Delbrück-Berlin) geliefert. Dieselbe liefert auch kleine Alkoholometer, welche in 100 ccm bequem schwimmen. Auf denselben ist jedes Procent in $\frac{1}{5}$ getheilt; die Länge der Scala muss für 1 % mindestens 10 mm betragen. Auf einer solchen Spindel befinden sich etwa 3 %.

den Gewichtsprocentgehalt des Destillats an Alkohol, S_1 das specifische Gewicht der Maische vor der Destillation, S das specifische Gewicht des Destillats bedeutet.

Von den verschiedenen anderen, zur Bestimmung des Alkohols in Vorschlag gebrachten Methoden führen wir hier die folgenden nur kurz an:

1. Bestimmung aus der Differenz im specifischen Gewicht zwischen alkoholhaltiger und entgeisteter Maischflüssigkeit.

2. Bestimmung durch die Temperatur des aus kochenden Maischen entweichenden Dampfes (Ebullioskop).

3. Geissler's Vaporimeter, Silbermann's Dilatometer, Steinheil's optische Probe, die Halymetrische Methode u. s. w.

Alle diese Methoden sind brauchbar, haben als Vorzüge vor der Destillationsmethode vielleicht grössere Einfachheit und Schnelligkeit in der Ausführung für sich, werden aber in der Genauigkeit von der Destillationsmethode im Allgemeinen übertroffen.

C. Untersuchung der Hefe.

Zur Prüfung der Beschaffenheit des Hefegutes kann die Bestimmung der Maltose, des Dextrins, der Säure und des Alkohols in Frage kommen. Diese Bestimmungen werden genau in derselben Weise ausgeführt, wie dieses bei der vergohrenen Maische angegeben ist. Märcker bringt ausserdem noch die folgenden Prüfungen in Vorschlag.

1. Bestimmung der Gährkraft und Triebkraft.

Unter Gährkraft versteht man die Summe der zuckerspaltenden Kraft der Hefe innerhalb eines längeren Zeitraumes, unter Triebkraft die Intensität des Beginns der Gährung unmittelbar nach der Berührung der Hefe mit der Zuckerlösung. Für die Untersuchung der Presshefe haben Hayduck und Meissl beachtenswerthe Vorschläge gemacht (Z. Spir. 1882 S. 226, 1883 S. 933 und 965, 1884 S. 129 und 135), welche auch auf Brennereihefe, wenigstens zu vergleichenden Bestimmungen, Anwendung finden können.

a) Bestimmung der Gährkraft. Man bringt 50 g Hefe und 400 ccm 10 proc. Rohrzuckerlösung in eine Flasche, welche man mittelst Kautschukstopfens, in dem sich ein kleiner Schwefelsäure-Trockenapparat befindet, verschliesst. Nach den Versuchen von Jodlbauer dürfte es zweckmässig sein, der Mischung noch 5 ccm Hayduck'sche Nährlösung (enthaltend 0,025 g Monokaliumphosphat, 0,0085 g krystallisiertes Magnesiumsulfat und 0,029 g Asparagin in 1 ccm) zuzusetzen. Man stellt das Gewicht der Flasche nebst Inhalt und Trockenapparat fest, bringt die

Flasche in ein Wasserbad von genau 30° C. und ermittelt nach 24 Stunden den Gewichtsverlust, welcher durch Entweichen von Kohlensäure stattgefunden hat. Nach Hayduck soll stärkefreie Presshefe, von welcher man jedoch nicht 50, sondern nur 5 g zur Bestimmung verwendet, hierbei 8—12 g Kohlensäure entwickeln. 0,4903 g Kohlensäure entspricht 1 g zersetzten Rohrzuckers.

b) Bestimmung der Triebkraft, nach Hayduck. Man bringt 400 ccm 10 proc. Rohrzuckerlösung und 10 g mittelst derselben aufgeschlämmter Hefe in eine Flasche, welche mit doppelt durchbohrtem Kautschuckstopfen verschlossen ist. In jeder Durchbohrung befindet sich ein Glasrohr; das eine ist mit einem Kautschuckschlauch, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann, das andere mittelst Schlauches mit dem zum Messen der entwickelten Kohlensäure dienenden Apparat verbunden. Die Messvorrichtung besteht aus einem in Cubikcentimeter getheilten Rohr, welches mit einem Wassersammelgefäss durch einen Gummischlauch verbunden ist. Zu Beginn des Versuchs stellt man das Wassersammelgefäss so hoch, dass hierdurch das Wasser in dem Messrohr gerade auf 0 eingestellt wird. Nachdem die Flasche bei geöffnetem Quetschhahn eine Stunde im Wasserbade bei 30° C. gestanden hat, schliesst man den Quetschhahn und öffnet den zu dem Messrohr führenden Glasrohr; die entwickelte Kohlensäure treibt nun das Wasser nach dem Sammelbehälter und würde durch das Steigen desselben einen Druck erzeugen, welcher nach Möglichkeit vermieden wird, indem man das Sammelgefäss so tief stellt, dass nach Beendigung des Versuchs der Wasserspiegel in dem Gefäss und in dem Messrohr gleich hoch steht. Nach genau $\frac{1}{2}$ Stunde unterbricht man den Versuch, indem man den zu dem Messrohr führenden Hahn schliesst, stellt nun den Wasserspiegel durch Verschieben des Sammelgefässes in diesem und dem Messrohr genau gleich und liest die entwickelten Cubikcentimeter Kohlensäure ab.

1 ccm feuchter Kohlensäure entspricht bei mittlerem Berliner Barometerstande 0,003521 g Rohrzucker. Trotzdem der Apparat mancherlei Fehlerquellen hat, ist er zu vergleichenden Bestimmungen wohl zu gebrauchen. Hayduck erhielt mit demselben z. B. in halbstündiger Gärung:

Presshefe ohne Stärkezusatz	256—316 ccm Kohlensäure
Vorzüglichste Presshefe	373—484 - -
Presshefe mit grossem Stärkezusatz	30 - -
Bierhefe	310 - -

Dieses Verfahren gestattet die Ausführung mehrerer Bestimmungen in verhältnissmässig kurzer Zeit und liefert Zahlen, welche für die Praxis ausreichend sind. Für exacte Bestimmungen giebt Will (Zeitschrift für das gesammte Brauwesen Bd. 12 S. 240) der Methode von Meissl, bei welcher die entwickelte Kohlensäure durch Wägung bestimmt wird, den Vorzug.

2. Die Bestimmung der flüchtigen Säuren (Essigsäure, Buttersäure etc.).

100 ccm Filtrat des Hefegutes werden in einer Porzellanschale bis auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens unter lebhaftem Kochen auf directem Feuer abgedampft, der Rest nach dem Abkühlen wieder auf 100 ccm aufgefüllt und in 20 ccm der Säurerest bestimmt. Die Differenz gegen die Gesamtsäure vor dem Auskochen ergiebt die Menge der flüchtigen Säuren.

Die Methode ist zwar nicht von grosser Genauigkeit, da einerseits auch etwas Milchsäure mit den Wasserdämpfen fortgeht, andererseits ein Theil der flüchtigen Säuren hartnäckig zurückgehalten wird, doch sind die Resultate für die Praxis vollständig ausreichend.

3. Mikroskopische Prüfung.

a) Hefezählung. Es dient dazu die bekannte Messkammer mit Mikrometereinteilung, welche von Zeiss in Jena oder vom Laboratorium des Vereins der Spiritusfabrikanten in Berlin zu beziehen ist. Jedes Quadrat der Netztheilung hat eine Grundfläche von 0,0025 qmm, eine Höhe von 0,1 mm und einen Inhalt von 0,00025 ccm, welcher als Volumeinheit bezeichnet wird. Man nimmt die Zählung bei einer Vergrösserung von 150 vor und verfährt wie folgt:

50 ccm der nicht filtrirten Maische, in einem Maasscylinder abgemessen, werden in einen 500 ccm-Kolben gespült und mit reinem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt; die Verdünnung ist so zu wählen, dass in die Volumeinheit 2—3 Zellen fallen; bei sehr hefereichen Maischen muss man anstatt auf 500 auf 1000 ccm auffüllen. Die Mischung wird nun gut durchgeschüttelt, dann schnell ein Tropfen mittelst Glasstabes herausgenommen, in die Messkammer gebracht und diese mit der Deckplatte geschlossen. Man zählt die Hefezellen in etwa 12 Quadraten, welche in einer Richtung im Gesichtsfeld erscheinen, wiederholt diese Zählung an 4—5 Stellen desselben Präparats und verfährt so mit 3—4 Präparaten, also in Summa 15—20 Zählungen, aus welchen man das Mittel nimmt. Diese Prüfung giebt bei vergleichenden Versuchen Aufschluss über die Art und Intensität der Vermehrung der Hefezellen, über Einflüsse hierauf durch Betriebs- oder Rohmaterialänderungen u. s. w.

b) Prüfung der Form und Beschaffenheit. Man erhält durch das Mikroskop Aufschluss über die Grösse und Form der Hefezellen, über die Gleichmässigkeit der Grösse, die Dicke der Zellwandungen, Beschaffenheit des Zellinhaltes, Vertheilung der Vacuolen u. s. w.

c) Prüfung auf Nebenfermente. Man hat in erster Linie sein Augenmerk auf das Vorkommen von gährungsstörenden Organismen zu richten; zu dieser Prüfung sind natürlich eingehendere botanische, besonders bacteriologische Kenntnisse erforderlich¹⁾.

4. Controlirung des Stickstoffgehaltes und Stickstoffumsatzes.

Es kommen hier die Bestimmungen der verschiedenen Formen der stickstoffhaltigen Stoffe im Hefegut und in den Hefekügelchen in Frage, also die Bestimmung des Gesamtstickstoffs, des Stickstoffs als Eiweiss, als Amide, ferner die Löslichkeit der Stickstoffverbindungen in Pepsin und Pankreas etc.

5. Bestimmung der Stärke in der Presshefe.

10 g Presshefe werden mit 100 ccm Wasser bei 60—70° C. 20 Minuten zur Verkleisterung des Stärkemehls digerirt, auf 60° abgekühlt, mit 10 ccm Malzextract (100 g Grünmalz : 500 g Wasser) $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt und auf 250 ccm aufgefüllt; vom Filtrat werden 200 ccm in bekannter Weise mit Salzsäure invertirt u. s. w.

V. Untersuchung des Rohspiritus und des rectificirten Spiritus auf Reinheit.

1. Bestimmung des Fuselöls.

Die Bestimmung des Fuselöls ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil das Fuselöl kein chemischer Körper, sondern ein Gemisch zahlreicher Stoffe ist, welche sowohl ihrer Menge, wie ihrer Natur nach sehr wechseln. Es ist daher einleuchtend, dass dieses Gemisch auch Reagentien gegenüber ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen muss. Von den vielen in Vorschlag gebrachten Methoden sind als die brauchbarsten die folgenden hervorzuheben.

a) Verfahren von Roesé mit der Modification von Stutzer und Reitmair (Chem. Centralblatt 1884, 854; Zeitschrift für Spiritusindustrie 1886, 362; Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, 522). Das Verfahren beruht auf folgendem Princip. Schüttelt man Chloroform mit einem Gemisch von Aethylalkohol und Wasser, so nimmt das Chloroform eine bestimmte Menge dieser Stoffe auf und vermehrt dadurch sein Volumen. Wiederholt man den Versuch unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Aethylalkohol, welchem Fuselöl beigemischt ist, so entzieht das

¹⁾ Beachtenswerthe Raths schläge zur mikroskopischen Untersuchung der Hefe giebt P. Lindner in der Wochenschrift für Brauerei, Bd. 5, S. 450.

Chloroform der Mischung auch das Fuselöl und es tritt daher eine grössere Vermehrung des Chloroformvolumens ein als bei reinem Aethylalkohol. Die Grösse der Volumenzunahme, welche um so bedeutender ist, je mehr Fuselöl der Alkohol enthielt, bietet einen Maassstab für den Gehalt an Fuselöl.

Der Schüttelapparat besteht aus einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre; das andere Ende ist birnförmig erweitert, die am Ende der Birne befindliche Oeffnung ist mit einem Stopfen verschliessbar. Der mittlere Theil der Röhre ist verengt und graduirt. Es sind hauptsächlich 2 Apparate in Gebrauch. Der kleinere (Herzfeld'sche) Apparat fasst bis zum ersten mit 20 bezeichneten Theilstrich 20 ccm Chloroform, die graduirte Röhre ist von 20—26 ccm in 0,05 ccm getheilt, es kommen in diesem Apparat 100 ccm Alkohol zur Ausschüttelung. Der grössere Apparat fasst bis zum ersten Theilstrich 50 ccm Chloroform, ist von 50—56 ccm in 0,05 ccm derart getheilt, dass noch eine genaue Schätzung von 0,01 ccm möglich ist und gestattet die Ausschüttelung von 250 ccm Alkohol. Stutzer und Reitmair geben diesem grösseren Apparat den Vorzug.

Ausführung der Bestimmung. Man füllt in den in Wasser von genau 15° C. hängenden, vollkommen trockenen Apparat Chloroform von 15° C. bis zum untersten Theilstrich (20 ccm beim kleinen, 50 ccm beim grossen Apparat), fügt 100 ccm (resp. 250 ccm beim grossen Apparat) des zu untersuchenden, vorher genau auf 30 Volumprocente verdünnten Spiritus resp. Destillats und 1 ccm Schwefelsäure von 1,286 spec. Gewicht hinzu. Darauf lässt man den Gesamttinhalt der Schüttelbürette in die Birne laufen, schüttelt 150 Mal kräftig durch und hängt den Apparat wieder in Wasser von 15° C. Nach dem Absetzen des Chloroforms nimmt man den Apparat heraus, neigt denselben langsam, so dass das Chloroform in die Birne fliesst, lässt letzteres alsdann unter Drehen an den Wänden wieder zurückfliessen, um anhängende Chloroformtröpfchen mitzunehmen und bringt den Apparat wieder in das Kühlgefäss. Nach einigen Minuten, sobald die Schichten sich abgesetzt haben, liest man das Volumen des Chloroforms ab.

Von diesem Volumen ist die Basis in Abzug zu bringen, d. h. diejenige Volumvermehrung, welche das für die Untersuchung verwendete Chloroform beim Ausschütteln mit reinem, fuselfreiem Aethylalkohol ergeben hat. Diese Basis ist durch mehrere Bestimmungen ein für alle Mal festzustellen. Da aber die Volumvermehrung von der Beschaffenheit des Chloroforms abhängig und diese verschieden ist, so muss man bei Verwendung eines neuen Chloroforms auch jedes Mal die Basis mit reinem Alkohol feststellen. Auch die Schwefelsäure muss für alle Versuche dieselbe bleiben.

Zieht man von der Volumvermehrung, welche der zu untersuchende Spiritus ergab, die Basis ab, so ergibt die Differenz die dem Fuselölgehalt des Spiritus entsprechende Volumvermehrung. Aus dieser findet man den Fuselölgehalt in Volumprocenten des ursprünglichen, nicht des 30 proc. Spiritus, durch folgende Formel:

$$f = \frac{(c-b)(100+a)}{150} \text{ Vol.-Proc. Fuselöl,}$$

worin b die experimentell bestimmte Basis für das betreffende Chloroform, die Schwefelsäure und den reinen Alkohol, c das für einen bestimmten Spiritus gefundene Chloroformvolumen, a der Wasser- bez. Alkoholzusatz, der auf 100 ccm des ursprünglichen Spiritus erforderlich war, um denselben auf 30 Volumprocente zu bringen, bedeutet. Die Formel beruht auf der von Stutzer und Reitmair gemachten, von Sell bestätigten Beobachtung, dass je 0,15 ccm Volumvermehrung 0,1 Volumprocent Fuselöl im 30 proc. Alkohol entsprechen.

Bei Ausführung der Bestimmung sind noch folgende Punkte zu beachten:

1. Die Methode giebt nur bei genauer Einhaltung der Vorschriften brauchbare Zahlen.

2. Da ausser Fuselöl noch zahlreiche andere Stoffe auf die Volumvermehrung von Einfluss sind — Aldehyde, Aetherarten, flüchtige Säuren, Furfurol u. a. wirken erhöhend, ätherische Oele erniedrigend — so müssen diese vorher nach Möglichkeit beseitigt werden. Hat man daher eine Flüssigkeit zu untersuchen, welche derartige Stoffe enthalten kann (Branntwein, Liqueur etc.), so muss dieselbe unter Zusatz einer geringen Menge Aetzkali (zur Zerstörung der ätherischen Oele) der Destillation unterworfen werden. Man bringt 200 ccm in einen geräumigen Destillationskolben, destillirt $\frac{4}{5}$ des Volumens ab, fängt das Destillat in einem 200 ccm-Kolben auf und füllt mit Wasser bei 15° C. zur Marke auf.

3. Der zu untersuchende Spiritus resp. das Destillat muss genau 30 Volumprocente = 0,96564 spec. Gewicht besitzen. Als äusserste zulässige Schwankung sind 29,95—30,05 Volumprocent zu bezeichnen, da schon $\pm 0,1$ Volumprocent Alkohol die Volumvermehrung des Chloroforms um $\mp 0,03$ ccm, entsprechend 0,02 Volumprocent Fuselöl, verändert.

Die Wassermenge, welche erforderlich ist, um Spiritus von mehr als 30 Volumprocent auf 30 Proc. zu verdünnen, giebt nebenstehende Tabelle an.

Hat der zu untersuchende Spiritus weniger als 30 Vol.-Proc. (v), so findet man den nothwendigen Zusatz von reinem absolutem Alkohol in Cubikcentimetern für 100 ccm des Spiritus nach der Formel $\frac{10}{7} (30-v)$.

Hat man auf diese Weise den Gehalt von 30 Vol.-Proc. annähernd herge-

Tabelle zur Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol.-Proc.

Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-Proc. Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-Proc. Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol vom Vol.-Proc. Gehalt	sind zuzusetzen Wasser ccm
30	0·0	49	64·1	68	129·4
31	3·3	50	67·5	69	132·8
32	6·6	51	70·9	70	136·3
33	10·0	52	74·3	71	139·7
34	13·4	53	77·7	72	143·2
35	16·7	54	81·2	73	146·7
36	20·1	55	84·6	74	150·2
37	23·4	56	88·0	75	153·6
38	26·8	57	91·4	76	157·1
39	30·2	58	94·9	77	160·6
40	33·5	59	98·3	78	164·1
41	36·9	60	101·8	79	167·6
42	40·3	61	105·2	80	171·1
43	43·7	62	108·6	81	174·6
44	47·1	63	112·1	82	178·1
45	50·5	64	115·5	83	181·6
46	53·9	65	119·9	84	185·1
47	57·3	66	122·4	85	188·6
48	60·7	67	125·9		

stellt, so controlirt man denselben mittelst des Pyknometers, verdünnt nöthigenfalls zum zweiten Mal mit Wasser resp. Alkohol, bestimmt wieder das spec. Gewicht und fährt damit so lange fort, bis der Gehalt innerhalb der oben angegebenen noch zulässigen Grenzzahlen liegt.

4. Die Temperatur muss sowohl beim Abmessen der Flüssigkeiten, wie beim Ablesen des Volumens möglichst genau 15° C. betragen. Aeusserste zulässige Schwankung ist 14,5—15,5° C. Um das innerhalb dieser Grenzen abgelesene Volumen auf die Normaltemperatur von 15° C. umzurechnen, ist für je 0,1° C. unter 15° C. 0,01 ccm zuzuzählen, über 15° C. davon abzuziehen.

5. Den zur Feststellung der Basis erforderlichen reinen Alkohol stellt man sich nach Stutzer und Reitmair am sichersten selbst durch fractionirte Destillation dar, da der im Handel auch als „reinst“ bezogene Alkohol vielfach nicht genügt.

Die Grösse des Einflusses von Zusätzen zum Trinkbranntwein auf die Fuselölbestimmung hat Sell, welcher überhaupt die verschiedenen Methoden der Fuselölbestimmung, auch die Methoden von Traube, eingehend geprüft hat, festgestellt. Wir können hier nur auf diese Arbeit verweisen (Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt Bd. 4 S. 109). Eben- daselbst Bd. 6 S. 471 berichtet Karl Windisch über den Einfluss der Denaturierungsmittel auf die Untersuchung von denaturirtem Branntwein nach Röse's Methode.

Um bei Untersuchung von Feinsprit, bei welchem minimale Mengen Fuselöl schon von Einfluss auf den Werth sind, eine grössere Genauigkeit zu erzielen, empfehlen Stutzer und Reitmair bei fuselarmem Spirit eine Anreicherung durch fractionirte Destillation. Da diese Anreicherung jedoch in Spirit, welcher mehr als 0,15 Vol.-Proc. Fuselöl enthält, nicht mehr gelingt, so hat man zunächst in gewöhnlicher Weise, nach der Destillation mit Aetzkali, eine Bestimmung zur Orientirung auszuführen. Ergiebt diese mehr als 0,15 Vol.-Proc. Fuselöl, so muss man sich mit der dabei erreichten Genauigkeit begnügen, findet man aber weniger als 0,15 Vol.-Proc., so verfährt man wie folgt:

1000 ccm Spirit werden mit 100 g (falls der Spirit unter 90 Proc. hat, mit noch mehr) trockener Potasche in einen grossen Fractionskolben gegeben und nach Verlauf einiger Stunden im Sandbade destillirt. Die zuerst übergehenden 500 ccm werden gemeinschaftlich aufgefangen, später jede weiteren 100 ccm getrennt. Nachdem alles abdestillirt ist, lässt man den Kolben erkalten, fügt zu dem Inhalt 200—250 ccm Wasser, destillirt aus dem Paraffinbade nochmals 100 ccm ab, vereinigt dieses wässrige Destillat mit der letzten Fraction, verdünnt jede Fraction für sich auf 30 Vol.-Proc. und untersucht sie einzeln, mit der letzten beginnend, im Schüttelapparat.

b) Traube's capillarimetrische Methode (Ber. 1886 S. 892). Das Verfahren beruht darauf, dass die Steighöhe wässriger Lösungen organischer Stoffe einer homologen Reihe im Capillarrohr bei gleichem Procentgehalt mit wachsendem Moleculargewicht des gelösten Körpers oft sehr bedeutend abnimmt. Durch die im Fuselöl enthaltenen Stoffe (die verschiedenen Alkohole, Aldehyde, Furfurol etc.) wird die Steighöhe stärker erniedrigt, als durch Aethyl-, aber weniger als durch Amylalkohol. Auch sollen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Fuselöle das Resultat bei dieser Methode weniger beeinflussen. Der Apparat besteht aus einem Capillarrohr, welches an einer Scala befestigt ist, welche unten bei ihrem Nullpunkt in zwei Spitzen ausläuft, die dazu dienen, den Apparat genau in die Flüssigkeit einzustellen; dieses ist der Fall, wenn die Spitzen die Oberfläche der Flüssigkeit eben berühren.

Die Scala umfasst 100 mm in $\frac{1}{2}$ mm getheilt. Zur Ausführung der Bestimmung wird der zu untersuchende Spiritus, nachdem man ihn auf 20 Volumprocent verdünnt hat (die Verdünnung braucht nicht so genau wie bei Röse's Verfahren zu sein; es genügt die Verdünnung nach der dem Apparat beigegebenen Tabelle), in der Capillare 2—3 mal emporgesaugt und dann der Stand der Flüssigkeit am unteren Meniskus einige Secunden, nachdem die Flüssigkeit in Ruhe gekommen ist, abgelesen. Nach jedem Versuch wird die Capillare durch Durchsaugen von Wasser, Alkohol und einem trockenen Luftstrom gereinigt und getrocknet. Der Apparat wird

von der Firma C. Gerhardt in Bonn geliefert¹⁾). Derselbe ist für eine bestimmte Temperatur (21° C.) eingestellt, und auf der Scala sind die dem verschiedenen Gehalt an Fuselöl entsprechenden Steighöhen verzeichnet.

Auch dieses Verfahren ist von Stutzer und Reitmair geprüft (Z. Spir. 1886 S. 370). Dieselben fanden, dass die Temperatur von grossem Einfluss ist und empfehlen daher, die zu untersuchenden Flüssigkeiten annähernd auf Lufttemperatur zu bringen und für jede Reihe von Bestimmungen eine Parallelbestimmung der Steighöhe mit reinem Alkohol von gleichem Gehalt und bei derselben Luft- und Flüssigkeitstemperatur auszuführen, um daraus die Steighöhen-Differenz in Rechnung ziehen zu können. Die Verdünnung soll nicht auf 20, sondern auf 30 Volumprocent stattfindet (nach der S. 423 gegebenen Tabelle). Aetherische Oele wirken störend und lassen das Resultat zu hoch ausfallen. Auch durch Destillation mit Lauge wird dieser Uebelstand nur wenig vermindert, immerhin empfiehlt es sich aber, den Spiritus vorher zu destilliren. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass bei Anwendung dieser Modificationen (also Verdünnung auf 30 Volumprocente, Ausführung der Bestimmung bei Zimmertemperatur) die empirischen, auf den Apparaten befindlichen Scalen keine Gültigkeit haben, sondern man sich für das betreffende Instrument, unter Berücksichtigung des Radius der Capillare, die Steighöhen selbst ermitteln muss. In Bezug hierauf verweisen wir auf die Originalabhandlung. Stutzer und Reitmair fanden, dass bei Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln, besonders genauer Berücksichtigung der Temperatur und sorgfältiges Reinigen und Trocknen der Capillare, das Verfahren Resultate giebt, welche mit denjenigen von Röse sehr gut übereinstimmen, sobald nicht ätherische Oele vorhanden sind²⁾). Auch E. Sell empfiehlt, die auf dem Apparat angegebene Scala, sowie auch die beigegebenen Temperaturcorrectionen mit Vorsicht aufzunehmen und lieber selbst die Steighöhe mit Gemischen von 20procentigem Alkohol von bekanntem Fuselölgehalt festzustellen.

c) Traube's Stalagmometer (Tropfenmesser). (Ber. XX S. 2644, 2824, 2829, 2831.) Das Verfahren beruht auf der von Traube gemachten Beobachtung, dass die Tropfengrösse, d. h. das Volumen eines Tropfens, welcher aus einer capillaren Oeffnung einer kreisförmigen, ebenen Fläche heraustritt, in einem bestimmten Verhältniss zur Steighöhe und demnach auch zu dem Gehalt des Spiritus an Fuselöl steht. Der Apparat besteht

¹⁾ Dieselbe Firma liefert auch den Röse'schen Apparat, sowie das Stalagmometer.

²⁾ In einer späteren Arbeit (Z. angew. Ch. 1890, S. 522) geben die genannten Autoren dem Verfahren von Röse den Vorzug.

im Wesentlichen aus einer Kugel, welche an beiden Seiten zu je einer Röhre ausgezogen ist (also ähnlich wie eine Pipette). Die eine von diesen Röhren, welche als Ausflussrohr dient, ist an ihrem Ende scheibenförmig verbreitert und trägt daselbst eine capillare, sich nach unten kegelförmig erweiternde Oeffnung. Durch zwei an den Röhren angebrachte Marken ist ein constantes Volumen begrenzt. Zum Gebrauch füllt man den sorgfältig gereinigten, besonders an der Ausflussöffnung von allen Fettspuren auf das Sorgfältigste befreiten und trockenen Apparat durch Saugen mit der auf Zimmertemperatur abgekühlten, zu untersuchenden Flüssigkeit (bei Spiritus, nachdem man denselben auf 20 Volum.-Proc. verdünnt hat), stellt die obere Marke ein, lässt den Inhalt bis zur unteren Marke austropfen und stellt die Anzahl der Tropfen fest. Nach Angaben Traube's beträgt der Maximalfehler nicht mehr als 0,2 Tropfen auf je 100 und man soll nach dem Verfahren 0,1 bis selbst noch 0,05 Proc. Fuselöl bestimmen können. Um noch kleinere Mengen, bis zu 0,02 Proc. Fuselöl, sicher feststellen zu können, muss eine Concentration des Fuselöls in der ursprünglichen Flüssigkeit vorgenommen werden. Dies geschieht durch Ausschütteln des Spiritus mit Ammoniumsulfatlösung, von welcher das Fuselöl aufgenommen wird und aus welcher dasselbe durch Destillation im concentrirten Zustande erhalten wird. Der störende Einfluss, welchen ätherische Oele auch auf dieses Verfahren ausüben, wird durch Destillation des Spiritus über Aetzkali oder Aetznatron beseitigt. Diejenigen ätherischen Oele, welche durch Aetzkalkalien nicht zerstört werden, sind nach Untersuchungen Traube's auch ohne Einfluss auf die Tropfengrösse. Der Apparat kann auch zur Bestimmung des Alkohols in Gemischen von Alkohol und Wasser, sowie der Essigsäure im Essig benutzt werden. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Wein und Bier müssen diese Flüssigkeiten zuvor unter Zusatz von etwas Kali destillirt werden.

Auch bei Anwendung des Stalagmometers empfiehlt E. Sell die empirische Aufstellung einer Tabelle, indem man einen Alkohol von 20 Vol.-Proc. = 0,97626 specifischem Gewicht und Mischungen von bekanntem Gehalt an Amylalkohol im Apparat prüft.

Nach den bisherigen Erfahrungen, insbesondere auch nach den Untersuchungen von Sell (l. c.), scheint von den besprochenen 3 Methoden diejenige von Röse die zuverlässigste zu sein, doch liefern auch die Traube'schen Verfahren, welche den Vorzug der schnelleren und leichteren Ausführbarkeit haben, brauchbare Resultate. Sell giebt in der mehrfach citirten Arbeit auch Formeln zur Berechnung des Fuselölgehalts für das Capillarimeter und Stalagmometer.

Auf die zahlreichen Methoden, welche sonst noch zur Bestimmung resp. zum Nachweis des Fuselöls in Vorschlag gebracht sind, können wir hier nicht eingehen. Wir nennen noch das Verfahren von Mar-

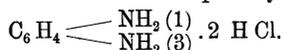
quardt (Ber. 1882 No. 10) und die Anwendung des Vaporimeters zur Untersuchung des Handelsspirits nach Traube (Z. anal. Ch. 1889 S. 26)¹⁾.

2. Prüfung des Spiritus auf andere Verunreinigungen²⁾.

a) Nachweis von Aldehyd.

Eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds ist nicht bekannt. Die Ermittlung des durch Aldehyd reducirten Silbers ist ungenau, da nach Märcker bei längerer Einwirkung auch Fuselöl, vielleicht sogar Aethylalkohol, alkalische Silberlösung reducirt. Zum qualitativen Nachweis des Aldehyds sind neben den bekannten Reactionen mit alkalischer Silberlösung, sauren schwefligsauren Salzen u. s. w. neuerdings zahlreiche Methoden in Vorschlag gebracht, von denen wir hier die folgenden anführen:

a) Prüfung mit salzsaurem Metaphenyldiamin:



Zur Ausführung dieser Reaction giebt Windisch (Z. Spir. 1886 S. 519) folgende Vorschrift: Man löst bei der jedesmaligen Versuchsanstellung eine Messerspitze von Metaphenyldiaminchlorhydrat in der doppelten Menge ausgekochten destillirten Wassers und giesst diese Lösung, am besten noch warm, tropfenweise zu dem zu untersuchenden Spiritus, der sich am vortheilhaftesten in einer weissen Porzellanschale befindet. Die Lösung des Reagens sinkt vermöge ihrer specifischen Schwere zu Boden und bildet da, wo sie den darüber stehenden Spiritus berührt, je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds, eine gelbrothe bis schwach gelb gefärbte Zone, welche noch bei 0,0005 Proc. Aldehyd in 2—4 Minuten auftritt.

Es ist zweckmässig, zu der Reaction nicht den Spiritus selbst zu verwenden, sondern von 500 ccm desselben 100 ccm abzudestilliren und die Prüfung im Destillat auszuführen. Die Reaction muss innerhalb der ersten 3 bis 5 Minuten eintreten; bei längerem Stehen giebt auch absolut reiner Alkohol eine Gelbfärbung in Folge Aldehydbildung durch Oxydation an der Luft. Das Reagens muss chemisch rein sein und trocken (im Exsiccator über Schwefelsäure) aufbewahrt werden.

¹⁾ Eine Besprechung dieser und aller anderen Verfahren, welche zum Nachweis von Fuselöl und anderen Verunreinigungen im Spiritus vorgeschlagen sind, findet sich in den Referaten des Verfassers in Dingler's polytechn. Journ. von Bd. 263 ab. Dasselbst ist Band 273 S. 373 nach einer kritischen Arbeit von Carl Windisch auch eine Uebersicht der diesbezüglichen umfangreichen Literatur gegeben.

²⁾ Eine Anleitung zur Prüfung des Spiritus auf Aldehyd, Acetal und Amylalkohol giebt Borträger in der Z. anal. Ch. Bd. 28, S. 60. Eine Prüfung verschiedener Untersuchungsmethoden (Schwefelsäure, Rosanilinsulfit, Anilinacetat, Permanganat) führte Mohler aus. (Chem. C.B.L. 1890, Bd. II S. 567.)

β) Prüfung mit alkalischer Quecksilberjodidlösung. (Windisch, Z. Spir. Bd. 10 S. 88; Crismer, Z. anal. Ch. Bd. 29 S. 350.) Die Lösung stellt das bekannte Nessler'sche Reagens dar. Die Reaction ist nur ausführbar, wenn der Spiritus frei von Ammoniak ist. Das Reagens giebt mit aldehydhaltigen Flüssigkeiten einen dicken gelben bis gelbrothen Niederschlag, bei starker Verdünnung noch eine gelbe, opalisirende Ausscheidung. Die Reaction ist sehr empfindlich und giebt noch Aldehyd in der Verdünnung von 1:400 000 an. Doch ist zu beachten, dass alle Verbindungen mit Aldehydfunctio dieselbe Reaction geben. Zur Prüfung des Aethylalkohols empfiehlt Crismer, den verdünnten Alkohol mit reinem Chloroform zu schütteln und das Chloroform mit dem Reagens zu prüfen.

b) Bestimmung der Fettsäuren im Rohspiritus.

100 ccm des auf 30 Vol. verdünnten Spiritus werden mit Normalnatronlauge titirt. Als Indicator dient Phenolphtaleïn.

c) Prüfung mittelst des Savalle'schen Diaphanometers.

10 ccm des zu untersuchenden Spiritus werden mit 10 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten giesst man das Gemisch in ein dem Apparat beigegebenes Fläschchen von quadratischer Form und vergleicht die Färbung der Flüssigkeit mit der aus Glasplatten von verschiedener Dicke hergestellten Farbenscala, in welcher $1^{\circ} = \frac{1}{10000}$ Verunreinigung entspricht. Ist der Spiritus stark verunreinigt, so dass die Färbung eine zu dunkle wird, so muss man den Spiritus vorher mit reinem Alkohol entsprechend verdünnen. Da bei Rohspiritus aber auch bei starker Verdünnung immer noch eine dunkelbraune Färbung auftritt, so ist der Apparat hier nicht zu verwenden, wohl aber kann derselbe bei rectificirtem Spiritus in Anwendung kommen, obgleich auch hier den Resultaten grosse Genauigkeit nicht beizumessen ist, da ein durch die Art der Verunreinigungen hervorgerufener verschiedener Farbenton den Vergleich mit den Typen oft sehr erschwert.

Auch die von Godefroy vorgeschlagene Modification, bestehend in einem Zusatz von Benzol, giebt keine besseren, nach Ansicht von Windisch vielleicht eher noch unsicherere Resultate.

d) Prüfung von Branntwein auf denaturirten Spiritus.

Man kann entweder den Methylalkohol oder das Pyridin nachweisen. Die amtliche Anweisung zur Feststellung des Vorhandenseins von Pyridin im Branntwein ist folgende. Da der Nachweis von Pyridin durch Chlor-

cadmium nicht gelingt, wenn der Geruch des Pyridins durch Zusatz einer Säure entfernt ist, so hat man wie folgt zu verfahren: Man prüft mit Lackmuspapier:

α) Dasselbe bleibt blau. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 5 ccm einer alkoholischen 5 procentigen Lösung von wasserfreiem Cadmiumchlorid versetzt und gut durchgeschüttelt. Entsteht sofort eine Ausscheidung, so liegt denaturirter Branntwein vor, entsteht die Ausscheidung erst nach einiger Zeit, so liegt ein Gemisch von denaturirtem und nichtdenaturirtem Branntwein vor.

β) Das Lackmuspapier wird geröthet. Dann werden 10 ccm des Branntweins mit 1 g gebrannter Magnesia gut durchgeschüttelt und auf ein Filter gegossen. Das Filtrat, welches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthen darf, wird nach der Anleitung *α*) untersucht.

Auch Schweissinger giebt in der Zeitschrift für angewandte Chemie (1890 S. 253) dem Nachweis des Pyridins als dem sichereren und bequemerem den Vorzug und empfiehlt zu dem Zweck, 10 ccm des zu untersuchenden Branntweins mit 10 Tropfen einer concentrirten alkoholischen Quecksilberchloridlösung zu versetzen, wodurch ein dicker weisser krystallinischer Niederschlag erzeugt wird. Man soll mit Sicherheit noch 5 Proc. denaturirten Spiritus, entsprechend 0,025 Proc. Pyridin erkennen können. Da Zucker die Reaction stört, muss, falls der Branntwein Zucker enthält, destillirt und das Destillat geprüft werden.

Die quantitative Bestimmung des Pyridins in Schnäpsen kann durch directe Titration mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure erfolgen unter Anwendung von Dimethylorange als Indicator. Auch bei Gegenwart von ätherischen Oelen und Zucker ist das Verfahren anwendbar. Da Pyridin auf Phenolphthaleïn nicht einwirkt, so kann man sich durch gleichzeitige Anwendung dieses Indicators von der Abwesenheit der Alkalien überzeugen. Man titrirt mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure, bis die Anfangs goldgelbe Farbe in eine weinrothe übergeht. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure entspricht 0,0079 g Pyridin.

e) Prüfung auf Furfurol.

Hierzu empfiehlt v. Udransky in der Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. 12 S. 355 das Naphtol.

3. Die Untersuchung der Denaturierungsmittel.

Hierüber bestehen in Deutschland folgende amtliche Vorschriften:

Die Beschaffenheit der Bestandtheile des allgemeinen Denaturierungsmittels.

1. Der Holzgeist. Der Holzgeist soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Holz-

geistes sollen bei dem normalen Barometerstande von 760 mm Quecksilberdruck bis zu einer Temperatur von 75° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergangen sein. Der Holzgeist soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältnisse mischbar sein. Der Gehalt des Holzgeistes an Aceton soll 30 Proc. übersteigen. Der Holzgeist soll wenigstens 1 Proc., aber nicht mehr als 1,5 Proc. an Brom entfärbenden Bestandtheilen enthalten.

2. Die Pyridinbasen. Das Pyridinbasengemisch soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Sein Wassergehalt soll 10 Proc. nicht übersteigen. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstande von 760 mm bis zu einer Temperatur von 140° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergangen sein. Das Gemisch soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältnisse mischbar und frei von Ammoniak sein.

Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyridinbasen.

I. Holzgeist.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm Zehntelnormaljodlösung in 1 l destillirten Wassers.

2. Siedetemperatur. 100 ccm Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist; durch die obere Oeffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit hunderttheiliger Scala eingeführt, dessen Quecksilbergefäß bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Der Kolben wird so mässig erhitzt, dass das übergegangene Destillat aus dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduirten Glaszylinder aufgefangen und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalem Barometerstande mindestens 90 ccm übergegangen sein.

Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so soll für je 30 mm 1° in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 mm 90 ccm bei 75,30, bei 750 mm bei 74,70° C. übergegangen sein.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Holzgeist sollen mit 40 ccm Wasser eine klare, oder doch nur schwach opalisirende Mischung geben.

4. Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 ccm Holzgeist mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 specifischem Gewicht sollen nach ½ Stunde mindestens 5,0 ccm des Holzgeistes abgeschieden werden.

5. Gehalt an Aceton. 1 ccm einer Mischung von 10 ccm Holzgeist mit 90 ccm Wasser wird in einem engen Mischzylinder mit 10 ccm Doppel-

normalnatronlauge (80 g Natriumhydroxyd in 1 l) durchgeschüttelt. Darauf werden 5 ccm Doppelnormaljodlösung (254 g Jod in 1 l) unter erneutem Schütteln hinzugefügt. Das sich ausscheidende Jodoform wird mit 10 ccm Aether vom specifischen Gewichte 0,722 unter kräftigem Schütteln aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich abscheidenden Aetherschicht werden 5 ccm mittelst einer Pipette auf ein gewogenes Uhrglas gebracht und auf demselben langsam verdunstet. Dann wird das Uhrglas 2 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme soll nicht weniger als 0,07 g betragen.

6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 ccm einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemische, das eine Bromlösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 ccm getheilten Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslichte auszuführen.

Anweisung zur Herstellung der Bestandtheile der Bromlösung.

a) Bromsalze. Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsiccator werden 2,447 g Kaliumbromat und 8,719 g Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 l aufgefüllt.

b) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Volum concentrirter Schwefelsäure wird mit 3 Volumen Wasser vermischt. Das Gemisch lässt man erkalten.

II. Pyridinbasen.

1. Farbe: wie beim Holzgeist.

2. Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5 proc. wässerigen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Cadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt, es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Nessler'schem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weissen Niederschlag geben.

3. Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.

4. Mischbarkeit mit Wasser. Wie beim Holzgeist.

5. Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 specifischem Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

6. Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Congopapier einen deutlich blauen Rand hervorruft, der als bald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaction verbraucht werden.

Zur Herstellung des Congopapiers wird Filtrirpapier durch eine Lösung von 1 g Congoroth in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

Anleitung zur Untersuchung von Thieröl, Terpentinöl, Aether und Schellacklösung.

Bezüglich dieser seltener benutzten Denaturierungsmittel muss auf die ausführliche Vorschrift „Zeitschrift für Spiritusindustrie 1888, 195“, wo die Beschlüsse des Bundesraths hierüber mitgetheilt sind, verwiesen werden.

VI. Untersuchung der Schlämpe.

Es kommt hier nur die Bestimmung des Alkohols in Frage. Dieselbe geschieht durch Destillation, wie Seite 416 beschrieben. Man verwendet 3 l Schlämpe zur Destillation, treibt davon ganz allmählich 300 ccm ab und spindelt dieses Destillat bei Normaltemperatur. In diesem Falle entspricht dann jeder Alkoholometergrad im Destillat einem Gehalt von $\frac{1}{10}$ Proc. Alkohol in der Schlämpe.

VII. Alkoholometrische Tabellen.

1. Die Bestimmung des Alkohols im Spiritus geschieht durch Ermittlung des specifischen Gewichts. Da reiner absoluter Alkohol bei $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. ein spec. Gewicht = 0,7946 (Wasser = 1) besitzt, also niedriger als dasjenige des Wassers, so muss der Gehalt eines Spiritus an Alkohol ein um so grösserer sein, je niedriger das specifische Gewicht des Spiritus ist. Es zeigt dieses nebenstehende Tabelle.

2. Zur Bestimmung des spec. Gewichts dient eine Senkwage, das Alkoholometer. Das in Deutschland gesetzlich zulässige Alkoholometer giebt Gewichtsprocente an. Die Beziehung zwischen den Angaben eines Volumen- und eines Gewichts-Alkoholometers unter Berücksichtigung der bei beiden verschiedenen Normaltemperatur zeigt die Tabelle S. 434.

3. Da das spec. Gewicht einer Flüssigkeit um so geringer ist, je höher die Temperatur und umgekehrt, so muss die Spindelung entweder

Ueber das specifische Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser und die entsprechenden Volumen- und Gewichtsprocente an Alkohol bei $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. ($15\frac{1}{2}^{\circ}$ C.).

Procente	Den	Den	Procente	Den	Den	Procente	Den	Den
	Volumen-	Gewichts-		Volumen-	Gewichts-		Volumen-	Gewichts-
	entsprechendes			entsprechendes			entsprechendes	
	specifisches Gewicht			specifisches Gewicht			specifisches Gewicht	
1	0.9985	0.9981	35	0.9592	0.9490	68	0.8949	0.8772
2	9970	9963	36	9579	9472	69	8925	8748
3	9956	9944	37	9565	9453	70	8900	8724
4	9942	9928	38	9550	9433	71	8875	8700
5	9928	9912	39	9535	9413	72	8850	8676
6	9915	9896	40	9519	9394	73	8825	8652
7	9902	9880	41	9503	9374	74	8799	8629
8	9890	9866	42	9487	9353	75	8773	8605
9	9878	9852	43	9470	9332	76	8747	8581
10	9866	9839	44	9452	9311	77	8720	8557
11	9854	9826	45	9435	9291	78	8693	8533
12	9843	9813	46	9417	9269	79	8666	8509
13	9832	9800	47	9399	9248	80	8639	8484
14	9821	9788	48	9381	9227	81	8611	8459
15	9811	9775	49	9362	9204	82	8583	8435
16	9800	9763	50	9343	9183	83	8555	8409
17	9790	9751	51	9323	9160	84	8526	8385
18	9780	9739	52	9303	9138	85	8496	8359
19	9770	9727	53	9283	9116	86	8466	8333
20	9760	9714	54	9263	9094	87	8436	8307
21	9750	9702	55	9242	9072	88	8405	8282
22	9740	9690	56	9221	9049	89	8373	8256
23	9729	9677	57	9200	9027	90	8339	8229
24	9719	9664	58	9178	9004	91	8306	8203
25	9709	9651	59	9156	8981	92	8272	8176
26	9698	9637	60	9134	8958	93	8237	8149
27	9688	9622	61	9112	8935	94	8201	8122
28	9677	9607	62	9090	8911	95	8164	8094
29	9666	9592	63	9067	8888	96	8125	8065
30	9655	9577	64	9044	8865	97	8084	8036
31	9643	9560	65	9021	8842	98	8041	8006
32	9631	9544	66	8997	8818	99	7995	7976
33	9618	9526	67	8973	8795	100	7946	7946
34	9605	9508						

bei derjenigen Temperatur, für welche das Instrument eingerichtet ist — Normaltemperatur = $15,0^{\circ}$ C.¹⁾ — ausgeführt werden, oder wenn bei einer anderen Temperatur die Spindelung geschieht, so muss eine Correction auf die Normaltemperatur stattfinden. Zu dieser Correction dienen die von der Kaiserlich-deutschen Normal-Aichungs-Commission herausgegebenen Tabellen²⁾. Mit Hülfe derselben erfährt man aus dem scheinbaren

¹⁾ Die Normaltemperatur bei dem bis vor Kurzem in Deutschland gebräuchlichen Volumen-Alkoholometer nach Tralles betrug $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. = $15,5^{\circ}$ C.

²⁾ Verlag von Julius Springer, Berlin.

Beziehung zwischen den Angaben eines Volumen- und eines Gewichts-Alkoholometers.

Volumen- procente	Gewichts- procente	Volumen- procente	Gewichts- procente	Volumen- procente	Gewichts- procente
0	0.04	34	28.29	68	60.48
1	0.85	35	29.16	69	61.53
2	1.66	36	30.03		1.06
3	2.47	37	30.90	70	62.59
4	3.27	38	31.78	71	63.66
5	4.08	39	32.66	72	64.74
6	4.88		0.88	73	65.83
7	5.69	40	33.54	74	66.92
8	6.50	41	34.43	75	68.02
9	7.31	42	35.33	76	69.13
	0.81	43	36.23	77	70.26
10	8.12	44	37.13	78	71.39
11	8.94	45	38.04	79	72.53
12	9.75	46	38.94		1.15
13	10.57	47	39.86	80	73.68
14	11.39	48	40.78	81	74.84
15	12.22	49	41.71	82	76.00
16	13.05		0.93	83	77.18
17	13.88	50	42.64	84	78.37
18	14.72	51	43.58	85	79.58
19	15.55	52	44.53	86	80.80
	0.84	53	45.48	87	82.03
20	16.39	54	46.44	88	83.28
21	17.23	55	47.40	89	84.54
22	18.08	56	48.37		1.28
23	18.92	57	49.35	90	85.82
24	19.76	58	50.33	91	87.12
25	20.60	59	51.32	92	88.44
26	21.44		0.99	93	89.79
27	22.28	60	52.31	94	91.16
28	23.13	61	53.31	95	92.56
29	23.99	62	54.32	96	93.99
	0.86	63	55.33	97	95.45
30	24.85	64	56.35	98	96.95
31	25.71	65	57.37	99	98.51
32	26.57	66	58.40		1.62
33	27.43	67	59.44	100	100.13
	0.86		1.04		

Gehalt, welchen das Alkoholometer bei einer über oder unter der Normaltemperatur liegenden Temperatur anzeigt, den wahren Gehalt bei Normaltemperatur.

4. Es ist aber weiter zu berücksichtigen, dass durch die Temperatur nicht nur die Gehaltsanzeige des Alkoholometers beeinflusst wird, sondern ebenso das Volumen des Spiritus, indem derselbe, wie jede Flüssigkeit, mit Erhöhung der Temperatur eine Ausdehnung, mit Erniedrigung der Temperatur eine Verminderung des Volumens erleidet. Man muss daher

Zur Bestimmung des wahren Volumens weingeistiger Flüssigkeiten aus dem scheinbaren Volumen bei verschiedenen Wärme-Graden (nach Brix).

Wärme-Grade R.	55—57	58—60	61—64	65—69	70—74	75—79	80—84	85—89	90—94	95—100
	Reductionsfactoren für obige Weingeiststärken nach Vol.-Proc.									
- 15	1·0261	1·0267	1·0273	1·0280	1·0290	1·0299	1·0306	1·0314	1·0324	1·0335
14	0252	0258	0264	0271	0280	0289	0296	0304	0313	0324
13	0243	0249	0255	0262	0270	0279	0286	0293	0302	0313
12	0234	0240	0246	0252	0260	0269	0275	0282	0291	0301
11	0225	0231	0236	0242	0250	0258	0264	0271	0281	0289
- 10	0216	0221	0226	0232	0240	0247	0253	0260	0268	0277
9	0207	0212	0217	0223	0230	0237	0243	0249	0257	0266
8	0198	0203	0207	0213	0220	0227	0233	0238	0246	0254
7	0189	0193	0197	0203	0210	0217	0222	0227	0235	0242
6	0180	0183	0187	0193	0200	0206	0211	0216	0223	0230
5	0170	0173	0177	0183	0189	0195	0200	0205	0211	0218
4	0161	0164	0168	0173	0179	0185	0190	0194	0200	0206
3	0152	0155	0158	0163	0169	0175	0179	0183	0189	0194
2	0143	0146	0148	0153	0159	0164	0168	0172	0178	0182
- 1	0133	0136	0138	0143	0148	0153	0157	0161	0166	0170
0	0123	0126	0128	0132	0138	0142	0146	0150	0154	0158
+ 1	0114	0117	0118	0122	0127	0131	0135	0139	0142	0146
2	0105	0107	0108	0112	0116	0120	0124	0128	0130	0134
3	0095	0097	0098	0102	0105	0109	0113	0116	0118	0122
4	0085	0087	0088	0091	0094	0098	0101	0104	0106	0109
5	0075	0077	0078	0080	0083	0086	0089	0092	0094	0096
6	0066	0067	0068	0070	0072	0075	0078	0080	0082	0084
7	0056	0057	0058	0060	0061	0064	0066	0068	0070	0072
8	0046	0047	0048	0050	0050	0053	0054	0056	0058	0059
9	0036	0037	0038	0039	0039	0041	0042	0044	0045	0046
10	0026	0027	0027	0028	0028	0029	0030	0031	0032	0033
+ 11	0015	0016	0016	0017	0017	0017	0018	0019	0019	0020
12	0005	0005	0005	0005	0006	0006	0006	0006	0006	0006
13	0·9995	0·9995	0·9995	0·9995	0·9994	0·9994	0·9994	0·9994	0·9993	0·9993
14	9985	9985	9984	9984	9983	9983	9982	9982	9981	9980
15	9975	9975	9974	9973	9972	9971	9970	9969	9968	9967
16	9965	9965	9963	9962	9961	9960	9958	9957	9955	9954
17	9955	9955	9952	9951	9950	9949	9946	9945	9942	9941
18	9945	9944	9941	9940	9939	9937	9934	9932	9929	9928
19	9934	9933	9930	9929	9927	9925	9922	9919	9916	9914
20	9923	9922	9919	9917	9915	9912	9909	9906	9903	9900
+ 21	9912	9911	9908	9906	9903	9901	9897	9893	9890	9887
22	9901	9900	9897	9894	9891	9889	9885	9880	9877	9874
23	9890	9889	9886	9882	9879	9876	9872	9867	9864	9861
24	9879	9877	9874	9870	9866	9863	9859	9854	9851	9847
25	9868	9865	9862	9858	9854	9850	9846	9841	9837	9833
26	9857	9854	9851	9846	9842	9838	9834	9828	9824	9820
27	9846	9843	9840	9834	9830	9826	9821	9815	9811	9807
28	9835	9832	9828	9822	9818	9814	9808	9802	9798	9794
29	9824	9821	9816	9810	9806	9801	9795	9789	9785	9780
+ 30	9812	9809	9804	9798	9793	9788	9782	9776	9771	9766

Ueber den wirklichen Alkohol- und Wassergehalt in Mischungen von Alkohol und Wasser, sowie über die beim Mischen von Alkohol und Wasser stattfindende Contraction.

Spec. Gewicht	100 Vol. enthalten Volumen		Zusammen- ziehung	Spec. Gewicht	100 Vol. enthalten Volumen		Zusammen- ziehung
	Alkohol	Wasser			Alkohol	Wasser	
1·0000	0	100·000	0·000	0·9323	51	52·705	3·705
0·9985	1	99·055	055	9303	52	51·711	711
9970	2	98·111	111	9283	53	50·716	716
9956	3	97·176	176	9263	54	49·722	722
9942	4	96·242	242	9242	55	48·717	717
9928	5	95·307	307	9221	56	47·712	712
9915	6	94·382	382	9200	57	46·708	708
9902	7	93·458	458	9178	58	45·693	693
9890	8	92·543	543	9156	59	44·678	678
9878	9	91·629	629	9134	60	43·664	664
9866	10	90·714	714	9112	61	42·649	649
9854	11	89·799	799	9090	62	41·635	635
9843	12	88·895	895	9067	63	40·610	610
9832	13	87·990	990	9044	64	39·586	586
9821	14	87·086	1·086	9021	65	38·561	561
9811	15	86·191	191	8997	66	37·526	526
9800	16	85·286	286	8973	67	36·492	492
9790	17	84·392	392	8949	68	35·457	457
9780	18	83·497	497	8925	69	34·423	423
9770	19	82·603	603	8900	70	33·378	378
9760	20	81·708	708	8875	71	32·333	333
9750	21	80·813	813	8850	72	31·289	289
9740	22	79·919	919	8825	73	30·244	244
9729	23	79·014	2·014	8799	74	29·190	190
9719	24	78·119	119	8773	75	28·135	135
9709	25	77·225	225	8747	76	27·080	080
9698	26	76·320	320	8720	77	26·016	016
9688	27	75·426	426	8693	78	24·951	2·951
9677	28	74·521	521	8665	79	23·877	877
9666	29	73·617	617	8639	80	22·822	822
9655	30	72·712	712	8611	81	21·747	747
9643	31	71·797	797	8583	82	20·673	673
9631	32	70·883	883	8555	83	19·598	598
9618	33	69·958	958	8526	84	18·514	514
9605	34	69·034	3·034	8496	85	17·419	419
9592	35	68·109	109	8466	86	16·324	324
9579	36	67·184	184	8436	87	15·230	230
9565	37	66·250	250	8405	88	14·125	125
9550	38	65·305	305	8373	89	13·011	011
9535	39	64·361	361	8339	90	11·876	1·876
9519	40	63·406	406	8306	91	10·751	715
9503	41	62·451	451	8272	92	9·617	617
9487	42	61·497	497	8237	93	8·472	472
9470	43	60·532	532	8201	94	7·318	318
9452	44	59·558	558	8164	95	6·153	153
9435	45	58·593	593	8125	96	4·968	0·968
9417	46	57·618	618	8084	97	3·764	764
9399	47	56·644	644	8041	98	2·539	539
9381	48	55·669	669	7995	99	1·285	285
9362	49	54·685	685	7946	100	0·000	000
9343	50	53·700	700				

Umsetzung des Nettogewichts in Liter reinen Alkohols.

Netto- gewicht in kg	Wahre Stärke in Gewichtsprocenten													
	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73
	Gehalt an reinem Alkohol in Litern													
10	7·6	7·7	7·8	8·0	8·1	8·2	8·3	8·5	8·6	8·7	8·8	9·0	9·1	9·2
15	11·4	11·6	11·8	12·0	12·2	12·4	12·5	12·7	12·9	13·1	13·3	13·4	13·6	13·8
20	15·1	15·4	15·7	15·9	16·2	16·4	16·7	16·9	17·2	17·4	17·7	17·9	18·2	18·4
30	22·7	23·1	23·5	23·9	24·2	24·6	25·0	25·4	25·8	26·1	26·5	26·9	27·3	27·6
40	30·3	30·8	31·3	31·8	32·3	32·8	33·3	33·8	34·3	34·8	35·3	35·9	36·4	36·9
50	37·9	38·5	39·1	39·8	40·4	41·0	41·7	42·3	42·9	43·6	44·2	44·8	45·4	46·1
60	45·4	46·2	47·0	47·7	48·5	49·2	50·0	50·8	51·5	52·3	53·0	53·8	54·5	55·3
70	53·0	53·9	54·8	55·7	56·6	57·4	58·3	59·2	60·1	61·0	61·9	62·7	63·6	64·5
80	60·6	61·6	62·6	63·6	64·6	65·6	66·7	67·7	68·7	69·7	70·7	71·7	72·7	73·7
90	68·2	69·3	70·4	71·6	72·7	73·9	75·0	76·1	77·3	78·4	79·5	80·7	81·8	82·9
100	75·7	77·0	78·3	79·5	80·8	82·1	83·3	84·6	85·8	87·1	88·4	89·6	90·9	92·2
Netto- gewicht in kg	Wahre Stärke in Gewichtsprocenten													
	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Gehalt an reinem Alkohol in Litern													
10	9·3	9·5	9·6	9·7	9·8	10·0	10·1	10·2	10·4	10·5	10·6	10·7	10·9	
15	14·0	14·2	14·4	14·6	14·8	15·0	15·1	15·3	15·5	15·7	15·9	16·1	16·3	
20	18·7	18·9	19·2	19·4	19·7	19·9	20·2	20·5	20·7	21·0	21·2	21·5	21·7	
30	28·0	28·4	28·8	29·2	29·5	29·9	30·3	30·7	31·1	31·4	31·8	32·2	32·6	
40	37·4	37·9	38·4	38·9	39·4	39·9	40·4	40·9	41·4	41·9	42·4	42·9	43·4	
50	46·7	47·3	48·0	48·6	49·2	49·9	50·5	51·1	51·8	52·4	53·0	53·7	54·3	
60	56·1	56·8	57·6	58·3	59·1	59·8	60·6	61·4	62·1	62·9	63·6	64·4	65·1	
70	65·4	66·3	67·2	68·0	68·9	69·8	70·7	71·6	72·5	73·3	74·2	75·1	76·0	
80	74·7	75·7	76·8	77·8	78·8	79·8	80·8	81·8	82·8	83·8	84·8	85·8	86·9	
90	84·1	85·2	86·4	87·5	88·6	89·8	90·9	92·0	93·2	94·3	95·4	96·6	97·7	
100	93·4	94·7	95·9	97·2	98·5	99·7	101·0	102·3	103·5	104·8	106·0	107·3	108·6	
Netto- gewicht in kg	Wahre Stärke in Gewichtsprocenten													
	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	
	Gehalt an reinem Alkohol in Litern													
10	11·0	11·1	11·2	11·4	11·5	11·6	11·7	11·9	12·0	12·1	12·2	12·4	12·5	
15	16·5	16·7	16·9	17·2	17·4	17·6	17·6	17·8	18·0	18·2	18·4	18·6	18·7	
20	22·0	22·2	22·5	22·7	23·0	23·2	23·5	23·7	24·0	24·2	24·5	24·7	25·0	
30	33·0	33·3	33·7	34·1	34·5	34·8	35·2	35·6	36·0	36·4	36·7	37·1	37·5	
40	43·9	44·4	44·9	45·4	46·0	46·5	47·0	47·5	48·0	48·5	49·0	49·5	50·0	
50	54·9	55·5	56·2	56·8	57·4	58·1	58·7	59·3	60·0	60·6	61·2	61·9	62·5	
60	65·9	66·7	67·4	68·2	68·9	69·7	70·4	71·2	72·0	72·7	73·5	74·2	75·0	
70	76·9	77·8	78·7	79·5	80·4	81·3	82·2	83·1	84·0	84·8	85·7	86·6	87·5	
80	87·9	88·9	89·9	90·9	91·9	92·9	93·9	94·9	95·9	97·0	98·0	99·0	100·0	
90	98·9	100·0	101·1	102·3	103·4	104·5	105·7	106·8	107·9	109·1	110·2	111·3	112·5	
100	109·8	111·1	112·4	113·6	114·9	116·1	117·4	118·7	119·9	121·2	122·5	123·7	125·0	

auch das Volumen auf die Normaltemperatur reduciren. Hierzu dienen die von Brix berechneten Factoren der Tabelle S. 435.

5. Beim Mischen von Alkohol und Wasser findet eine Contraction des Volumens statt. Die Tabelle S. 436 giebt die Grösse dieser Contraction an.

6. Die Wassermengen, welche erforderlich sind, um 100 Volumina starken Spiritus zu schwächerem zu verdünnen, sind in folgender Tabelle angegeben:

Berechnung der Wassermenge, um 100 Maass stärkeren Weingeist zu Weingeist von geringerer Stärke zu verdünnen.

Mischung soll werden %	Der vorhandene Spiritus ist procentig:									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
90	6.4									
85	13.3	6.6								
80	20.9	13.8	6.8							
75	29.5	21.9	14.5	7.2						
70	39.1	31.0	23.1	15.3	7.6					
65	50.2	41.5	33.0	24.6	16.4	8.7				
60	63.0	53.6	44.4	35.4	26.4	17.6	8.7			
55	78.0	67.8	57.9	48.0	38.3	28.6	19.0	9.5		
50	95.9	84.8	73.9	63.1	52.1	41.8	31.3	20.8	10.4	
45	117.5	105.3	93.3	81.3	69.5	57.8	46.1	34.5	22.9	11.4
40	144.4	130.8	117.3	104.0	90.8	77.6	64.5	51.5	38.5	25.6
35	178.7	163.3	148.0	132.8	117.8	102.8	87.9	73.1	58.3	53.6
30	234.1	206.3	188.6	171.1	153.6	136.3	119.0	101.8	84.6	67.5
25	293.5	266.1	245.1	224.3	203.6	182.8	162.2	141.7	121.2	100.7
20	391.2	355.8	329.8	304.0	278.3	252.6	227.0	201.4	176.0	150.6
15	552.7	505.3	471.0	436.8	402.8	368.8	334.9	301.1	267.3	233.6
10	887.0	804.5	753.6	702.9	652.2	601.6	551.6	509.6	450.2	390.9

Um also 80 Proc. Weingeist auf 40 Proc. zu bringen, hat man nach dieser Tabelle auf 100 Maass Weingeist (von 80 Proc.) 104,0 Maass Wasser zuzusetzen.

7. Um aus dem Gewicht eines Spiritus von bekanntem Gehalt das Volumen desselben zu ermitteln, bedient man sich der folgenden Formel:

$$V = \frac{g}{S},$$

worin: V = Volumen, g = Gewicht, S = spec. Gewicht ist.

8. Zur Umsetzung des Nettogewichts in Liter reinen Alkohols dient die Tabelle S. 437.

Die in Deutschland für den Spiritushandel übliche Einheit ist das Literprocent. Ein Literprocent ist = 10 ccm absoluten Alkohols. Die grössere Einheit stellen 10000 Literprocent = 1 Hektoliter absoluten Alkohols dar.

Näher auf die Alkoholometrie einzugehen dürfte hier nicht der Ort sein, verbietet uns auch der beschränkte Raum. Wir verweisen dieserhalb auf die Specialwerke der Spiritusfabrikation, besonders auf das schon oft citirte Werk von Märcker, in welchem auch dieser Gegenstand in eingehendster Weise behandelt ist.

Branntwein, Liköre, Essig.

Von

Dr. O. Mertens.

Branntwein und Liköre.

Von quantitativen Bestimmungen hat man bei Untersuchung des gewöhnlichen Branntweins, da derselbe aus mit Wasser verdünntem, etwas Fuselöl enthaltendem Alkohol besteht, nur eine Alkoholbestimmung auszuführen. Man bestimmt zu diesem Zwecke das spec. Gewicht bei 15° C. in bekannter Weise und berechnet aus demselben den Alkoholgehalt nach beifolgender Tabelle:

Spec. Gew.	Gewichts-Proc.						
0·9760	16·28	0·9503	34·28	0·9112	53·20	0·8611	74·74
0·9750	17·11	0·9487	35·18	0·9090	54·21	0·8583	75·91
0·9740	17·95	0·9470	36·08	0·9067	55·21	0·8555	77·09
0·9729	18·78	0·9452	36·99	0·9044	56·22	0·8526	78·29
0·9719	19·62	0·9435	37·90	0·9021	57·24	0·8496	79·50
0·9709	20·46	0·9417	38·82	0·8997	58·27	0·8466	80·71
0·9698	21·30	0·9399	39·74	0·8973	59·32	0·8436	81·94
0·9688	22·14	0·9381	40·66	0·8949	60·38	0·8405	83·19
0·9677	22·99	0·9362	41·59	0·8925	61·42	0·8378	84·46
0·9666	23·84	0·9343	42·52	0·8900	62·50	0·8340	85·75
0·9655	24·69	0·9323	43·47	0·8875	63·58	0·8306	86·09
0·9643	25·55	0·9303	44·42	0·8850	64·66	0·8272	88·37
0·9631	26·41	0·9283	45·36	0·8824	65·74	0·8237	89·71
0·9618	27·27	0·9262	46·32	0·8799	66·83	0·8201	91·07
0·9605	28·13	0·9242	47·29	0·8773	67·93	0·8164	92·46
0·9592	28·99	0·9221	48·26	0·8747	69·05	0·8125	93·89
0·9579	29·86	0·9200	49·23	0·8720	70·18	0·8084	95·34
0·9565	30·74	0·9178	50·21	0·8693	71·31	0·8041	96·84
0·9550	31·62	0·9156	51·20	0·8664	72·45	0·7995	98·39
0·9535	32·50	0·9134	52·20	0·8639	73·59	0·7946	100·00
0·9519	33·39						

Bei Likören, welche aus Alkohol, Zucker, Wasser, Pflanzenextracten und aromatischen Stoffen bestehen, muss der Alkoholgehalt nach der unter

„Bier“ angegebenen Destillationsmethode ermittelt werden. Ausser dem Alkohol wird noch der Extract (durch Eindampfen von 50 ccm auf dem Wasserbade und 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Trocknen bei 100°) und die Asche quantitativ bestimmt.

Bei der Darstellung der Fruchtbranntweine bildet sich bei der Gährung der Maische je nach der Dauer derselben Essigsäure in grösseren oder geringeren Mengen (0,18—1,6 g pro 1 l), die in den Branntwein mit übergehen. In Folge dessen ist bei dieser Art von Branntwein noch die quantitative Bestimmung der Säure geboten, die durch Titriren von 50 ccm mit Wasser verdünntem Branntwein mit Barytwasser in der unter „Bier“ angegebenen Methode ausgeführt und deren Resultat als Essigsäure in Rechnung gestellt wird. 1 Th. Schwefelsäure (S O₃) entspricht 1,5 Th. Essigsäure (C₂ H₄ O₂). Hat man Essigsäure im Branntwein nachgewiesen [Eindampfen desselben mit Natronlauge und Uebergiessen mit Schwefelsäure resp. Schwefelsäure und Alkohol (Essigäther)], so thut man gut, denselben auch auf Kupfer zu prüfen, da durch die Essigsäure stets kleine Mengen dieses Metalls aus den Destillirblasen mit in den Branntwein gelangen. Man prüft nach dem Verdampfen des Branntweins auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens mit verdünnter Ferrocyankaliumlösung; ist Kupfer vorhanden, so erhält man je nach der Menge desselben eine schwach röthliche bis rothe Färbung.

Dem Branntwein wird öfters Schwefel- oder Salzsäure zugesetzt, um das Perlen hervorzubringen oder geringeren Branntweinen ein feineres Bouquet zu geben. Da die meisten Branntweine sauer reagiren, müssen Specialreactionen auf obige Säuren mit Chlorbarium und salpetersaurem Silber vorgenommen werden.

Die häufigsten Verfälschungen erfahren die feinen Branntweinsorten, wie Arac, Cognac, Rum, von denen wohl der grösste im Handel vorkommende Theil gefälscht ist. (Auch der Kornbranntwein wird künstlich aus Kartoffelschnaps und Nordhäuser Kornessenz dargestellt.) Bis jetzt giebt es leider kein sicheres Erkennungsmittel für die vorgenommenen Verfälschungen und man muss sich daher mit einigen Anhaltspunkten begnügen, die für oder gegen die Reinheit sprechen. Hierzu gehört die Bestimmung des Rückstandes, der bei unverfälschter Waare 0,5 bis höchstens 1,5 Proc. beträgt und meistens einen bitterlich aromatischen Geschmack besitzt. Fruchtbranntweine enthalten bis zu 0,2 Proc. Rückstand; beträgt derselbe mehr, so liegt der Verdacht einer Fälschung nahe. Nach Fresenius (Z. anal. Ch. 29, 304) kann man einen Schluss, ob ein echtes Product oder nicht vorliegt, aus dem Zurücktreten oder Fehlen des Furfurolgehaltes ziehen, da echte Destillate stets Furfurol enthalten, gut rectificirter Sprit aber nicht. Natürlich bedingt die Gegenwart des Furfurols noch nicht die Echtheit des Destillats. Die Reaction auf ersteres

geschieht nach Jorissen, indem man 10 ccm des Destillats mit 10 Tropfen farblosem Anilinöl und 2—3 Tropfen officineller Salzsäure mischt; ist Furfurol vorhanden, so tritt eine prachtvolle Rothfärbung ein. Eine noch schärfere Reaction soll man nach Uffelmann (*Z. anal. Ch.* 27, 100) in folgender Weise erhalten: das zu untersuchende Destillat wird mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Diamidobenzolpulver versetzt und in's Dunkle gestellt. Bei Anwesenheit von Furfurol entsteht eine deutliche Gelbfärbung, die in Gelbroth, Braunroth und Braunschwarz übergeht.

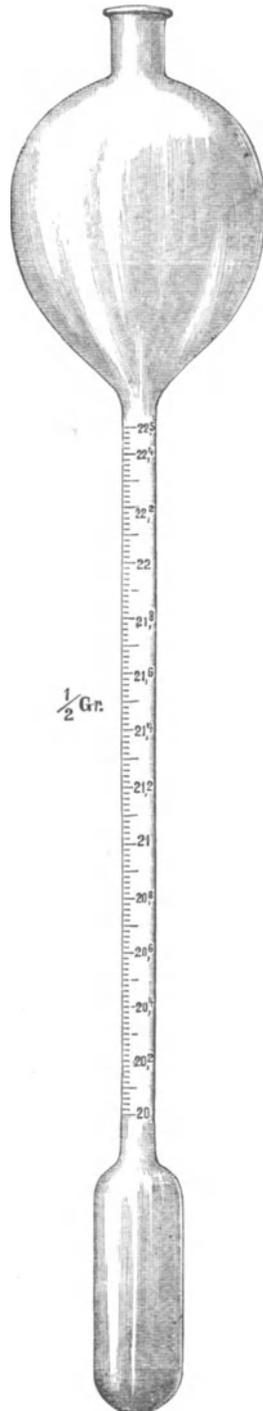
Die gewöhnlichen Branntweinsorten, zu deren Bereitung meistens nur schlecht gereinigter Spiritus verwendet wird, enthalten sehr häufig Fuselöl. Da dasselbe als schädlich zu betrachten ist, so muss bei einer Untersuchung des Branntweins auf seine etwaige Anwesenheit Rücksicht genommen werden.

Zum Nachweis des Fuselöls werden einige Tropfen Branntwein in den flachen Händen verrieben; enthält derselbe Fuselöl, so haftet der charakteristische Geruch desselben lange an den Händen. Zur quantitativen Bestimmung des Fuselöls bedient man sich der Methode von Röse-Sell-Windisch unter Benutzung des verbesserten Herzfeld'schen Apparates (Fig. 46). Näheres hierüber s. Spiritus S. 420.

Der Gehalt der Liköre an Zucker wird gewöhnlich so ausgedrückt, dass man die Anzahl Gramme angiebt, die im Liter enthalten sind.

Jeder Likör ist zunächst darauf zu prüfen, ob er blos Rohrzucker oder ausserdem noch Invertzucker enthält, der in bekannter Weise im verdünnten Likör durch Fehling'sche Lösung nachgewiesen wird. Liköre, die frei von Invertzucker sind, können (nöthigenfalls unter vorheriger Entfärbung mit Blutkohle) direct im 200 mm-Rohre oder bei hohem Zuckergehalt im 100 mm-Rohre polarisirt werden. Die im Likör vorkommenden ätherischen Oele haben, obgleich sie drehend

Fig. 46.



wirken, ihrer geringen Menge wegen keinen Einfluss auf die Zuckerbestimmung, ebenso wenig das Vorhandensein von Alkohol. Die Anzahl Gramme Rohrzucker R im Liter findet man, wenn A die auf 200 mm bezogene Ablenkung bedeutet, aus:

$$R = 2,6048 A.$$

Ist der Likör invertzuckerhaltig, so muss vor Allem der Alkohol entfernt werden, da dieser die Drehung des Invertzuckers nicht unerheblich verändert. 50 ccm Likör werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis nahe zur Hälfte verdampft (sollte der Likör sauer reagiren, so wird er vor dem Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisirt), in einen 100 ccm-Kolben gespült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die eine Hälfte wird direct polarisirt, die andere nach der Inversion mit Salzsäure. Beide Portionen werden nöthigenfalls mit Blutkohle entfärbt.

Bezeichnet:

V die zur Analyse angewandte Zahl Cubikcentimeter Likör,

A die Ablenkung der nicht invertirten Lösung,

B die Ablenkung der invertirten Lösung,

beide bezogen auf 200 mm Rohrlänge,

t die Temperatur der invertirten Lösung bei der Polarisation,

so berechnet sich die Anzahl Gramme Rohrzucker R, welche in 1 l Likör enthalten sind, durch die Formel:

$$R = \frac{26,048 (A - B)}{(142,4 - \frac{1}{2} t) V},$$

wobei in den Fällen, wo die ursprüngliche Lösung rechtsdrehend (+), die invertirte linksdrehend (-), die Differenz A - B in die Summe A + B übergeht.

Hält man die Temperatur t auf 20°, so wird:

$$R = 196,7 \frac{A + B}{V} \text{ oder etwas genauer } = 196,35 \frac{A + B}{V}.$$

Bei den invertzuckerhaltigen Likören kann die ursprünglich angewandte Rohrzuckermenge in Folge des Zusatzes der Fruchtsäfte durch Uebergang in Invertzucker abgenommen haben. Der der Steuervergütung zu Grunde zu liegende ursprüngliche Zuckergehalt derselben ist daher aus der Ablenkung B der invertirten Lösung zu berechnen. Die zu 1 l Likör verwandte Anzahl Gramme Zucker r findet man aus:

$$r = \frac{26,048 \cdot B}{(42,4 - \frac{1}{2} t) V}$$

und wird t = 20° genommen, so ist:

$$r = 804 \frac{B}{V} \text{ oder etwas genauer } = \frac{26\,048 B}{32,66 V} = 797,55 \frac{B}{V}$$

Bei der Bereitung der bitteren Liköre werden zuweilen der Gesundheit nachtheilige Stoffe verwandt, wie Aloë, Gummigutti, Lärchen-

schwamm, Sennesblätter, Rhabarber. Der Nachweis derselben kann nach Elsner kurz auf folgende Weise geführt werden: Man verdampft den betreffenden Likör zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und vertheilt einen Theil des Auszuges auf mehrere Porzellanschälchen, dampft ein und behandelt einen Rückstand mit Salpetersäure, wodurch bei Gegenwart von Aloë ein gelbes Pulver ausgeschieden wird. Ist dies der Fall, so behandelt man einen anderen Rückstand mit Sodalösung, wobei unter dunkelrother Färbung der charakteristische Aloögeruch auftritt. Den Haupttheil des alkoholischen Auszuges verdampft man zur Trockne und behandelt ihn mit der 50fachen Menge Wasser 24 Stunden in der Kälte. Hierauf wird das Wasser abgossen, das zurückbleibende Harz scharf getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Ein Theil dieser Chloroformlösung wird zur Trockne verdampft. Lärchenschwamm wird von starkem Alkohol mit rother Farbe gelöst. — Der Rückstand eines zweiten Theils kann als Sennesblätterharz durch den Geruch, der eines dritten Theiles als Gummigutti durch seine Gelbfärbung beim Behandeln mit Natronlauge erkannt werden. Rhabarber ist direct aus dem Rückstand nachzuweisen. Man zerreibt den noch feuchten Rückstand mit kohlensaurem Kali und beobachtet, ob neben tiefer Rothfärbung der bekannte Rhabarbergeruch auftritt.

Häufig wird der Branntwein mit Zuckercouleur gefärbt, um ihm ein altes Aussehen zu geben. Zum Nachweis derselben eignet sich die von Amthor (Z. anal. Ch. 24, 30) angegebene Methode:

10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in einem engen und hohen Gefässe mit senkrechten Wänden mit 30—50 ccm Paraldehyd und soviel absolutem Alkohol versetzt, bis sich die Flüssigkeiten mischen. Ist Caramel vorhanden, so hat sich binnen 24 Stunden am Boden des Gefässes ein bräunlich-gelber bis dunkelbrauner, fest anhaftender Niederschlag abgesetzt, während die darüberstehende Flüssigkeit entfärbt ist. Eisenvitriol giebt bei reinen alten Branntweinen eine bläulich-schwarze Farbe oder Fällung, ruft dagegen in künstlich gefärbten keine Farbenveränderung hervor.

Was die sonstigen zum Färben der Liköre verwandten Farbstoffe betrifft, so dürften wohl hierzu fast nur unschädliche Farben angewendet werden. Allerdings kommen auch ab und zu mit Fuchsin gefärbte Liköre im Handel vor, dessen Nachweis, wie bei „Wein“ S. 357 beschrieben, zu führen ist.

Essig.

In Anschluss an die geistigen Getränke soll hier der Essig behandelt werden, da ja derselbe aus verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten durch Gährung (die sogenannte Essiggährung) gewonnen wird. Je nach der Art derselben unterscheidet man Weinessig, Spiritusessig, Obstessig, Bieressig,

Holzessig, Malz- und Stärkezuckeressig, von denen die fünf letzten als von nur untergeordnetem Interesse bei Seite gelassen und nur die beiden ersteren, der Wein- und Spiritusessig, der sogenannte Essigsprit, näher besprochen werden sollen. Was die Untersuchung des Essigs betrifft, so handelt es sich hierbei nur um die quantitative Bestimmung der Essigsäure resp. etwa vorhandener Mineralsäuren, sowie um den qualitativen Nachweis etwaiger Verfälschungen und schädlich wirkender Metalle.

Die quantitative Bestimmung der im Essig enthaltenen Essigsäure führt man durch Titrieren mit Barytwasser, das auf Schwefelsäure gestellt ist (Indicator: Phenolphthaleïn), aus und berechnet aus der gefundenen Schwefelsäure die Essigsäure (1 Th. $\text{SO}_3 = 1,5$ Th. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). Der Gehalt des Essigs an Essigsäure ist je nach den verschiedenen Sorten verschieden. Der stärkste Essig, der Essigsprit, enthält 8—14 Proc. Essigsäure, Weinessig 5—8 Proc., Aepfelessig 6,6 Proc. (Rückstand 3,20 Proc.), die übrigen Essigarten 3—5 Proc. Neuerdings giebt es auch sogenannte Essigessenz im Handel, die nach einer Angabe 25—40 Proc., nach anderen 65—70 Proc. Essigsäure enthalten soll und natürlich nur in stark verdünntem Zustande benutzt werden kann. Ein guter Spritessig soll nicht unter 4 Proc. Essigsäure enthalten. Der Essig wird häufig roth, gelb oder braun gefärbt; roth gewöhnlich mit Heidelbeeren-, Malven- oder Rübensaft, zuweilen auch mit Fuchsin, gelb oder braun mit Zuckercouleur. Da diese Färbemittel mit Ausnahme des Fuchsins völlig unschädlich sind, so bietet nur der Nachweis des letzteren Interesse. (Näheres siehe „Weine“ S. 357.) Um geringwerthigeren Essig stärker, an Essigsäure reicher erscheinen zu lassen, soll demselben zuweilen Schwefel- oder Salzsäure zugesetzt werden.

Zum qualitativen Nachweis derselben werden 25 ccm des bis auf 2 Proc. Essigsäuregehalt verdünnten Essigs mit 5—6 Tropfen Methylviolett-lösung (0,01 g auf 100 g Wasser) versetzt. Geringe Mengen freier Mineralsäuren färben dieselbe blau, grössere grün, eine Reaction, auf welche die Farbe des Essigs keinen Einfluss hat.

Ist durch diese Reaction die Gegenwart freier Mineralsäuren nachgewiesen, so ist es nöthig, zu ermitteln, welche Säure dem Essig zugesetzt worden. Zum Nachweis der Schwefelsäure wendet man folgende Methode an: 50—100 ccm Essig werden mit 1 cg Stärke bis auf $\frac{2}{3}$ eingekocht und hierauf mit Jodlösung geprüft; war freie Schwefelsäure vorhanden, so ist das Stärkemehl in Stärkezucker übergeführt, in Folge dessen Jodlösung keine Bläuung hervorruft. Tritt dagegen Blaufärbung ein, so ist die Abwesenheit von freier Schwefelsäure nachgewiesen. Oder man verdampft einige Cubikcentimeter Essig in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker auf dem Wasserbade zur Trockne; bei Gegenwart freier Schwefelsäure hinterlässt der Essig durch Verkohlung des Zuckers einen schwarzen, im anderen Falle einen gelblichen bis schwach hellbraunen Ring.

Zur Prüfung auf freie Salz- oder Salpetersäure destillirt man 200 ccm des fraglichen Essigs bis fast zur Trockne und versetzt die eine Hälfte des Destillats mit salpetersaurer Silberlösung, die andere mit Brucinlösung und Schwefelsäure oder Eisenvitriol und Schwefelsäure. Ein weisser Niederschlag giebt Salzsäure zu erkennen, eine Rosafärbung oder brauner Ring Salpetersäure. Die quantitative Bestimmung der Mineralsäuren wird nach der von O. Hehner (Arch. Pharm. 7, 399) angegebenen Methode ausgeführt:

50 ccm Essig werden mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali versetzt, in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert. Zu der so erhaltenen Asche, die nicht völlig rein weiss zu sein braucht, setzt man 25 ccm Zehntelnormalschwefelsäure, die obigen ccm Natronlauge entsprechen, erwärmt bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure, filtrirt, fügt einige Tropfen Lackmustinctur hinzu, titrirt mit Zehntelnatronlauge zurück und erhält auf diese Weise direct den Gehalt des Essigs an freier Mineralsäure.

Freie Weinsäure, die gelegentlich dem Essig als Geschmacks corrigens zugesetzt wird, weist man nach durch Verdampfen von 300 ccm Essig, Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Versetzen der Lösung mit Chlorkalium, wobei sich Weinstein abscheidet.

Zur Erkennung von Aldehyd wird der Essig ammoniakalisch gemacht, einige Tropfen salpetersaure Silberlösung zugesetzt und erwärmt. Ist Aldehyd zugegen, so wird das Silber als glänzender Spiegel reducirt.

Anstatt obiger Säuren werden zuweilen auch scharfe vegetabilische Substanzen, wie spanischer Pfeffer, Ingwer, Seidelbast, Senf etc. zur Verfälschung des Essigs benutzt. Zum Nachweis derselben wird der Essig genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und auf seinen Geschmack geprüft. Liegt eine Verfälschung mit genannten Stoffen vor, so ist der Geschmack des Rückstandes brennend scharf, im anderen Falle schwach salzig.

Als zufällige Verunreinigungen können auch Metalle wie Kupfer, Blei, Zink durch Aufbewahrung in metallenen Gefässen in den Essig gelangen. Zur Prüfung auf dieselben verdampft man den Essig bis nahezu zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und leitet in die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung Schwefelwasserstoff. Eine schwärzliche Trübung deutet auf Kupfer oder Blei, eine weisse in Salzsäure lösliche auf Zink.

Was endlich die Unterscheidung der einzelnen Essigarten hinsichtlich ihres Ursprungs betrifft, so ist dieselbe bis jetzt nicht mit Sicherheit durchzuführen. In den meisten Fällen wird es sich um den Nachweis handeln, ob ein Essig Weinessig ist oder nicht. Derselbe unterscheidet sich hauptsächlich von anderen Essigsorten durch seinen dem Weinbouquet ähnlichen Geruch und angenehmen Geschmack, sowie durch den Gehalt

an Weinstein (ca. 0,04—0,05 Proc.), der allerdings auch dem fertigen Essig absichtlich zugesetzt sein kann, dann aber wohl mehr als die oben erwähnten Mengen betragen wird. Zum Nachweis desselben dampft man 500 bis 1000 ccm Essig bis auf 50—60 ccm ein und schüttelt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum 90proc. Alkohol. Hierbei scheidet sich der Weinstein als weisses Pulver ab, das nach dem Abfiltriren getrocknet und gewogen wird. Das spec. Gewicht des Weinessigs schwankt nach Eckenroth (Arch. Pharm. 1889, XVI, 127) zwischen 1,0116 und 1,0147, der Extract beträgt 0,35—1,51 Proc., die Gesamttasche selten über 0,25 Proc., sie enthält stets Spuren von Phosphorsäure.

Bieressig giebt mit molybdänsaurem Ammoniak und etwas Salpetersäure versetzt eine gelbe Trübung oder Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon und mit alkalischer Kupferlösung erwärmt eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul (Gegenwart von Dextringummi). Obstessig ist an seinem Gehalt an äpfelsauren Salzen zu erkennen. Derselbe wird concentrirt, mit essigsaurem Blei gefällt, der erhaltene Niederschlag mit wenig kochendem Wasser behandelt, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle von äpfelsaurem Kalk abscheiden, die beim Erwärmen unter Wasser schmelzen.

Fette.

Von

Prof. Rudolf Benedikt.

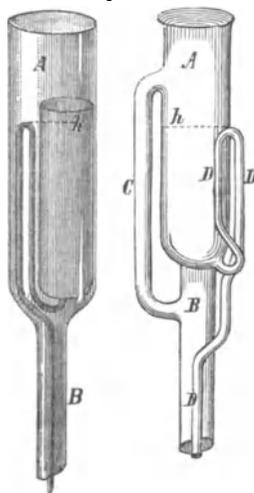
I. Prüfung der Rohmaterialien.

Um den Fettgehalt der zur Darstellung der Oele und festen Fette dienenden Rohmaterialien pflanzlichen und thierischen Ursprungs zu bestimmen, werden dieselben im zerkleinerten und, wo eine Veränderung des Fettes durch das Trocknen nicht zu befürchten ist, im getrockneten Zustande am besten mit Petroleumäther¹⁾, sonst auch mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff extrahirt.

Von den vielen zu diesem Zweck tauglichen Extractionsapparaten hat der von Szombathy und Soxhlet²⁾ empfohlene als einer der zweckmässigsten die grösste Verbreitung gefunden. (Fig. 47.)

Eine gewogene Menge der zu extrahirenden Substanz kommt in eine Hülse aus Filtrirpapier, welche man durch Herumbiegen des Papiers um ein cylindrisches Holzstück herstellt. Damit die Heberöffnung durch die Hülse nicht verschlossen werde, kann man dieselbe auf einen ringförmig gebogenen Blechstreifen stellen. Die Hülse soll nicht ganz angefüllt werden. Um zu verhüten, dass kleine Theilchen der Substanz weggeschlämmt werden, legt man noch etwas Baumwolle auf. Das Rohr *B* wird mittelst eines Korkes in ein vorher gewogenes und mit ca. 50 ccm des Extractionsmittels beschicktes Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt eingesetzt, dann

Fig. 47.



¹⁾ Der Petroleumäther darf keine über 80° siedenden Antheile enthalten. Verwendet man Schwefelkohlenstoff, so prüft man zuerst, ob derselbe beim Verdunsten einen Rückstand hinterlässt; ist dies der Fall, so reinigt man ihn vorerst durch Destillation.

²⁾ Dingl. 232, 461.

giesst man in das Rohr *A* so viel von derselben Flüssigkeit, bis sie durch den Heber *D* abfließt, verbindet *A* mit einem Rückflusskühler und erwärmt das Kölbchen auf dem Wasserbade.

Die bald zum Sieden gebrachte Flüssigkeit gelangt in Dampfform durch *B*, *C* und *A* in den Kühler, wird dort condensirt und fließt nach *A* zurück, woselbst sie die Substanz durchdringt und so lange verbleibt, bis sie den Stand *h* erreicht hat, worauf sie durch *D* vollständig abgehebert wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, je nach der Stärke des Erwärmens, 20—30 mal in der Stunde.

Hält man die Extraction für beendet, so hört man mit dem Erwärmen auf, destillirt den Inhalt des Kölbchens auf dem Wasserbade ab, trocknet und wägt.

Das Trocknen kann in der Weise geschehen, dass man das Kölbchen einige Stunden in einen auf 110° geheizten Trockenkasten legt oder noch besser, indem man dasselbe in einem Paraffinbade auf 105—110° erhitzt und mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes einen langsamen Strom trockener Kohlensäure über die Oberfläche des geschmolzenen Fettes streichen lässt.

II. Bestimmung des Wassers und der Nichtfette und Vorbereitung der Fettsubstanz zur Analyse.

Flüssige Fette bedürfen, wenn sie klar sind, keiner Vorbereitung zur Analyse und enthalten keine nennenswerthen Mengen von Wasser und Nichtfetten, worunter man alle mit der Fettsubstanz nicht zusammenschmelzbaren Stoffe versteht.

Feste Fette oder durch trübende Substanzen verunreinigte Oele werden zuerst auf ihren Gehalt an Wasser und Nichtfetten untersucht.

Zur Wasserbestimmung bringt man ca. 5 g des Fettes in ein mit einem hineingestellten Glasstab gewogenes kleines Becherglas und trocknet unter öfterem Umrühren bis zur Gewichtskonstanz, oder man nimmt das Trocknen im Kohlensäurestrom, wie oben angegeben, vor.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Nichtfetten extrahirt man 10 bis 20 g der Probe in einem Kölbchen mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, bringt auf ein getrocknetes und tarirtes Filter und wäscht mit demselben Lösungsmittel so lange nach, bis ein Tropfen des Filtrates auf Papier keinen Fettfleck macht. Dann trocknet man das Filter sammt Inhalt bei 100° und wägt.

Der Rückstand, welchen unverfälschte Fette hinterlassen, besteht aus geringen Mengen pflanzlicher oder thierischer Gewebe. Ist die Menge des Rück-

standes eine beträchtlichere, so liegen häufig Verfälschungen vor. Als solche sind Kreide, Thon, Stärke, Kartoffelbrei, Kalkseife etc. beobachtet worden.

Dieses Verfahren zur Bestimmung des Wassers und der Nichtfette ist nicht anwendbar, wenn die Fette mit Seifen vermischt sind.

Zur genauen Untersuchung der eigentlichen Fettsubstanz bedarf man einer grösseren Menge des von Wasser und Nichtfetten befreiten Fettes. Man bereitet dieselbe, indem man 50 bis 100 g des Fettes so lange bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur (am besten in einem mit Thermoregulator versehenen Lufttrockenkasten) stehen lässt, bis sich das Wasser vollständig abgesetzt hat, und dann durch ein trockenes Filter abgiesst.

Einige Methoden zur Untersuchung der Fette gehen von den aus den Fetten gewonnenen Fettsäuren aus. Zu deren Darstellung verseift man 50 g Fett mit 20—30 g Kalihydrat, welche man in 50 ccm Wasser gelöst hat, und 200 ccm 80—90 proc. Weingeist durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen am Rückflusskühler, giesst sodann in eine geräumige Schale aus, verdünnt mit 1 l Wasser, zersetzt die Seife mit verdünnter Schwefelsäure und kocht bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols. Die Fettsäuren müssen eine ölige, vollständig klare Schicht bilden und keine weissen Partikelchen mehr einschliessen. Dann lässt man erkalten. Erstarren die Fettsäuren, so durchsticht man den Kuchen mit dem Glasstab, lässt die saure Flüssigkeit abfliessen, schmilzt noch zweimal mit Wasser um, bringt dann in den Trockenkasten und giesst die geschmolzene Säure von den zu Boden gesunkenen Wassertropfen durch ein Filter ab. Bleiben die Fettsäuren flüssig, so bewirkt man die Trennung der wässrigen oder öligen Schichten mittelst eines Hebers oder Scheidetrichters.

III. Allgemeine Methoden zur Untersuchung der Fette.

Die natürlichen Fette sind Gemenge von Triglyceriden der einbasischen Fettsäuren. Es giebt kein natürliches Fett, welches nur aus einem Glyceride besteht, die meisten sind complicirte Mischungen aus vielen Triglyceriden, unter welchen jedoch eines häufig der Qualität nach vorherrscht. Dagegen ist das Mengenverhältniss der einzelnen Triglyceride zu einander in jeder Fettsorte ein ziemlich constantes, so dass man aus der quantitativen Zusammensetzung einer Fettprobe auf ihre Abstammung mit ziemlicher Sicherheit schliessen kann. Die Analyse der Fette ist noch lange nicht dazu gelangt, die einzelnen Fettsäuren aus diesen Mischungen isoliren und ihrer Quantität nach bestimmen zu können, dagegen besitzt sie einige Methoden, welche, ohne Trennungen der Fettsäuren vorzunehmen, bestimmte Schlüsse über den Gehalt der Fette an den Hauptgruppen von Fettsäuren gestatten.

Man kann die in den Fetten enthaltenen Fettsäuren nämlich in flüchtige, in Wasser lösliche und in nichtflüchtige, unlösliche unterscheiden. Die nichtflüchtigen sind gesättigt oder ungesättigt und vereinigen sich im letzteren Falle leicht mit Brom oder Chlorjod, und zwar nehmen die Säuren der Oelsäurereihe ($C_n H_{2n-2} O_2$) ein Molekül, die Säuren der Leinölsäurereihe ($C_n H_{2n-4} O_2$) zwei Moleküle, die der Linolensäurereihe ($C_n H_{2n-6} O_2$) drei Moleküle Brom auf. Unter den ungesättigten Säuren bilden ferner die Oxysäuren eine besondere Gruppe.

Zur Vergleichung der einzelnen Fette untereinander und für viele andere Zwecke der Fettanalyse ermittelt man:

1. Die Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren, welche 100 Th. Fett liefern können. (Hehner'sche Zahl.)
2. Die Reichert'sche Zahl als Maass für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.
3. Die Hübl'sche Jodzahl als Maass für den Gehalt an Säuren der Oelsäure-, Leinölsäure- und Linolensäurereihe.
4. Die Esterzahl der acetylirten Fettsäuren als Maass für den Gehalt an Oxyfettsäuren.
5. Die Verseifungszahl (Köttstorfer'sche Zahl) als Maass für die Sättigungscapacität der gesammten, aus 1 g Fett erhältlichen Fettsäuren.
6. Die Verseifungszahl und das mittlere Moleculargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren.

Ausser diesen und ähnlichen „quantitativen chemischen Reactionen“ leisten einige physikalische Prüfungsmethoden bei der Fettuntersuchung ausgezeichnete Dienste, so insbesondere die Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fette und der daraus gewonnenen Fettsäuren.

1. Ermittlung der Hehner'schen Zahl¹⁾.

Ein kleines, das getrocknete und filtrirte Fett enthaltendes Gläschen wird sammt einem Glasstab gewogen. Dann bringt man daraus mittelst des Glasstabes 3—4 g Fett in eine Schale von 5" Durchmesser und wägt Becherglas und Glasstab zurück.

Man übergiesst das Fett mit 50 ccm Alkohol, fügt 1—2 g Aetzkali hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich das Fett klar gelöst hat. Nach 15 Minuten setzt man einen Tropfen destillirtes Wasser hinzu; entsteht dadurch eine Trübung, so erhitzt man weiter, bis diese Erscheinung bei Zusatz eines Wassertropfens nicht mehr eintritt. Die Lösung wird zur Syrupdicke verdampft, der Rückstand in

¹⁾ Hehner, Z. anal. Ch. 16, 145. — Fleischmann und Vieth, *ibid.* 17, 287.

100—150 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Oel an der Oberfläche gesammelt haben, und filtrirt durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter von 4—5" Durchmesser, welches man aus sehr dichtem Papier geschnitten hat, indem gewöhnliches Papier die Flüssigkeit leicht trübe hindurchlässt. Das Filter wird zuerst mit heissem Wasser halb gefüllt, dann giesst man die Fettsäuren auf und lässt das Wasser nie vollständig abfließen. Man wäscht mit siedendem Wasser so lange nach, bis die sehr schwach saure Reaction, die 5 ccm des letzten Filtrates mit einem Tropfen Lackmustinctur geben, sich nicht mehr vermindert, wozu oft 2—3 l Wasser nothwendig sind.

Reagirt das Filtrat nicht mehr sauer, so kühlt man den Trichter in einem mit Wasser gefüllten Glase, in welches man ihn so weit einstellt, dass das Niveau in Trichter und Glas ziemlich gleich steht. Dadurch werden die Fettsäuren häufig zum Erstarren gebracht. Dann lässt man das Wasser ablaufen und trocknet das Filter in einem gewogenen Becherglase bei 100°. Nach 2 Stunden wird gewogen, nach weiteren 2 $\frac{1}{2}$ Stunden Trocknens ist die Differenz meist kleiner als 1 mg.

2. Bestimmung der Reichert'schen Zahl¹⁾.

Die Reichert'sche Zahl bezeichnet die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge, welche zur Neutralisation der aus 2,5 g Fett gewonnenen flüchtigen Fettsäuren nothwendig sind. Die Scheidung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren erfolgt durch Destillation des Fettsäuregemenges bei Gegenwart von Wasser. Da dabei eine vollständige Trennung nicht erreicht wird, so muss man, um vergleichbare Resultate zu bekommen, jeden Versuch genau nach der Vorschrift und somit unter denselben Bedingungen vornehmen.

Meissl²⁾ führt das Reichert'sche Verfahren in folgender Weise aus:

5 g geschmolzenes und filtrirtes Fett werden in einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit ca. 2 g festem Aetzkali, welches man in gleich langen Stücken vorrätig hält, und 50 ccm 70 procentigem, säurefreiem Alkohol unter Schütteln auf dem Wasserbade verseift, bis zur vollständigen Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, der dicke Seifenbrei in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) versetzt und nach Zugabe einiger hanfkorngrosser Bimssteinstücke durch ein mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stehendes Kugelrohr destillirt. Man fängt 110 ccm des Destillates in einem cubicirten Kolben auf, wozu etwa eine

¹⁾ Reichert, Z. anal. Ch. 18, 68.

²⁾ Meissl, Dingl. 233, 229.

Stunde nöthig ist, filtrirt davon 100 ccm in einen zweiten cubicirten Kolben ab und titirt nach Zusatz von Lackmustinctur (oder Phenolphthaleïn) mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali, bis sich die blaue Farbe auch nach längerem Schütteln nicht mehr verändert. Man vergrössert die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter um ein Zehntel und giebt die gefundene auf 5 g Substanz bezogene Zahl entweder direct an oder dividirt sie noch durch 2, um die 2.5 g entsprechende Reichert'sche Zahl zu finden.

3. Bestimmung der Jodzahl¹⁾.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf die Fette ein, dagegen werden die ungesättigten Fettsäuren und ihre Glyceride durch eine alkoholische Lösung von Jod und Quecksilberchlorid sehr leicht in Chlorjodadditionsproducte verwandelt.

Zur Durchführung des Verfahrens sind erforderlich:

1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid (nach Saytzeff Quecksilberbromid) in je 500 ccm 95 procentigen, fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und sodann beide Lösungen vereinigt. Die Flüssigkeit darf erst nach 12 stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden, da der Titer sich anfangs rasch ändert. Vor jeder Versuchsreihe wird der Titer neuerdings gestellt.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 g des Salzes. Ihr Titer wird in bekannter Weise entweder mit sublimirtem Jod oder nach Volhard mit Kaliumbichromat gestellt.

3. Chloroform. Das zum Auflösen der Fette zu verwendende Chloroform wird auf seine Reinheit geprüft, indem man ca. 10 ccm desselben mit 10 ccm der Jodlösung versetzt und nach 2—3 Stunden das Jod sowohl in dieser Mischung als in 10 ccm der Vorrathslösung bestimmt. Erhält man übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar.

4. Jodkaliumlösung. 1 Th. Jodkalium in 10 Th. Wasser.

5. Stärkelösung, nämlich ein frisch bereiteter, einprocentiger Kleister.

Man bringt von trocknenden Oelen und Thranen 0,15—0,18, von nicht-trocknenden 0,25—0,35, von festen Fetten 0,8—1,0 g in eine ca. 200 ccm fassende, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche, löst in ca. 10 ccm Chloroform und lässt 25 ccm Jodlösung zufließen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch 10 ccm der Jodlösung

¹⁾ v. Hübl, Dingl. 253, 281.

zuziessen lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint. Man versetzt sodann mit 15—20 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um, fügt 150 ccm Wasser hinzu und lässt unter oftmaligem Umschwenken so lange Hypo-sulfitlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Chloroform-schicht nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister hinzugesetzt und zu Ende titirt. Unmittelbar vor oder nach der Operation wird der Titer der Jodlösung mit 25 ccm derselben mit Hypo-sulfitlösung gestellt. Die absorbirte Jodmenge wird in Procenten der angewandten Fettmenge angegeben, diese Zahl wird als Jodzahl bezeichnet. Man erhält dieselben Resultate, wenn man die Zurücktitrirung des nicht vom Fett absorbirten Jodes erst nach 48 Stunden vornimmt. Das Resultat stimmt genau mit der berechneten Menge, so nahm reine Oelsäure 89,8—90,5 Procente Jod statt der berechneten 90,07 Procente auf.

4. Bestimmung der Esterzahl der acetylrten Fettsäuren.

20—50 g der nach S. 449 dargestellten, nichtflüchtigen Fettsäuren werden mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt entleert, mit 500—600 ccm heissem Wasser übergossen und gekocht. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein, nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus, dann ist, wie man sich durch eine Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylrten Säuren im Luftbade durch ein trocknes Filter und nimmt nun die Bestimmung der Säurezahl und der Acetylzahl vor.

Säurezahl: Als Säurezahl bezeichnet man im Allgemeinen die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche die in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren abzusättigen vermögen. (S. auch S. 460.) Zu ihrer Bestimmung löst man im vorliegenden Falle 4—5 g der acetylrten Fettsäuren in säure- und fuselfreiem Weingeist auf, fügt Phenolphthalein hinzu und lässt $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge bis zur Rothfärbung hinzuziessen.

Acetylzahl. Man bestimmt nach S. 454 mit 1—2 g die Verseifungszahl der acetylrten Fettsäuren. Zieht man davon die Säurezahl ab, so erhält man die Acetylzahl.

Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält, bei dem an Oxyfettsäuren sehr reichen Ricinusöl wird sie 153,4.

1) Benedikt und Ulzer, Monatshefte f. Ch. VIII, 40.

5. Bestimmung der Verseifungszahl¹⁾.

Die Verseifungszahl giebt an, wie viel Milligramm Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett hinreichen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl hält man eine sehr genau gestellte ca. $\frac{1}{2}$ -normale Salzsäure, deren Titer auf Kalihydrat bezogen ist, und eine alkoholische Kalilauge vorrätzig. Man löst zu deren Bereitung ca. 30 g aus Alkohol gereinigten Kalihydrats in wenig Wasser und verdünnt mit fuselfreiem Weingeist auf 1 l. War der Weingeist genügend rein, so nimmt die Lauge auch bei längerem Stehen keine braune Farbe an, sondern wird höchstens weingelb. Die Vorrathsflasche wird zweckmässig mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, in welchen eine 25 ccm-Pipette eingesetzt ist, welche oben ein Stück Schlauch mit Quetschhahn trägt. Die Flasche wird an einem gleichmässig warmen Ort aufgestellt; man kann sie nach L. Mayer, um raschere Temperaturschwankungen zu vermeiden, auch in ein grösseres mit Wasser gefülltes Gefäss einstellen.

1—2 g des gereinigten Fettes werden in einem weithalsigen Kolben abgewogen. Dann hebt man mit der in die Vorrathsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Kalilauge heraus und lässt dieselbe in den Kolben fliessen, wobei man die Flüssigkeit bei jeder Bestimmung genau gleich lange abtropfen lässt, was man am leichtesten durch Zählen der nachfliessenden Tropfen erreicht. Man bedeckt das Kölbchen mit einem Trichter, erwärmt auf dem schon vorher angeheizten Wasserbade unter öfterem Umschwenken zum schwachen Sieden, in welchem man 15 Minuten lang erhält, und titirt nach Zusatz von 1 ccm weingeistiger Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ -Normal-salzsäure zurück.

Darauf stellt man den Titer der weingeistigen Kalilauge in gleicher Weise, indem man 25 ccm derselben durch 15 Minuten auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt und dann titirt.

Aus der Differenz zwischen der zweiten und ersten Titirung lässt sich die Anzahl Milligramme Kalihydrat berechnen, welche zur Verseifung des Fettes nothwendig war, man hat dann nur noch auf 1 g Fett umzurechnen, um die Verseifungszahl zu erhalten.

6. Bestimmung der Verseifungszahl und des mittleren Moleculargewichtes der unlöslichen Fettsäuren.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl¹⁾ der nach S. 449 bereiteten Fettsäuren kann man das Köttstorfer'sche Verfahren benutzen oder einfacher

¹⁾ Für freie Fettsäuren ist die Verseifungszahl mit der Säurezahl identisch.

3—5 g der Fettsäuren in ca. 25 ccm Weingeist lösen und nach Zusatz von weingeistiger Phenolphthaleinlösung direct mit einer genau gestellten, ca. $\frac{1}{2}$ -normalen Kalilauge titiren. Der zu dieser Operation verwendete Weingeist muss säurefrei sein, darf also eine mit einem Tropfen verdünnter Lauge roth gefärbte Phenolphthaleinlösung nicht entfärben. Man erreicht dies leicht, wenn man ihn mit etwas Kalihydrat destillirt. Auch kann man ihn vor der Verwendung mit ganz verdünnter Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator genau neutralisiren.

Aus der Verseifungszahl der Fettsäuren lässt sich ihr mittleres Moleculargewicht (a) leicht berechnen. Sei die Verseifungszahl (K) oder die zur Neutralisation von 1 g Fett nothwendige Anzahl (c) Cubikcentimeter $\frac{1}{2}$ -Normallauge gegeben, so ist:

$$a = \frac{56100}{K} \text{ und } a = \frac{2000}{c}.$$

7. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Das specifische Gewicht der flüssigen Fette wird genau so wie dasjenige anderer Flüssigkeiten mit dem Aräometer, Pyknometer oder der hydrostatischen Wage bestimmt. Bei genaueren Bestimmungen müssen dabei selbstverständlich alle zur Vermeidung von Fehlerquellen vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln eingehalten werden. Die Normaltemperatur ist meist 15° C., in England 15,5° C. = 60° F. Hat man die Ableseung bei einer anderen Temperatur vorgenommen, so findet man nach Allen die der Normaltemperatur entsprechende Dichte für alle Oele mit Ausnahme des Walfischthranes durch Anbringung einer Correctur von 0,00064 für je 1° C.

Hat man z. B. das spec. Gewicht eines Oeles bei 22° C. zu 0,92070 ermittelt, so ist sein spec. Gewicht bei 15° C. = 0,92518, denn: 0,92070 + (22—15) 0,00064 = 0,92518.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der schmalzartigen und festen Fette verfährt man nach Hager¹⁾ in folgender Weise:

Die Fette oder Wachsarten werden bei einer unter 100° liegenden Temperatur geschmolzen, sodann wird die Ausgussstelle des Gefässes erwärmt und die flüssige Masse aus einer Höhe von 2—3 cm auf eine 1,5—2 cm hohe Schicht kalten, 60—90 procentigen Weingeists tropfen gelassen, der sich in einer gläsernen Schale mit vollkommen ebenem Boden befindet, wobei man jeden Tropfen an eine andere Stelle setzt. Die meisten Fette erstarren dabei zu vollkommen runden Kugeln. Man bringt dieselben mittelst eines Löffels noch weingeistfeucht in die Flüssig-

¹⁾ Hager, Pharm. Centr. 20, 132. Dietrich, Jahrb. f. Technol. 1882, 1028.

keit, die zur Dichtenbestimmung dient und aus einer Mischung von Wasser und Weingeist oder, wenn das spezifische Gewicht der Probe grösser als das des Wassers ist, aus Wasser und Glycerin besteht. Als Gefäss dient ein 6—7 cm hohes, 4 cm weites Pulverglas. Nun wird so lange Weingeist oder mit Wasser stark verdünnter Weingeist, aber nicht Wasser allein (weil sonst Gasbläschen aufsteigen), respective Glycerin oder stark verdünntes Glycerin hinzugemischt, bis die Kügelchen in der in Rotation versetzten Flüssigkeit gerade schwimmen. Endlich wird durch Glaswolle abgegossen und das spec. Gewicht der Flüssigkeit, welches nun dem des Fettes genau gleich ist, mit dem Aräometer oder Pyknometer bestimmt.

Da Fette, welche plötzlich abgekühlt wurden, eine anormale Dichte besitzen, empfiehlt Dieterich, die Fettkügelchen nach dem Eintropfen in Spiritus mindestens 24 Stunden liegen zu lassen. Bei harten Fetten und Wachsarten kann man einen Splitter der Substanz direct zur Dichtenbestimmung verwenden.

Die Bestimmung muss bei der Normaltemperatur vorgenommen werden, da sich die verschiedenen festen Fette in der Wärme sehr ungleich ausdehnen und eine denselben gemeinschaftliche Correctur für andere Temperaturen nicht existirt.

Zum Vergleiche der festen Fette untereinander, also für die Zwecke der Analyse, ist es zweckmässiger, die Dichte der geschmolzenen Fette und zwar bei der Siedetemperatur des Wassers zu bestimmen. Eine nicht immer zu vernachlässigende Fehlerquelle dieser Methode ergibt sich daraus, dass diese Temperatur vom Barometerstand abhängig ist. Nach Adolf Mayer¹⁾ soll man deshalb bei dieser Art der Dichtenbestimmung den Barometerstand bestimmen und für eine Abweichung von je 2 mm vom normalen Stande das abgelesene spec. Gewicht um 0,0001 corrigiren.

Bei allen Dichtenangaben muss stets angemerkt werden, ob die Dichte des Wassers von derselben Temperatur, oder von einer Normaltemperatur (meist 4, 15, 15,5^o oder 17,5^o C.) als Einheit angenommen wurde.

Zur Dichtenbestimmung bei höherer Temperatur kann man zweckmässig das Sprengel'sche Rohr (Fig. 48) benutzen.

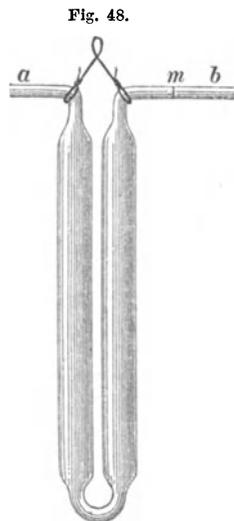
Man wägt dasselbe und füllt es sodann, indem man das Rohr *b* in das geschmolzene Fett taucht und an einem an *a* angesetzten Kugelrohr saugt. Das Rohr wird dann in einen theilweise mit Wasser gefüllten kurzhalsigen Kolben von ca. 600 ccm Inhalt eingehängt, dessen Rand zwei schnabelförmige Einbiegungen zur Aufnahme der Röhrechen *a* und *b* enthält. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglase und bringt das Wasser in lebhaftes Kochen. Wenn sich das Fett nicht mehr ausdehnt

¹⁾ Z. anal. Ch. 20, 376.

und somit das Abtropfen aus *a* aufgehört hat, tupft man den Ueberschuss bei *a* so lange mit Fliesspapier fort, bis das Fett in *b* genau bis zur Marke steht, lässt erkalten, reinigt das Rohr von aussen und wägt. Dann wiederholt man den Versuch mit Wasser oder wägt das mit Wasser gefüllte Rohr bei 15° C. In letzterem Falle muss man bei genaueren Bestimmungen die Ausdehnung des Glases berücksichtigen.

Zu demselben Zwecke kann man nach Bell, Wolkenhaar u. A. die Westphal'sche Wage benutzen, bei welcher man den Thermometersenkörper durch einen Glaskörper ohne Thermometer ersetzt. Das Fett kommt in ein etwa 8—9 Zoll langes und 1¼ Zoll weites Reagensrohr, welches mittelst eines Kautschukringes in den Deckel eines Wasserbades mit constantem Niveau eingesetzt ist. In eine zweite Oeffnung ist mittelst Kork ein oben und unten offenes Glasrohr eingesetzt, welches die Dämpfe aus der Nähe der Wage wegführt.

Königs¹⁾, Adolf Mayer²⁾ u. A. nehmen die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100° mit Aräometern vor. Königs hat dazu eigene kleine Aräometer von ca. 5½" Länge construiert, deren Scala von 0,845—0,870 reicht. Die Operation wird mit dem oben beschriebenen Wasserbade ausgeführt.



8. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Die festen Fette haben meist keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern gehen vor dem Flüssigwerden erst in einen halbgeschmolzenen Zustand über. Die verschiedenen Methoden der Schmelzpunktsbestimmung geben von einander abweichende Resultate, je nachdem sie die Temperatur angeben, bei welcher ein bestimmter Grad des Erweichens oder die vollständige Verflüssigung eintritt. Bei der Angabe des Schmelzpunktes sollte daher auch immer die zu seiner Bestimmung benutzte Methode genannt werden.

Sehr verbreitet ist die folgende, von Pohl³⁾ empfohlene Schmelzpunktsbestimmung. Man taucht das kugelförmige Gefäß eines Thermometers einen Augenblick in das wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte Fett, so dass dieses nach dem Herausnehmen einen dünnen Ueberzug

¹⁾ Chem. Cbl. 1879, 127.

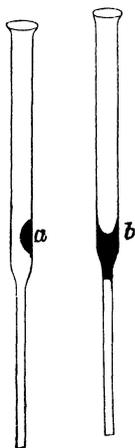
²⁾ Z. anal. Ch. 20, 376.

³⁾ Wiener Akademie-Berichte 6, 587.

bildet, lässt das Thermometer längere Zeit liegen und befestigt es mittelst eines Korkes in einer weiten und langen Eprouvette in der Art, dass die Kugel noch etwa 1 cm vom Boden entfernt ist. Die Eprouvette hält man mittelst einer Klammer 2—3 cm über ein Schutzblech oder eine Asbestplatte, die man mit dem Brenner erwärmt, und beobachtet den Punkt, bei welchem sich an der tiefsten Stelle der Kugel ein, wenn auch noch nicht klarer Tropfen geschmolzenen Fettes ansammelt.

Sehr häufig wird die Schmelzpunktsbestimmung in Capillarröhren vorgenommen, dieselben sollen sehr dünnwandig und nicht zu enge sein. Nach den „Vereinbarungen der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie“¹⁾ soll diese Bestimmung in der Weise ausgeführt werden, dass man von dem geschmolzenen und filtrirten Fett je nach der Länge des Quecksilberbehälters des Thermometers 1—2 cm in ein Capillarröhrchen einsaugt, das Ende des Capillarröhrchens zuschmilzt und dasselbe so an einem Thermometer mit langgezogenem Quecksilbergefäß befestigt, dass sich die Substanz in gleicher Höhe mit letzterem befindet. Erst wenn die Substanz im Röhrchen vollständig erstarrt ist, bringt man das Thermometer in ein ca. 3 cm im Durchmesser weites Reagensglas, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet. Der Moment, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Fig. 49.



Bensemänn²⁾ bringt in ein auf der Hälfte seiner Länge verjüngtes und bei *a* ein wenig aufgeblasenes Glasröhr (Fig. 49), welches an dem engeren Ende zugeschmolzen ist, 2—3 Tropfen Fett, welches durch Neigen und Erwärmen bei *a* gesammelt wird. Dann lässt man es vollständig erstarren und lässt längere Zeit liegen. Schmelzpunktsbestimmungen von Fettsäuren kann man hingegen sofort nach dem durch Abkühlen mit Wasser beschleunigten Erstarren vornehmen.

Das so beschickte Röhrchen wird in senkrechter oder schwach geneigter Lage in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gestellt, in welches ein Thermometer eintaucht. Man erwärmt mit einer kleinen Flamme möglichst langsam, bis der Fetttropfen eben herabzufließen beginnt, und notirt die Temperatur als den „Anfangspunkt des Schmelzens“. Der herabfließende, noch trübe Tropfen nimmt die in *b* abgebildete Lage und Gestalt an. Man erwärmt langsam weiter, bis der

¹⁾ Mitgetheilt von A. Hilger. Berlin, Julius Springer. Auch Sell, Arbeiten aus dem deutschen Reichsgesundheitsamt I, 503.

²⁾ Rep. an. Ch. 4, 165 und 6, 202.

Tropfen vollständig durchsichtig erscheint und liest die gerade herrschende Temperatur als den „Endpunkt des Schmelzens“ ab.

Sowohl die natürlichen Fette als auch die unvermischten, synthetisch dargestellten Glyceride der einzelnen Fettsäuren zeigen gewisse Unregelmässigkeiten beim Schmelzen, von welchen die Fettsäuren frei sind, so dass man weit besser vergleichbare Daten erhält, wenn man die Schmelzpunkte der aus dem Fette dargestellten Fettsäuren vergleicht.

Dasselbe gilt vom Erstarrungspunkte, den man nach Dalican am besten in folgender Weise bestimmt:

Ein 10 bis 12 cm langes, 1,5 bis 2 cm weites Reagensglas wird zu zwei Dritttheilen mit dem Fette gefüllt und über der Spirituslampe erwärmt. Sind zwei Dritttheile des Inhaltes geschmolzen, so hört man zu erwärmen auf und rührt mit einem Glasstabe um, wobei sich meist Alles verflüssigt; sonst erwärmt man weiter. Nun setzt man das Rohr mit Hülfe eines Korkes in ein leeres Pulverglas ein und taucht ein in $\frac{1}{5}$ Grade getheiltes Thermometer so in das Fett ein, dass sich die Kugel in der Mitte der Masse befindet. Hat die Krystallisation am Rande begonnen, so liest man ab und rührt mit dem Thermometer nach rechts und nach links um. Dabei sinkt die Temperatur etwas, steigt aber bei der Prüfung von Fettsäuregemischen und vielen Fetten bald wieder auf den zuerst notirten Punkt, bei dem sie mindestens zwei Minuten constant bleibt, das ist der Erstarrungspunkt. Bei einigen Fetten steigt die Temperatur während des Erstarrens um einige Grade, ohne constant zu werden.

Bestimmung des Erstarrungspunktes s. auch bei der Untersuchung der Paraffinkerzen.

IV. Flüssige Fette.

(Oele und Thrane.)

Die vollständige Analyse eines Oeles beginnt mit dem Nachweise und der Bestimmung fremder Beimengungen. Als solche können Mineralöle, seltener Harz- und Theeröle, ferner Seifen und endlich geringe Mengen von der Raffination herrührender, freier Mineralsäuren vorhanden sein. Wichtig ist ferner die Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren, welche fast niemals fehlen.

Freie Mineralsäuren. 50 bis 100 g der Probe werden mit dem doppelten Volumen warmen Wassers, welchem man etwas Methylorange als Indicator zugesetzt hat, geschüttelt. Die Anwesenheit von Mineralsäuren verräth sich durch die Rothfärbung der wässrigen Schicht, welche sodann von der öligen getrennt und mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge titrirt wird. Die Natur

der Mineralsäure wird durch die qualitative Untersuchung der wässrigen Schicht ermittelt. Meist liegt Schwefelsäure vor¹⁾.

Schwefelsäure kann ferner in fehlerhaft raffinierten Oelen auch im gebundenen Zustande als Elayschwefelsäure vorhanden sein. Zur Zerlegung derselben kocht man das Oel längere Zeit mit verdünnter Salzsäure (1 : 10), lässt erkalten, entfernt das Fett durch Ausschütteln mit Aether und fällt die klare wässrige Schicht mit Chlorbarium.

Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren. Oele, welche einigermaßen erhebliche Quantitäten freier Fettsäuren enthalten, corrodiren Metalle, lösen Kupferasche, emulsioniren sich mit kohlenurem Natron. Alle diese Reactionen sind zum qualitativen Nachweise freier Fettsäuren und zur Schätzung des Fettsäuregehaltes von Oelen benutzt worden, werden aber durch das folgende einfache Titrirverfahren²⁾ vollkommen entbehrlich gemacht.

50 ccm des Oeles (bei sehr säurehaltigem Oel oder technischer Oelsäure entsprechend weniger) werden in einer Stöpselflasche mit 100 ccm säurefreien Alkohols (vergl. S. 455) übergossen und nach Zusatz einer geringen Menge alkoholischer Phenolphtaleinlösung unter gutem Durchschütteln mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Oder man neutralisirt ein mit Phenolphtalein versetztes Gemisch von 25 ccm Alkohol und 50 ccm Aether genau mit Kalilauge, lässt 25 ccm Oel zufließen und titrirt mit alkoholischer Kalilösung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{2}$ -Normallauge giebt direct den Säuregrad nach Burstyn, wenn man 50 ccm des Oeles verwendet hat, indem nämlich die Burstyn'schen Säuregrade die Anzahl Cubikcentimeter Normalnatronlauge bezeichnen, welche von 100 ccm des Oeles neutralisirt werden.

Zweckmässiger, dürfte es jedoch sein, den Säuregehalt eines Oeles durch die Säurezahl auszudrücken, welche sich aus dem Ergebnisse der Titrirung leicht berechnen lässt und die Anzahl Milligramme Kalihydrat (KHO) angiebt, die zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren benöthigt wird.

Will man die Gewichtsprocente an freien Fettsäuren erfahren, so wird das zur Titrirung bestimmte Oelquantum nicht abgemessen, sondern genau gewogen. Aus dem Resultate der Titrirung lässt sich der Procentgehalt des Oeles an freien Säuren berechnen, wenn man das mittlere Moleculargewicht a der freien Fettsäuren kennt. Sei n die zur Neutralisation

¹⁾ Archbutt, Rep. an. Ch. 4, 330.

²⁾ Burstyn, Dingl. 217, 315. — Hausamann, Dingl. 240, 62. — Merz, Z. an. Ch. 17, 390. — Gröger, Dingl. 244, 307. — Mayer, ibid. 247, 305. — Archbutt, Analyst 11, 170 u. A.

von 1 g Fett verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{2}$ -Normallauge, s die Zahl der darin enthaltenen Milligramme Kalihydrat, f der Fettsäuregehalt in Procenten, so ist:

$$f = \frac{a n}{20} \text{ und } f = \frac{1000}{561} a s.$$

Man macht nun die allerdings nicht ganz zutreffende Annahme, dass der Gehalt des Fettes an jeder einzelnen Säure dem Gehalte an dem dazu gehörigen Glyceride proportional sei, und dass somit das mittlere Moleculargewicht der freien Fettsäuren demjenigen der Gesamtfettsäuren gleich sei. Das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren wird nach S. 454 bestimmt. Ist die Abstammung des Oeles bekannt, so kann man das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren der Tabelle auf S. 469 entnehmen.

Die **Gewichtsbestimmung** der freien Fettsäuren kann auch in folgender Weise ausgeführt werden:

Man übergiesst einige Gramm der Probe mit heissem Alkohol, setzt Phenolphthaleïn hinzu und neutralisirt die freie Säure genau mit verdünnter Lauge, welche man aus einer Bürette zufließen lässt. Ist die Lauge titirt, so kann man gleichzeitig die Säurezahl ermitteln. Die Flüssigkeit wird erkalten gelassen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Petroleumäther extrahirt. Die Petroleumätherschicht wäscht man nach Morawski und Demski¹⁾ wiederholt mit Wasser, ohne jedoch dieses mit der erst abgezogenen Flüssigkeit zu vereinigen. Der Petroleumäther wird erst in einen trockenen Kolben gegossen, an dessen Wänden sich noch Wassertropfen sammeln, und dann erst in einen gewogenen Kolben übergeleert. Die einmal behandelte Flüssigkeit wird in derselben Weise bis zur Erschöpfung mit Petroleumäther ausgezogen, dieser abdestillirt, der Rückstand getrocknet und als Neutralfett gewogen. Der Fettsäuregehalt ergibt sich aus der Differenz. Oder man bringt die Seifenlösung sammt den Waschwässern in den Scheidetrichter, fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, schüttelt mit Petroleumäther wiederholt aus und verfährt mit den Auszügen wie oben angegeben.

Nachweis und Bestimmung eines Gehaltes an Seife. Fette Oele und Mineralöle kommen nicht selten mit Seife gemischt in den Handel, wodurch ihr spec. Gewicht und ihre Viscosität erhöht und ihnen die Fähigkeit ertheilt wird, grössere Mengen Wasser aufzunehmen. Bei etwas grösserem Seifengehalt bilden sie schmalzartige Massen, die selbst bei 120° noch nicht vollständig schmelzen. Nach dem Verbrennen hinterlassen sie reichlich Asche, deren qualitative Prüfung Aufschluss über die Natur der vorhandenen Base giebt.

¹⁾ Dingl. 258, 39.

Zur quantitativen Bestimmung des Seifengehaltes löst man einige Gramm des Oeles in Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt in der oben angegebenen Weise mit Petroleumäther aus. Der nach dem Verdunsten der Auszüge verbleibende Rückstand wird getrocknet und gewogen und stellt die Summe von Neutralfett und Fettsäuren dar.

Die ausgeschüttelte Seifenlösung kann in einem Schälchen eingedampft, bei 110° getrocknet und der Rückstand als Seife gewogen werden. Oder man verfährt in folgender Weise, wobei man zugleich Aufschluss über die Zusammensetzung der Seife erhält:

Die wässrige Lösung wird nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange-lösung mit $\frac{1}{2}$ -Normalschwefelsäure im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge werden in einem gewogenen Kölbchen abdestillirt und der aus den ursprünglich in der Seife enthaltenen Fettsäuren bestehende Rückstand getrocknet und gewogen. Die mit Aether extrahirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Alkalis mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge zurücktitrirt.

Der Seifengehalt ergibt sich nicht direct durch Addition des auf Procente umgerechneten Fettsäure- und des Alkaligehaltes, indem die bei der Seifenbildung austretende Wassermenge abgezogen werden muss. Ist die Seife eine Natronseife und a der Procentgehalt an Natron (Na_2O), f der Fettsäuregehalt, so ist der Seifengehalt $s = 0,71 a + f$, oder für Mischungen, die b Procente Kali (K_2O) enthalten: $s = 0,809 b + f$. (S. auch Untersuchung der Seifen.)

Der Wassergehalt seifenhaltiger Oele lässt sich schwer direct bestimmen und wird meist aus der Differenz gefunden, welche sich ergibt, wenn man die in angegebener Weise ermittelten Gehalte an Neutralfett und Seife von 100 abzieht. Man kann jedoch auch so verfahren, dass man die Probe sofort mit Wasser, überschüssiger $\frac{1}{2}$ -Normalschwefelsäure und Aether schüttelt. In den Aether geht dann das Gesamtfett, in der wässrigen Lösung wird das Alkali durch Zurücktitriren bestimmt.

Sei F der Procentgehalt an aus Fett und Fettsäuren bestehendem Gesamtfett, a (respective b) der Gehalt an Natron (Kali), so berechnet sich der Wassergehalt aus den Gleichungen:

$$W = 100 - (F + 0,71 a) \text{ und } W = 100 - (F + 0,809 b).$$

Sind in Wasser unlösliche Seifen (Thonerde-, Bleiseifen etc.) vorhanden, so schüttelt man die Probe mit Aether und einer ganz verdünnten Mineralsäure, deren Wahl von der Natur der Base abhängt. Für Thonerde wird man z. B. Salzsäure, für Bleioxyd Salpetersäure wählen. Das Metall wird in der sauren Lösung nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

Unverseifbare, fettähnliche Substanzen. Fette Oele kommen häufig mit Mineralölen und Harzölen, seltener mit Theerölen vermischt in den

Handel. Mineralöle und Theeröle sind vollständig unverseifbar, dagegen enthalten Harzöle nicht ganz zu vernachlässigende Mengen verseifbarer Harzsäuren.

Die Gegenwart von Mineralöl und Harzöl verräth sich meist schon durch das veränderte specifische Gewicht, den Geruch und Geschmack. Verseift man mit alkoholischer Kalilauge, so schwimmen die unverseifbaren Oele oben auf oder scheiden sich doch beim Verdünnen mit Wasser aus.

Ein weniger sicheres Kennzeichen bietet die Fluorescenz, indem einerseits vegetabilische Oele bisweilen schwache Fluorescenz zeigen und die Fabrikanten andererseits durch einen geringen Zusatz von Nitronaphthalin die Fluorescenz benehmen. Nitronaphthalin lässt sich nach Schädler mit Alkohol ausziehen und bleibt nach dem Verdunsten desselben in langen durchsichtigen, gelblich gefärbten Nadeln zurück.

Die Verseifungszahl eines fetten Oeles wird durch Beimischung eines unverseifbaren Oeles herabgedrückt. Kennt man die Natur des fetten Oeles und somit seine Verseifungszahl a und hat die Untersuchung der Probe die Verseifungszahl a_1 ergeben, so ist der Gehalt an unverseifbarer Substanz:

$$U = 100 - \frac{100 a_1}{a}.$$

In den weit häufigeren Fällen, in welchen nicht bekannt ist, welches fette Oel in der Probe enthalten ist, verfährt man in folgender Weise¹⁾:

10 g des Oeles werden mit alkoholischer Kalilauge verseift (z. B. 4 g Kalihydrat in 10 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm Alkohol verdünnt), nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, mit Weingeist auf 200 ccm verdünnt, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und nach der S. 461 gegebenen Vorschrift mit Petroleumäther extrahirt. Die Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand getrocknet und gewogen.

Will man die Natur des auf diese Weise isolirten Oeles kennen lernen, so stellt man durch Verseifen von 50—100 g der Probe, Ausschütteln etc. eine grössere Menge davon her und bestimmt vor Allem das specifische Gewicht. Dies kann mit einem ganz kleinen Pyknometer oder nach der Hager'schen Methode (vergl. S. 455) geschehen, welche darin besteht, dass man durch Tastversuche eine Mischung von Weingeist und Wasser oder Glycerin und Wasser bereitet, in welcher ein Tropfen des Oeles gerade schwimmt und sodann das specifische Gewicht der Flüssigkeit mit dem Aräometer bestimmt.

Die als Zusätze zu fetten Oelen benutzten Mineralöle haben 0,850 bis 0,920, Harzöle 0,960—1,100, Theeröle über 1,010 specifisches Gewicht.

¹⁾ Morawski und Demski, Dingl. 258, 39 und 260, 512.

Demnach deutet eine Erniedrigung des specifischen Gewichtes der fetten Oele auf die Gegenwart von Mineralöl, eine Erhöhung auf Harzöl oder Theeröl, so dass bei grösseren Zusätzen schon die specifische Gewichtsbestimmung des ursprünglichen Oeles werthvolle Anhaltspunkte liefert.

Von weiteren Reactionen zur Unterscheidung der unverseifbaren Oele seien angeführt:

Beim Vermischen von 10—12 Tropfen Harzöl mit 1 Tropfen wasserfreiem Zinnchlorid oder Zinnbromid erhält man eine prachtvolle Purpurfärbung. Zur Darstellung des Zinnbromids schüttelt man Brom, um es zu entwässern, in einem kleinen Scheidetrichter mit englischer Schwefelsäure und lässt es tropfenweise auf Zinnspähne fliessen, welche in einer gut gekühlten Flasche liegen. Das Reagens kann auch in Schwefelkohlenstofflösung angewandt werden. (Chateau, Renard, Allen.)

Zur Erkennung von Harzöl in Mineralöl mischt man 1—2 ccm Oel mit 1 ccm Essigsäureanhydrid, schüttelt, lässt absitzen, pipettirt das Essigsäureanhydrid ab und vermischt mit etwas Schwefelsäure von 1,53 spec. Gewicht. Bei Gegenwart von Harzöl tritt eine rothviolette Färbung auf (Storch, Morawski).

Die Jodzahl der Harzöle liegt zwischen 43 und 48, die der Mineralöle selten höher als 14. (Valenta und Feigerle.)

Vermischt man 1 Theil des zu prüfenden Oeles mit dem gleichen Volumen Aceton, so löst sich Harzöl oder ein mit wenig Harzöl gemischtes Mineralöl vollständig, reines oder wenig Harzöl enthaltendes Mineralöl nur zum Theil auf. (Morawski und Demski.)

Harzöle zeigen im Mitscherlich'schen Polarisationsapparate bei 100 mm Rohrlänge eine Drehung von 30—40° (Valenta), von 50° (Demski und Morawski). Stark gefärbte Oele werden zuerst mit den kohligen Rückständen von der Blutlaugensalzfabrikation (vgl. Abschnitt „Blutlaugensalz“) behandelt, filtrirt und mit optisch inactiven Lösungsmitteln verdünnt. Mineralöle lenken den polarisirten Strahl nicht ab.

Theeröle unterscheiden sich von Mineralölen durch die lebhafte Reaction, welche sie mit Salpetersäure von 1,45 specifisches Gewicht geben. Zum mindesten tritt starke Temperaturerhöhung ein, während Mineralöle sich kaum erwärmen. Sollten die aus einem Oele isolirten unverseifbaren Bestandtheile nicht flüssig, sondern fest sein, so werden sie nach S. 471 untersucht.

Identificirung der flüssigen Fette.

Die flüssigen Fette werden in vier Gruppen getheilt:

1. Nichttrocknende Oele. Sie enthalten viel Olein, trocknen an der Luft nicht ein, absorbiren wenig Sauerstoff und geben Elaïdin.
2. Trocknende Oele. Sie bestehen ihrer Hauptmasse nach aus

Glyceriden der Leinölsäure oder ähnlicher Säuren. Sie trocknen, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, zu firnissartigen Massen ein und geben kein Elaïdin.

3. Thrane. Flüssige, von Seethieren stammende Fette, welche an der Luft nicht zu Firniss eintrocknen und kein Elaïdin geben.

4. Flüssige Wachse. Aus Seethieren stammende Oele, welche nur geringe Mengen von Glyceriden enthalten und der Hauptmasse nach aus Estern einatomiger Fettalkohole bestehen. Sie sind nur zum Theil verseifbar, trocknen nicht ein und geben kein Elaïdin.

In welche dieser 4 Gruppen ein Oel einzureihen ist, entscheidet man in folgender Weise:

Die flüssigen Wachse werden von allen anderen Oelen dadurch leicht unterschieden, dass sie nicht vollständig verseifbar sind. Der unverseifbare Theil, der an 40 Proc. beträgt, ist fest (Unterschiede von Gemischen aus fetten Oelen und Mineralölen) und besteht aus einatomigen Fettalkoholen (s. S. 472 ff.). Die Verseifungszahl ist in Folge dessen weit kleiner als die der gewöhnlichen Oele und Thrane. Das specifische Gewicht ist auffallend niedrig.

Die Thrane sind schon an ihrem Fischgeruch und -geschmack erkennbar. Sie geben beim Kochen mit Natronlauge rothe oder braunrothe Seifen, liefern intensive Färbungen bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure und werden durch einen Chlorstrom geschwärzt. Von den nichttrocknenden Oelen unterscheiden sie sich ferner durch ihre sehr hohe Jodzahl.

Zur Unterscheidung der trocknenden von den nichttrocknenden Oelen wird meist die Elaïdinprobe ausgeführt; denselben Zweck erreicht man durch Bestimmung der Jodzahl oder durch Beobachtung der Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Schwefelsäure, wobei man zugleich Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Grades der Trockenfähigkeit gewinnt.

Elaïdinprobe. 10 g Oel, 5 g Salpetersäure von 40—42° Bé. und 1 g Quecksilber werden in ein Reagenrohr gebracht und das Quecksilber durch 3 Minuten andauerndes starkes Schütteln gelöst; dann lässt man stehen und schüttelt nach 20 Minuten wieder eine Minute lang¹⁾. Je mehr Triolein ein Oel enthält, desto vollständiger und rascher wird es fest, indem das Olein in das isomere Elaïdin übergeht. Olivenöl, Arachisöl und Schmalzöl geben die härtesten Elaïdinmassen, sie sind nach 1—1½ Stunden vollkommen fest.

*Verfahren von Maumené*²⁾. Trocknende Oele erhitzen sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure stärker als nichttrocknende. Das Verfahren ist von Fehling, Archbutt u. A. geprüft und empfohlen worden.

¹⁾ Mittheil. des Pariser städt. Laboratoriums.

²⁾ Maumené, C. r. 92, 721.

50 g Oel werden in ein ca. 200 ccm fassendes Becherglas gebracht, welches man mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Baumwolle oder Sägespähnen umgibt, die sich zweckmässig in einem zweiten grösseren Becherglase befinden. Man misst die Temperatur und lässt 10 ccm concentrirter Schwefelsäure aus einer Pipette unter Umrühren einfließen, rührt, bis die höchste Temperatur erreicht ist, und notirt den Thermometerstand. Die Schwefelsäure soll nicht unter 97 Proc. Schwefelsäurehydrat enthalten; man bestimmt ihren Gehalt durch Titriren. Zum Vergleiche wird die Temperaturerhöhung bestimmt, welche ein reines Oel von bekannter Abstammung giebt.

Dabei geben die wichtigsten Oele nach den Angaben verschiedener Analytiker folgende Temperaturerhöhungen:

Trocknende Oele und Thrane. Ueber 70° C.

Cottonöl raff. 74—77, Mohnöl 74 (Maumené), 86—88 (Allen), Hanföl 98, Walnussöl 101, Leinöl 104—124 (Bayers), 112—148 (Maumené), Dorschleberthran 102—116.

Nicht trocknende Oele. Unter 70° C.

Olivenöl 39—45, Mandelöl 53,5 (Maumené), 35 (Bayers), Rüböl 51 bis 60, Arachisöl 47—60, Sesamöl 65—68, Ricinusöl 46—47, nach Allen 65, Talgöl 41—44.

Jodadditionsvermögen. Aus der Tabelle auf S. 468 ist ersichtlich, dass die trocknenden Oele über 120 Proc., die nicht trocknenden unter 100 Proc. Jod aufnehmen. Die schwach trocknenden Oele absorbiren 100 bis 120 Proc. Jod.

Zur Unterscheidung der Glieder der einzelnen Gruppen von einander geben der Geschmack und der Geruch des erwärmten Oeles bei einiger Uebung werthvolle Fingerzeige. Zur weiteren Prüfung bestimmt man das specifische Gewicht, den Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, die Löslichkeit in Alkohol und in Eisessig, die Jodzahl und in manchen Fällen die Verseifungszahl. Im Gegensatze zu diesen „quantitativen Reactionen“ geben die meisten Farbenreactionen auf Oele sehr unzuverlässige Resultate, indem die dabei beobachteten Erscheinungen mit der Abstammung, der Gewinnungsart, dem Alter und der Art der Raffination sehr wechseln.

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren¹⁾. Die Literaturangaben über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der aus den flüssigen Fetten abgeschiedenen Fettsäuren differiren in Folge der Anwendung verschiedener Methoden nicht unerheblich von einander, doch stimmen alle Angaben darin überein, dass die Fettsäuren des Cottonöles sich durch einen

¹⁾ Bach, Chem. Z. 7, 356. — Bensemman, Rep. an. Ch. 4, 165. — v. Hübl, Dingl. 253, 281.

Specifisches Gewicht der flüssigen Fette bei 15° C.
(Wasser von 15° C. = 1).

Gruppe	Specifisches Gewicht der Gruppe	Charakter des Oeles	Name des Oeles	Specifisches Gewicht bei 15° C.		
				nach Allen	Pariser Laboratorium	
I.	0·875—0·884	Oele von Seethieren (flüssige Wachse)	Spermacetiöl Döglingthran	0·875—0·884 0·876—0·881	— —	
II.	0·912—0·920	A. Nicht-trocknende Pflanzenöle	Olivenöl	0·914—0·917	0·916	
			Mandelöl	0·914—0·920	0·917	
Pfirsichkernöl	0·919—0·923		—			
Aprikosenkernöl	0·919—0·920		—			
Erdnussöl	0·916—0·920		0·917			
		Rüböl	0·914—0·916	0·9152—0·9164		
		B. Oele von Landthieren	Klauenöle	0·914—0·916	0·9142—0·9187	
			Knochenöle	0·914—0·916	—	
			Specköl	0·915	—	
			Talgöl	0·916	0·9029	
III.	0·920—0·937	A. Trocknende und schwach trocknende Pflanzenöle	Cottonöl	0·922—0·930	0·9254—0·930	
			Sesamöl	0·921—0·924	0·9226	
Sonnenblumenöl	0·924—0·926		—			
Leindotteröl	0·925—0·926		0·9252			
Mohnöl	0·924—0·927		0·925			
Hanföl	0·925—0·931		—			
Nussöl	0·925—0·927		0·926			
Leinöl	0·930—0·937		0·9325			
			B. Oele von Seethieren (Thrane)	Walfischthran	0·920—0·931	0·925—0·927
				Meerschweinethran	0·920—0·930	—
			Robbenthran	0·924—0·929	—	
			Dorschleberthran	0·925—0·931	0·9254—0·928	
IV.	0·937—0·970	Pflanzenöle	Ricinusöl	0·950—0·970	—	
			Gekochtes Leinöl	0·939—0·950	—	
			Oxydirte Oele	0·942—0·971	—	

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Leinöl	17·0	13·3
Hanföl	19·0	15·0
Nussöl	20·0	16·0
Mohnöl	20·5	16·5
Rüllöl	20·0	15·7
Kürbiskernöl	28·0	24·5
Sesamöl	26·0	22·3
Cottonöl	37·7	30·5
Arachisöl	27·7	23·8
Rüböl	20·1	12·2
Aprikosenkernöl	4·5	0·0
Mandelöl	14·0	5·0
Ricinusöl	13·0	3·0
Olivenöl	26·0	21·2

ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt auszeichnen. Der Schmelzpunkt liegt nach Bach bei 38,0, der Erstarrungspunkt bei 35° C., nach Hübl bei 37,7 resp. 30,5, der Beginn des Schmelzens nach Bensemänn bei 39 bis 40, das Ende bei 42—43° C. Dem Cottonöl am nächsten steht das Sesamöl, dann folgen die nicht trocknenden Oele.

Nach Bensemänn:

	Anfang des Schmelzens	Ende
Sesamöl	25—26	29—30
Cottonöl	39—40	42—43
Baumöl	23—24	26—27
Rüböl	18—19	21—22
Erdnussöl	31—32	34—35

Demnach lässt sich Cottonöl von anderen ähnlichen Oelen an dem beträchtlich höher liegenden Schmelzpunkt seiner Fettsäuren unterscheiden.

Löslichkeit der Oele. Ricinusöl und Olivenkernöl unterscheiden sich von allen anderen Oelen durch ihre Löslichkeit in kaltem Alkohol. Ricinusöl ist in Petroleum unlöslich, die anderen Oele sind löslich.

Valenta¹⁾ theilt die Oele nach ihrer Löslichkeit in Eisessig in 3 Gruppen.

1. Vollkommen löslich bei gewöhnlicher Temperatur: Olivenkernöl und Ricinusöl.

2. Vollkommen oder fast vollkommen löslich bei Temperaturen von 23° bis zum Siedepunkte des Eisessigs: Olivenöl, Sesamöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüböl, Arachisöl, Aprikosenkernöl, Leberthran.

3. Unvollkommen bei der Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle).

Jodzahlen der flüssigen Fette.

Namen des Fettes	Minimum	Maximum	Mittel
Leinöl, frisches	170	181	175
Leinöl des Handels	148	181	170
Lallemantiaöl	—	—	162
Hanföl	142	158	150
Nussöl	143	152	146
Mohnöl	134	142	138
Sonnenblumenöl	122	133	128
Rüöl	—	—	131
Curcasöl	—	—	127
Kürbiskernöl	—	—	121
Maisöl	—	—	120

¹⁾ Ueber die Bestimmung der Jodzahl der trocknenden Oele s. Benedikt Z. chem. Ind. 1887, 214.

Namen des Fettes.	Minimum	Maximum	Mittel
Dorschleberthran	126	153	140
Sejthran	123	137	130
Robbenthran	127	128	127
Japanes. Leberthran	—	—	120
Baumwollsamensöl	102	111	108
Sesamöl	103	112	108
Hederichöl	—	—	105
Rüböl	99	105	101
Aprikosenkernöl	99	102	100
Delphinthran	—	—	99·5
Mandelöl	96	102	98
Erdnussöl	87·3	103	96
Senföl	—	—	96
Ricinusöl	83	85	84·5
Olivenöl	81	84·5	82·8
Olivenkernöl	—	—	81·8
Ungadiaöl	—	—	81·7
Meerschweinthran	—	—	76·8
Klaunenöl	—	—	70·3
Knochenöl	66	70	68
Meerschweinthran (flüss. Theil)	30·9	49·6	40·2
Delphinthran (flüss. Theil)	—	—	32·8

Verseifungszahlen der Oele. Die Verseifungszahlen von Rüböl, Hederichöl, und Ricinusöl liegen unter 180, die der anderen Oele im Mittel bei 193, so dass diese Zahl zur Erkennung der genannten Oele dienen kann.

Säurezahlen, Acetylzahlen und mittlere Moleculargewichte der Fettsäuren aus fetten Oelen nach Benedikt und Ulzer¹⁾.

Fettsäuren aus	Nicht acetyliert		Acetyliert		
	Säurezahl	Moleculargewicht	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198·8	282·2	193·3	196·7	3·4
Cottonöl	199·8	280·8	195·7	212·3	16·6
Crotonöl	201·0	279·1	195·7	204·2	8·5
Hanföl	199·4	281·3	196·8	204·3	7·5
Leinöl	201·3	278·7	196·6	205·1	8·5
Mandelöl	201·6	278·3	196·5	202·3	5·8
Mohnöl	200·6	279·7	194·1	207·2	13·1
Nussöl	204·8	273·9	198·0	205·6	7·6
Olivenöl	197·1	284·6	197·3	202·0	4·7
Pfirsichkernöl	202·5	277·0	196·0	202·4	6·4
Ricinusöl	177·4	316·2	142·8	296·2	153·4
Rüböl	182·5	307·4	178·5	184·8	6·3
Sesamöl	200·4	279·9	192·0	203·5	11·5

¹⁾ Dingl. 249, 271.

Die erste Columne dieser Tabelle enthält die Säurezahlen der nicht acetylierten Fettsäuren, aus welchen nach der Formel $M = 56 \cdot 100 : S$ die in der zweiten Columne stehenden mittleren Moleculargewichte berechnet sind. Die Säurezahlen des Rüböles und Ricinusöles sind auffallend niedrig. Es steht dies in voller Uebereinstimmung mit den von Valenta¹⁾ ermittelten Verseifungszahlen dieser Oele. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem hohen Moleculargewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, der Brassicasäure und Ricinusölsäure.

Die dritte, vierte und fünfte Columne enthalten die Säurezahlen, Verseifungs- und Acetylzahlen der acetylierten Fettsäuren. Die Betrachtung der Acetylzahlen lehrt, dass nur das Ricinusöl mit der Zahl 153,4 einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch andere Oele, insbesondere Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl, nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten.

Die Bestimmung der Acetylzahl giebt somit insbesondere bei der Untersuchung von Ricinusöl werthvolle Daten, indem sie ermöglicht, die Abwesenheit von Verfälschungen zu constatiren und die Quantität beigemischter Oele genau zu bestimmen, da schon ein Zusatz von nur fünf Procent eines anderen Oeles die Acetylzahl um 7,5 Einheiten erniedrigt.

Die Identificirung von Cottonöl kann durch Bestimmung der Acetylzahl leicht bewirkt werden.

Nachweis von Verfälschungen der Oele. Bei der Prüfung eines Oeles auf Verfälschungen hat man selbstverständlich nur auf Zusätze Rücksicht zu nehmen, welche niedriger im Preise stehen. Da die Preisverhältnisse wechselnde sind, muss man in zweifelhaften Fällen Informationen einziehen.

Der Nachweis der meisten Verfälschungen wird durch die Anwendung der zur Identificirung der Oele benutzten Methoden gelingen. Die genaueren Vorschriften zur Untersuchung eines jeden einzelnen Oeles müssen in Specialwerken nachgelesen werden, hier sei nur noch, des Beispiels halber, das sehr vielen Verfälschungen ausgesetzte Olivenöl eingehender besprochen.

Prüfung des Olivenöles auf Verfälschungen. Die gebräuchlichsten Verfälschungen des Olivenöles sind: Baumwollsamensöl (Cottonöl), Arachisöl (Erdnussöl), Sesamöl, Rüböl und Mohnöl.

Alle genannten Zusätze erhöhen die Jodzahl beträchtlich. Die Jodzahl des reinen Olivenöles wurde nie höher als zu 84,5 gefunden.

Ein Zusatz von Rüböl wird durch die Erniedrigung der Verseifungszahl erkannt.

Sesamöl, Cottonöl und Mohnöl erhöhen das specifische Gewicht. Zur Erkennung von Sesamöl in Olivenöl schreibt Baudouin folgende

¹⁾ Monatshefte f. Ch. VIII, 40.

sehr zuverlässige Probe vor. Man übergießt ein kleines Stückchen ($\frac{1}{2}$ —1 dg) Zucker mit Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und schüttelt mit dem doppelten Volumen Oel. Die kleinsten Mengen Sesamöl geben nach kurzer Zeit eine rothe Färbung, nach dem Absitzen ist die wässrige Schicht roth gefärbt. Manche Sorten unverfälschten Olivenöles geben nach längerem Stehen ebenfalls eine röthliche Färbung, die aber mit der durch Sesamöl hervorgerufenen nicht zu verwechseln ist. In allen Fällen thut man gut, den Vergleich mit reinem Olivenöl zu machen, dem man 5 Proc. Sesamöl zugesetzt hat.

Cottonöl giebt sich durch den erhöhten Schmelzpunkt der Fettsäuren und durch die kaffeebraune Färbung zu erkennen, welche beim Schütteln der Probe mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht eintritt.

Erdnussöl. Die aus der Probe abgeschiedenen Fettsäuren werden in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich bei Gegenwart von Erdnussöl die Arachinsäure in Krystallen von charakteristischem Perlmutterglanz aus.

V. Feste Fette und Wachsarten.

Feste Fette und Wachsarten enthalten meist geringe Mengen fester, aus dem Rohmaterial stammender Substanzen, wie Hautfragmente, Pflanzentheile, Schmutz, zuweilen sind sie auch mit anderen festen Körpern, wie Kreide, Thon, Stärke versetzt. Man fasst alle diese Beimengungen unter dem Namen „Nichtfette“ zusammen und bestimmt sie, indem man 10—20 g Fett in einem Kölbchen mit Chloroform (oder Aether, Schwefelkohlenstoff) extrahirt, sodann durch ein getrocknetes, gewogenes Filter giesst und den Rückstand so lange auswäscht, bis ein Tropfen des Filtrates keinen Fettfleck mehr hinterlässt. Dann trocknet man das Filter bei 100° und wägt. Bei Fetten, welchen keine absichtlichen Zusätze gemacht sind, beträgt der Gehalt an Nichtfetten selten über 2 Proc., meist weniger.

Der Rückstand wird nach den gewöhnlichen Methoden qualitativ weiter untersucht; hinterbleibt beim Einäschern eines Theiles desselben reichlich Asche, so sind anorganische Beimengungen vorhanden. Bleibt ein reichlicher organischer Rückstand, so prüft man denselben durch Befeuchten mit Jodtinctur auf Stärke (Blaufärbung).

Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, freier Fettsäure, Seife und unverseifbarer Substanz wird wie bei den flüssigen Fetten ausgeführt.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes durch Titration verwendet man 5—10 g Fett.

Der Gehalt an unverseifbarer Substanz bildet einen wichtigen Unterschied zwischen den Fetten und den Wachsarten. Während die

Fette als Triglyceride vollständig verseifbar sind, scheiden die aus Fettsäureestern der höheren Fettalkohole (Cetylalkohol, Cerylalkohol, Myricylalkohol) bestehenden Wachsarten diese Alkohole aus, wenn man die durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt.

Die aus festen Fetten oder Wachsarten gewonnene unverseifbare Substanz kann somit aus Kohlewasserstoffen (vornehmlich Paraffin) oder aus Fettalkoholen bestehen; auch ist auf das Vorkommen von Cholesterin Rücksicht zu nehmen, dessen Menge meist gering ist und nur beim Wollschweissfett bedeutender wird.

Um die Natur des unverseifbaren Antheils zu erkennen, kocht man denselben 1—2 Stunden mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid im Rückflusskühler. Es können dabei drei Fälle eintreten:

1. Es erfolgt vollständige Lösung, die sich auch beim Erkalten nicht trübt: Fettalkohole.

2. Die Substanz löst sich beim Kochen vollständig auf, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei: Cholesterin.

3. Die Substanz mischt sich nicht mit dem Essigsäureanhydrid, sondern schwimmt in der Hitze als ölige Schicht auf demselben und kann nach dem Erkalten abgehoben werden: Paraffin oder Ceresin.

Man kann den Kolbeninhalt sodann in Wasser eingiessen, die Ausscheidung durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vollständig von Essigsäure befreien und die Verseifungszahl des eventuell noch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Productes bestimmen.

Wie die folgende Uebersicht zeigt, liegen die Verseifungszahlen der in Betracht kommenden Essigsäureester genügend weit auseinander, um einen Schluss auf die Natur der unverseifbaren Substanz ziehen zu können:

Paraffin und Ceresin	0,
Cetylalkohol	197,5
Cerylalkohol	128,1
Myricylalkohol	112,2
Cholesterin	135,5.

Cholesterin lässt sich ferner an einigen charakteristischen Farbenreaktionen erkennen. Löst man z. B. eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz in Chloroform und lässt diese Flüssigkeit auf concentrirte Schwefelsäure fließen, so bildet sich an der Berührungsstelle eine rothe Zone, beim Schütteln wird die ganze Flüssigkeit roth.

Bestimmung des Harzgehaltes.

a) Qualitativ: Fichtenharz oder Colophonium findet sich nicht selten mit festen Fetten vermischt. Es ist nahezu vollständig verseifbar und bleibt in Folge dessen nach Abscheidung der Fettsäuren mit diesen ge-

mischt. Durch einen Harzzusatz werden die spec. Gewichte, die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette bedeutend erhöht, indem Colophonium im Mittel 1,100 spec. Gewicht hat und sein Schmelzpunkt über 100° liegt.

Fettsäurefreie Gemische von Fett und Harz geben nur das letztere an 70procentigen Weingeist beim Erwärmen zum grossen Theile ab. Verdünnt man mit Wasser, setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu und vereinigt den Niederschlag durch Erwärmen, so kann man denselben an seinem Ansehen, Geruch und Consistenz leicht als Harz erkennen.

Nach Morawski¹⁾ ist Storch's Reaction (S. 464) auch zum Nachweis von Harz geeignet. Die Fettsäuren werden in einer geringen Menge Essigsäureanhydrid gelöst, abgekühlt und mit Schwefelsäure von 1,53 spec. Gewicht vorsichtig versetzt. Es entstehen intensive roth- bis blau-violette, bald verschwindende Färbungen.

Quantitativ. Gladding²⁾ hat eine sehr brauchbare Methode zur Bestimmung des Harzes in dessen Mischungen mit Fettsäuren angegeben, welche in der von Hübl und Stadler³⁾ vorgeschlagenen zweckmässigen Modification in folgender Weise ausgeführt wird:

0,5—1 g des Harzfettsäuregemisches werden mit ca. 20 ccm Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit Lauge genau neutralisirt. Dann bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf ca. 200 ccm und setzt nun soviel Silberlösung hinzu, bis alles ausgefällt ist. Der Niederschlag wird, vor Sonnenlicht geschützt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und sodann im Soxhlet'schen Apparate mit Aether extrahirt. Hat man richtig gearbeitet, so läuft der Aether gelb, höchstens hellbraun ab, ist er dunkelbraun, so ist die Probe zu wiederholen. Der ätherische Auszug wird, wenn nöthig, filtrirt und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn sodann mittelst Scheidetrichters trennt. Man filtrirt von etwa suspendirtem Chlorsilber ab, wäscht den Scheidetrichter und das Filter mit Aether nach, bringt vorsichtig zur Trockne und wägt das bei 100° getrocknete Harz.

Die Resultate sind für die Zwecke der technischen Analyse genügend genau, doch wird der Harzgehalt etwas zu hoch gefunden, indem geringe Mengen ölsauren Silbers vom Aether gelöst werden. Gladding hat darauf Rücksicht genommen, indem er eine diesbezügliche Correctur anbringt, doch hat seine Methode andere grosse Mängel. Will man auf die Löslichkeit des ölsauren Silbers Rücksicht nehmen, so kann man auch die Vor-

1) Mitth. des technol. Gewerbe-Museums 1888.

2) Z. anal. Ch. 21, 585.

3) Benedikt, Analyse der Fette p. 125.

schrift von Grittner und Szilasi¹⁾ benutzen, welche der Hübl-Stadler'schen gegenüber nur den Nachtheil hat, dass die Extraction mit Aether nicht in sehr bequemer, jeden Verlust ausschliessender Weise im Soxhlet'schen Apparate, sondern im Kolben vorgenommen wird.

Grittner und Szilasi¹⁾ lösen die harzhaltigen Fettsäuren in 80procentigem Alkohol, neutralisiren mit Ammoniak und versetzen mit einer 10procentigen, alkoholischen Lösung von salpetersaurem Kalk, wodurch Palmitinsäure, Stearinsäure und ein Theil der Oelsäure gefällt werden. Das Filtrat wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich der Rest der Oelsäure und das Harz als Silbersalze ausscheiden, welche dann im Kolben mit Aether extrahirt werden. Die filtrirte Aetherlösung wird wie oben weiter behandelt, also mit verdünnter Salzsäure geschüttelt u. s. w. Von dem Gewichte des Harzes zieht man für je 10 ccm zur Extraction verwendeten Aethers 0,0016 g, entsprechend der in Lösung gegangenen Oelsäure ab.

Eigenschaften der festen Fette und Wachsarten.

Zur Unterscheidung der einzelnen Fette und Wachsarten, zu ihrer Identificirung und zur Untersuchung von Gemischen bieten schon die äusseren Eigenschaften, wie Farbe, Consistenz, Grad der Durchsichtigkeit, Geruch und Geschmack häufig sehr werthvolle Anhaltspunkte. In vielen Fällen erhält man Aufschluss durch die Bestimmung des spec. Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes des Fettes oder besser der daraus abgedehnten Fettsäuren, ferner durch die quantitativen chemischen Reactionen. Desshalb sollen die wichtigeren diesbezüglichen Zahlen hier Platz finden.

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren nach v. Hübl²⁾.

Fettsäuren aus	Schmelzpunkt	Erstarrpunkt
Oleomargarin	42·0° C.	39·8° C.
Palmöl	47·8	42·7
Lorbeeröl	27·0	22·0
Talg	45·0	43·0
Wollschweissfett	41·8	40·0
Cacaobutter	52·0	51·0
Muscatbutter	42·5	40·0
Butterfett	38·0	35·8
Cocosnussöl	24·6	20·8

¹⁾ Chem. Z. 10, 325.

²⁾ Chem. Z. 10, 325.

³⁾ Für die talgähnlichen Fette s. auch den Abschnitt über Stearinkerzen.

Tabelle über die spec. Gewichte der festen Fette.

Namen des Fettes	Spec. Gew. bei 15° C.		Spec. Gew. bei 98—99° C. Was- ser von 15·5° C. = 1000. Nach Allen
	Nach Hager ¹⁾	Nach Dietrich ²⁾	
Butterfett	0·938—0·940	—	867·7
Oleomargarin	0·924—0·930	—	859·2
Schweinefett	0·931—0·932	—	860·8
Rindstalg	0·925—0·929	0·952—0·953	862·6
Hammeltalg	0·937—0·940	0·961	—
Japanwachs	0·977—0·978	0·975	875·5
Cacaoöl	0·950—0·952	0·980—0·981	857·7
Palmöl	—	—	858·6
Palmkernöl	—	—	873·1
Bienenwachs, gelbes	0·959—0·962	0·963—0·964	822·1
„ weisses	0·919—0·925	0·973	—
Carnaubawachs	—	—	842·2
Walrath	—	0·960	808·6
Ceresin, weiss	0·905—0·908	0·918	—
„ halbweiss	0·923—0·924	0·920	—
„ gelb	0·925—0·928	0·922	—
Colophonium	1·100	1·104—1·108	—
Stearin	0·964	—	830·5
Olein	—	—	848·4

Schmelz- und Erstarrungspunkte der festen Fette nach Allen.

	Schmelz-P.	Erstarr.-P.
	in ° C.	in ° C.
Palmöl	25—36	20—36
Cacaobutter	30—34	20·5
Muscatbutter	45	41—42
Sheabutter	28	23—35
Mahwabutter	45	—
Stillingialtg	—	30—32
Baumwollenstearin	32	—
Cocosöl	20—28	16—18
Palmkernöl	30	24—26
Japanwachs	50—53	42—52
Myricawachs	40—44	39—43
Rindertalg	36—49	33—43
Schweinefett	28—45	27—44
Butterfett	29—35	20—30
Oleomargarin	34—40	18—38
Presstalg	54—58	—
Walrath	43—49	43—48
Bienenwachs	62—64	60—62
Chinesisches Wachs	81—83	80—81
Carnaubawachs	83—85	81—82

1) Wagner's Jahr.-Ber. 1879, 1160.

2) Ibid. 1882, 1028.

Verhalten der festen Fette bei den quantitativen chemischen Reactionen.

Die Hehner'schen Zahlen liegen bei den meisten festen Fetten bei 95—96, die Reichert'schen unter 0,5, die Verseifungszahl bei ca. 196. Abweichungen, welche für die Erkennung und Beurtheilung einzelner Fette dienen können, kommen vor:

1. Bei der Hehner'schen Zahl: Butterfett (im Mittel 87,5), Wachsorten (über 100).
2. Bei der Reichert'schen Zahl: Butter (14), Cocosfett (3,7).
3. Bei der Verseifungszahl: Butterfett (Mittel 227), Cocosöl (Mittel 255), Palmkernöl (257,6), sämtliche Wachsorten, z. B. Bienenwachs (97—107), Carnaubawachs (79), Walrath (108,1).

Jodzahlen der festen Fette.

Namen des Fettes	Jodzahl		
	Minimum	Maximum	Mittel
Baumwollenstearin	—	—	89·6
Gänsefett	—	—	71·5
Schweinefett	56	63	59
Macassaröl	—	—	53
Knochenfett des Handels	46·3	55·5	52
Palmöl	50·3	53·9	51
Oleomargarin	47·5	55·3	50
Savarrifett	—	—	49·5
Lorbeeröl	—	—	49
Rindertalg	40	44	42
Hammeltalg	32·7	46·2	42
Wollschweissfett	—	—	36
Cacaobutter	34	37·7	36
Muscatbutter	—	—	31
Butterfett	19·5	38·6	30
Palmkernöl	10·3	17·5	14
Ucuhubafett	—	—	9·5
Cocosnussöl	7·9	9·4	9
Japanwachs	—	—	4·2

Beispiel. In welcher Weise die quantitativen Reactionen zur Analyse von Oelgemischen verwendet werden können, mag an folgendem Beispiel gezeigt werden.

Unter der Bezeichnung Tournanteöl kam eine Imitation des echten Tournanteöles in den Handel, welches aus reinem Olivenöl mit durchschnittlich 26 Proc. freier Fettsäure besteht.

Die Probe hatte 0,933 spec. Gewicht bei 17,5°

Säurezahl	54,9	Verseifungszahl	186,4
Jodzahl	91,0	Acetylzahl	54,9

Acetylsäurezahl 172,0.

Bei der qualitativen Prüfung ergab sich die Anwesenheit von Cottonöl (Bräunung beim Schütteln mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht) und die Abwesenheit von Rüböl, Sesamöl, Erdnussöl. Die Probe war vollständig verseifbar, enthielt somit kein Mineralöl.

Die hohe Acetylzahl und das bedeutend erhöhte spec. Gewicht deuten auf die Gegenwart von Ricinusöl.

Fettsäuren aus reinem Ricinusöl haben die Acetylzahl 153,4, die beobachtete Acetylzahl ist 54,9, folglich enthält das Fett unter Vernachlässigung der kleinen Acetylzahlen der Beimengungen 5490 : 153,4, d. i. ungefähr 35 Proc. Ricinusöl.

Die Gegenwart von Ricinusöl wird ferner durch die herabgedrückte Verseifungszahl bestätigt.

Die hohe Säurezahl kann nur von zugemischter, technischer Oelsäure herrühren. Dieselbe hat durchschnittlich die Säurezahl 200, folglich sind $5490 : 200 = 27,5$ Proc. freie Oelsäure vorhanden.

Die Jodzahlen des Ricinusöles (84,5), der technischen Oelsäure (84) und des eventuell auch noch vorhandenen Olivenöles (82,5) liegen so nahe aneinander, dass sie im Durchschnitt zu 84 angenommen werden können. Die Jodzahl des Cottonöles ist durchschnittlich 108. Aus der Jodzahl des Gemisches ergibt sich demnach der Cottonölgehalt (x) nach der Gleichung:

$$\frac{108}{100}x + (100 - x)\frac{84}{100} = 91$$

somit $x = 29$ Proc. Cottonöl.

Addirt man die gefundenen Procentgehalte an Oelsäure, Cottonöl und Ricinusöl zusammen, so fehlen noch 8,5 Proc. auf 100. Da nun das Oel den Geruch des echten Tournanteöles zeigt, so besteht dieser Rest wahrscheinlich aus dem Neutralfett von Tournanteöl, da dessen freie Fettsäure schon in der Oelsäure mitgerechnet ist. Auf 8,5 Proc. neutrales Olivenöl kommen aber im echten Tournanteöl, welches 26 Proc. freie Fettsäuren enthält, 2,1 Proc. freie Fettsäuren, welche dem Tournanteöl zuzurechnen, von dem gefundenen Oelsäuregehalt abzuziehen sind.

Die Analyse ergab demnach:

Ricinusöl	36	Proc.
Cottonöl	29	-
Tournanteöl	10,6	-
Technische Oelsäure	24,4	-
	<u>100,0</u>	

Oder abgerundet:

Ricinusöl	35	Proc.
Cottonöl	30	-
Tournanteöl	10	-
Oelsäure	25	-

Türkischrothöl.

Von

Prof. Dr. R. Benedikt.

Die Türkischrothöle des Handels sind mehr oder weniger dickflüssig, sie sind durchsichtig, in dünneren Schichten gelb, in dickeren braun gefärbt.

Vorprüfung. Die Probe soll mit Wasser eine vollständige Emulsion liefern, die erst nach längerem Stehen Oeltropfen ausscheiden darf. Gute Oele lösen sich in Ammoniak klar auf und geben bei nachherigem Zusatz von Wasser keine Trübung. Die Vorprüfung wird durch das Probe-färben ergänzt, welches aber nur in sehr geübten Händen verlässliche Resultate giebt.

Gesamttfett. Circa 4 g der Probe werden in einer dünnwandigen, halbkugelförmigen Glasschale von ca. 125 ccm Inhalt, welche man vorher sammt einem kleinen Glasstabe gewogen hat, mit allmählich zugesetzten 20 ccm Wasser angerührt. Ist die Flüssigkeit trübe, so lässt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zufließen, worauf sich alles löst. Unterlässt man diesen Zusatz von Ammoniak, so erhält man häufig zu hohe Resultate. Nun vermischt man mit 15 ccm mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure, fügt 6—8 g Stearinsäure hinzu und erhitzt so lange zum schwachen Sieden, bis sich das Fett klar abgeschieden hat, lässt erkalten, hebt den erstarrten Kuchen mit dem Glasstabe ab und stellt ihn auf Fließpapier.

Die Lauge wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die in der Schale verbliebenen Fettpartikelchen zu 1—2 Tropfen gesammelt haben. Man nimmt die Schale vom Wasserbade weg und kann nun die Fetttropfen durch Neigen der Schale leicht an die Glaswand bringen, wo sie sofort erstarren und anhaften. Man giesst die Lauge ab, spült mit Wasser aus, bringt den Kuchen in die Schale zurück und erhitzt ihn so lange über einer ganz kleinen Flamme, welche den Boden der Schale nicht berührt, bis beim Umrühren mit dem Glasstabe, welches

man keinen Augenblick unterbricht, kein knatterndes Geräusch mehr auftritt und eben weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Man lässt erkalten, wägt und bringt das Gewicht von Schale, Glasstab und Stearinsäure in Abzug.

Neutralfett. Circa 30 g der Probe werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und 2 Mal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt. Man befreit den Aether durch Schütteln mit Wasser von ganz geringen Mengen in ihn übergegangener Seifen, destillirt ihn ab, bringt den Rückstand in ein gewogenes Becherglas, trocknet zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade und wägt.

Lösliche Fettsäuren (Fettschwefelsäuren). Der Werth eines Türkischrothöles hängt ausser vom Gesamtfettgehalt wesentlich vom Gehalt an Ricinolschwefelsäure, dem sauren Schwefelsäureester der Ricinusölsäure, $C_{18}H_{33}O_2 \cdot OSO_3H$ ab. Zur Bestimmung dieser und ähnlicher in Wasser löslichen Fettschwefelsäuren verfährt man wie folgt:

5–10 g der Probe werden in einem Druckfläschchen in 25 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt und im Oelbade eine Stunde auf $130-150^{\circ}$ erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser, entleert in ein Becherglas und filtrirt die Fettschicht ab. Dies gelingt am leichtesten, wenn man vorher eine nicht gewogene Menge Stearinsäure hinzugesetzt, aufgeköcht und wieder erkalten gelassen hat. Im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Fälln mit Chlorbarium bestimmt, davon die in Form von Sulfat vorhandene (s. unten) Schwefelsäure abgezogen und der Rest durch Multiplication mit dem Factor 4,725 auf Fettschwefelsäure umgerechnet.

Schwefelsäure. Zur Bestimmung der in Form von schwefelsaurem Ammon oder Natron vorhandenen Schwefelsäure wird das in Aether gelöste Oel einige Male mit wenigen ccm gesättigter, schwefelsäurefreier Kochsalzlösung ausgeschüttelt, die Auszüge vereinigt, verdünnt, filtrirt und mit Chlorbarium gefällt. Auch kann man den Gesamtschwefelgehalt des Oeles durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter nach Liebig bestimmen und dann den Gehalt an Fettschwefelsäuren oder an Sulfaten aus der Differenz finden.

Ammoniak und Natron. 7–10 g Oel werden in etwas Aether gelöst und vier Mal mit je 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge werden zur Bestimmung des Natrons auf dem Wasserbade eingedampft, durch stärkeres Erhitzen (auf dem Sandbade) von überschüssiger Schwefelsäure befreit und der Rückstand endlich durch Glühen unter Zusatz von kohlen-saurem Natron in schwefelsaures Natron übergeführt und gewogen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks extrahirt man das Oel in gleicher Weise mit verdünnter Schwefelsäure, destillirt mit überschüssigem Aetz-

kali und fängt das Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Salzsäure auf, deren Ueberschuss man nach Beendigung der Operation zurücktitirt.

Abstammung des Oeles. Zur Entscheidung der Frage, ob das Product aus reinem Ricinusöl erzeugt ist oder nicht, stellt man sich nach der oben gegebenen Vorschrift, jedoch unter Hinweglassung der Stearinsäure, einige Gramme des Gesamtfettes dar und bestimmt dessen Jodzahl und Acetylzahl. Wird die Acetylzahl bei 140 oder höher, die Jodzahl nicht viel niedriger als 70 gefunden, so liegt reines Ricinus-Türkischrothöl vor; ist eine der beiden Zahlen oder beide viel kleiner, so ist das Türkischroth aus einer Mischung von Ricinusöl mit anderen Oelen oder auch aus Olivenöl, Cottonöl, Oelsäure u. dgl. allein erstellt.

Seife.

Von

Prof. Dr. Rudolf Benedikt.

Der wesentliche Bestandtheil der Seifen ist neutrales fettsaures Kali oder Natron im hydratisirten Zustande. Die Kaliseifen sind weich (Schmierseifen), die Natronseifen hart.

Die Natronseifen sind entweder Kernseifen, geschliffene oder gefüllte Seifen. Die Kernseife wird durch Kochen des Fettes mit Natron- oder Kalilauge und Aussalzen mit Kochsalz (welches sich dabei mit den Kaliseifen zum grössten Theil in Natronseifen und Chlorkalium umsetzt) dargestellt, und die in krümeligen Massen ausgeschiedene Seife durch passende Operationen vereinigt und gereinigt. Sie ist die reinste Seife und besitzt den geringsten Wassergehalt. Die geschliffene Seife wird durch Kochen der Kernseife mit Wasser oder schwacher Natronlauge bereitet, wobei die Seife Wasser aufnimmt. Die gefüllte Seife wird meist aus Cocosnussöl mit oder ohne Zusatz von anderen Fetten hergestellt. Bei ihrer Bereitung unterbleibt das Aussalzen, daher bleibt die ganze Glycerinmenge, ferner die Salze, welche dem Aetznatron beigemischt sind, die sonstigen Verunreinigungen und die ganze in der Natronlauge enthaltene Wassermenge in der Seife.

Auch die Kaliseifen dürfen nicht ausgesalzen werden, da sie sich dabei in Natronseifen umsetzen würden. Sie enthalten daher neben fettsaurem Kali noch Glycerin, überschüssiges Kalihydrat oder Fett, Salze oder Verunreinigungen.

Die Eigenschaften der Seifen variiren, je nachdem die eine oder die andere Fettsäure, Kali oder Natron vorwiegt, und die Praxis muss entscheiden, welche Seife für einen speciellen Zweck die besten Resultate giebt. Für viele Verwendungen in der Industrie werden mit fremden Beimengungen versetzte Seifen den reinen Seifen vorgezogen, so setzt man Wasserglas, Soda, Borax oder Thonerdenatron zur Erhöhung der Alkalität zu. Sehr verbreitet sind ferner die Harzseifen, welche durch

gleichzeitiges Verseifen von Fett und Fichtenharz oder Colophonium hergestellt werden.

Ausser diesen wirksamen Bestandtheilen enthalten die Seifen häufig noch andere Substanzen, die entweder nur zur Gewichtsvermehrung dienen, somit als Verfälschungen zu betrachten sind (Kreide, Schwerspath, Thon, Stärke etc.), oder dazu bestimmt sind, dem Product ein gefälliges Aussehen zu geben oder dasselbe zu parfümiren. Hierher sind Farbstoffe unorganischer und organischer Natur, ätherische Oele, Nitrobenzol und jene Zusätze zu rechnen, welche die Seife transparent machen, wie Zucker und Glycerin.

Will man ein Urtheil über den Werth einer Seife gewinnen, so bestimmt man vor Allem ihren Gehalt an Wasser, Alkali und Fettsäuren. Die Untersuchung gestaltet sich sehr einfach, wenn der Seife keine fremden Substanzen absichtlich zugesetzt sind. Dann kann das nach der unten angegebenen Vorschrift bestimmte „Gesammtfett“ direct als „Fettsäuren“ in Rechnung gezogen werden, auch wird man sich dann mit der Ermittlung des Gesamt-Alkaligehaltes zufrieden geben.

I. Wasserbestimmung.

Für diese und alle folgenden Bestimmungen entnimmt man die Probe nicht der Oberfläche des Stückes, sondern schneidet sie in Form einer Scheibe oder eines Cylinders (z. B. mit Hülfe eines Korkbohrers) aus der Mitte heraus.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Seifen schmelzen, wenn man sie direct in einen auf 100° geheizten Raum bringt, und sich sodann mit einem dünnen Häutchen überziehen, welches kein Wasser mehr hindurchlässt. Man erhält gute Resultate nach einer der drei folgenden Methoden.

1. Man trocknet 8—10 g der feinstgeschabten Seife, um das Zusammenschmelzen zu verhüten, erst bei 60—70°, dann bei 100—105° bis zum constanten Gewicht. Die Operation kann zweckmässig auf einem grossen Uhrglase vorgenommen werden, welches man zur Wägung mit einem zweiten, luftdicht aufgeschliffenen bedeckt (Löwe¹).

2. Man wägt ein Becherglas von ca. 100 ccm Inhalt, dessen Boden bis zu einer Höhe von ca. 1,3 cm mit ausgeglühtem Quarzsand bedeckt ist, sammt einem Glasstabe, wägt sodann ca. 5 g Seife ein, giesst 25 ccm Alkohol hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade und zuletzt im Trockenkasten bei 110° bis zur Gewichtsconstanz (Gadding²).

¹) Wagner's Jahr.-Ber. 1879, 512.

²) Chem. Z. 7, 568.

3. Am raschesten und für technische Zwecke hinreichend genau kommt man in folgender Weise zum Ziele: 5—10 g der fein zertheilten Probe werden in einen weiten Porzellantiegel gebracht und dieser in einem Sandbade mit einer kleinen Flamme erhitzt, wobei man beständig umrührt und die grösseren Klumpen mit einem Glasstabe zertheilt, dessen Ende mit der Feile gekerbt und rauh gemacht ist. Die Operation dauert meist 20—30 Minuten, sie ist zu Ende, wenn sich nach Entfernung der Flamme eine über den Tiegel gehaltene Glasplatte nicht mehr beschlägt. Ein Anbrennen der Seife, welches sich sogleich durch den dabei auftretenden charakteristischen Geruch zu erkennen geben würde, ist sorgfältig zu vermeiden.

Der Wassergehalt von Seifen, die freies Aetznatron, Alkohol, grössere Mengen Glycerin etc. enthalten, kann nicht durch die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen ermittelt werden, er ergibt sich nach Bestimmung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz.

II. Bestimmung des Alkaligehaltes.

1. **Gesamtalkaligehalt.** Unter dem Gesamtalkaligehalt einer Seife versteht man jene in Gewichtsprocenten ausgedrückte Alkalimenge, welche in Form alkalisch-reagirender, durch verdünnte Salzsäure leicht zersetzbarer Salze oder im freien Zustande vorhanden ist. In normalen Seifen ist das ganze Alkali an Fettsäuren gebunden, doch kommen zahlreiche Producte in den Handel, welche Soda, Borax, Wasserglas oder geringe Mengen freies Alkali enthalten. Durch solche Zusätze kann eine in vielen Fällen erwünschte Verschärfung oder Modificirung der Wirkung der Seife erzielt werden.

Zur Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes löst man 10—30 g der zerschnittenen Seife in heissem Wasser und fügt einige Tropfen MethylorangeLösung und eine gemessene Menge Normalschwefelsäure hinzu, und zwar um einige Cubikcentimeter mehr, als zur vollständigen Zersetzung der Seife nöthig wäre. Man kocht, bis sich die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht an der Oberfläche angesammelt haben, lässt erkalten und filtrirt.

Das ganze Filtrat oder ein aliquoter Theil desselben wird mit Natronlauge zurücktitrirt. Die Differenz zwischen der angewandten und der durch diese Titration gefundenen Schwefelsäuremenge entspricht dem Gesamtalkaligehalt.

Aus dem Ergebniss der Titrirung wird bei technischen Analysen der procentige Alkaligehalt der Seife unter der Voraussetzung berechnet, dass harte Seifen nur Natron, weiche nur Kali enthalten. Will man den

Gehalt der Probe an jeder einzelnen Base erfahren, so löst man eine geringere Menge der Seife in Wasser auf, filtrirt wenn nöthig, zersetzt die Lösung mit Salzsäure, hebt die Fettsäuren ab, filtrirt und dampft die wässrige Lösung zur Trockene ein.

Der Rückstand wird zur Zerstörung geringer Mengen organischer Substanz gelinde geglüht und das erhaltene Gemenge von Kalium- und Natriumchlorid gewogen. Hinterbleibt beim Glühen schwer verbrennliche Kohle, so extrahirt man den Rückstand mehrmals mit siedendem Wasser und dampft die filtrirten Auszüge in einer gewogenen Schale ein. Sodann löst man in wenig Wasser und führt das Chlorkalium in gewohnter Weise in Kaliumplatinchlorid über.

2. Freies und an Fettsäuren gebundenes Alkali. Circa 30 g der Seife werden in säurefreiem Alkohol (wenn nöthig, durch Destillation über Kalihydrat gereinigt) gelöst und abfiltrirt. Soda, Borax und Wasserglas bleiben im Rückstande, die Lösung enthält nur freies und an Fettsäuren gebundenes Alkali. Tritt bei nunmehrigem Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung Röthung ein, so ist freies Alkali vorhanden, dessen Menge durch Titration mit Salzsäure bestimmt wird.

Die neutralisirte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und zur Bestimmung des an Fettsäuren gebundenen Alkalis nach Zusatz von Methylorange mit Salzsäure bis zur Rothfärbung titirt.

Sollte sich die alkoholische Lösung bei Zusatz von Phenolphtalein nicht röthen, so kann, wenn die Seife aus Oelsäure bereitet war, freie Fettsäure vorhanden sein, deren Menge durch Titration mit Natronlauge bestimmt werden kann.

3. Kohlensaures, kieselsaures, borsaures Alkali. Der beim Auflösen in Alkohol verbleibende Rückstand wird mit siedendem Wasser ausgezogen. Man filtrirt ab und bestimmt entweder im ganzen Filtrate oder in einem aliquoten Theil desselben den Alkaligehalt durch Titration mit Methylorange als Indicator.

Aus der Flüssigkeit kann dann weiter nach dem Ansäuern mit Salzsäure etwa vorhandene, aus Wasserglas stammende Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden und in gewöhnlicher Weise in wägbare Form gebracht werden. Das nach Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Filtrat kann man zur Prüfung auf Borsäure verwenden, indem man einen damit befeuchteten Streifen Curcumapapier in mässiger Wärme trocknet.

Enthält der in Alkohol unlösliche Rückstand der Seife neben Soda noch Borax oder Wasserglas, so kann man zur Ermittlung der Sodamenge mit einem aliquoten Theil des Rückstandes eine directe Kohlensäurebestimmung ausführen.

III. Bestimmung der Fettsäuren und anderer fettähnlicher Bestandtheile.

Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes wird am raschesten und für die Zwecke der Praxis mit genügender Genauigkeit in der Weise ausgeführt, dass man eine je nach der Empfindlichkeit der zur Verfügung stehenden Wage grössere oder kleinere Seifenmenge (5—50 g) in einer mit einem kleinen Glasstabe gewogenen halbkugelförmigen Glas- oder Porzellanschale in wenig Wasser löst und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, bis die Fettsäuren in vollkommen klarer Schicht, in welcher sich keine weissen Pünktchen mehr zeigen, obenauf schwimmen. Dann lässt man erkalten, wobei die Fettsäuren meist erstarren. Bleiben sie flüssig, so setzt man eine der in Arbeit genommenen Seifenmenge mindestens gleich grosse, gewogene Menge Paraffin, Stearinsäure oder Wachs hinzu und bringt die Flüssigkeit nochmals unter schwachen Sieden. Der erstarrte Kuchen wird an zwei einander entgegengesetzten Punkten seiner Peripherie mit dem Glasstabe durchstochen und die wässrige Flüssigkeit abgossen. Man schmilzt die Fettsäuren noch zweimal mit reinem Wasser um, erhitzt nach dem Abgiessen des letzten Waschwassers unter beständigem Rühren so lange, bis das durch den entweichenden Wasserdampf verursachte knisternde Geräusch aufgehört hat und sich eben Dämpfe der Fettsäuren zu entwickeln beginnen, lässt erkalten und wägt (L. Mayer).

Andere ziehen es vor, den erstarrten Fettsäurekuchen abzuheben, mit Fliesspapier abzutrocknen und sodann zu wägen, oder die Fettsäuren durch Ausschütteln mit Aether zu sammeln.

In das Resultat der Analyse von Salzen oder Salzmischungen werden bekanntlich nicht die Gehalte an Säuren, sondern an deren Anhydriden eingestellt, z. B. N_2O_5 und nicht $HN O_3$; in gleicher Weise muss auch die direct ermittelte Fettsäuremenge auf Anhydride umgerechnet werden. Für ganz genaue Bestimmungen müsste man zu diesem Zwecke das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren kennen, welches man nach S. 455 ermitteln kann. Sei dasselbe gleich M , die gefundene Fettsäuremenge in Procenten a , so ergibt sich der in die Analyse einzustellende Gehalt (F) an „Fettsäuren“ (richtiger Fettsäureanhydriden) aus der Proportion:

$$F : a = M - 9 : M.$$

Man begeht jedoch selten einen einigermaßen merklichen Fehler, wenn man annimmt, dass 100 Theile der Fettsäuren 96,75 Theile Anhydride geben.

Die in eben beschriebener Weise aus den Seifen durch Zerlegung ihrer Lösungen abgeschiedene Fettsubstanz ist nur dann als „Fettsäuren“

in Rechnung zu ziehen, wenn die Seife frei von Neutralfett, Harz und unverseifbaren Substanzen ist, im entgegengesetzten Falle ist sie als „Gesamtfett“ zu bezeichnen. Um den Fettsäuregehalt zu bestimmen, muss man den Gehalt an der Beimengung ermitteln und von der Menge des Gesamtfettes abziehen.

Die Untersuchung des Gesamtfettes auf seinen Gehalt an Neutralfett, Harz u. s. w. geschieht nach den S. 459 ff. und 471 ff. angegebenen Methoden zur Untersuchung der Fette.

Demnach wird man einen Gehalt an Neutralfett, wenn, wie dies bei gewöhnlichen Seifen der Fall ist, keine unverseifbaren Substanzen vorhanden sind, durch Ausschütteln der Seifenlösung mit Aether oder Petroleumäther ermitteln.

Auf diese Weise wird die unverseifbare Substanz in wägbare Form übergeführt und dann noch auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen und Cholesterin¹⁾ untersucht.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Neutralfett und unverseifbaren Bestandtheilen kann man die Menge des Neutralfettes durch Bestimmung der Verseifungszahl der durch Ausschütteln mit Aether extrahirten Masse ermitteln.

Die Bestimmung des Harzgehaltes des von unverseiften Bestandtheilen getrennten Säuregemenges wird nach S. 473 ausgeführt.

Will man über die Natur des Fettes Aufschluss erlangen, aus dem die Seife bereitet wurde, so scheidet man die Fettsäuren aus einer grösseren Menge der Probe ab, verseift sie zur Zerlegung etwa vorhandenen Neutralfettes am besten noch einmal mit alkoholischer Kalilauge und prüft die neuerdings abgeschiedenen, getrockneten und filtrirten Fettsäuren auf ihren Erstarrungspunkt. Auch die Jodzahl, Verseifungszahl, Acetylzahl der Fettsäuren geben häufig werthvolle Anhaltspunkte.

IV. Bestimmung von nicht fett- oder seifenähnlichen Beimengungen.

Glycerin, Zucker. Zur Bestimmung des Glyceringehaltes nicht transparenter Seifen (Cocoseifen, Schmierseifen) löst man ca. 5 g der Probe in Wasser, scheidet die Fettsäuren ab, neutralisirt das saure Filtrat mit Aetzkali und oxydirt sodann mit Permanganat. (Siehe Abschn. „Kerzen“ in Bd. I.)

Von transparenten „Glycerinseifen“ nimmt man nur ca. 1 g. Doch kann die Bestimmung des Glyceringehaltes in solchen Seifen nur dann

¹⁾ Fettalkohole finden sich in den Seifen, wenn Bienenwachs, Carnaubawachs, Spermacet etc. bei der Bereitung zugesetzt wurden. Cholesterin bildet einen Bestandtheil der aus Wollfett hergestellten Seifen.

nach der Permanganatmethode vorgenommen werden, wenn kein Zucker vorhanden ist, welcher nicht selten zur Erzeugung transparenter Seifen benutzt wird.

Der Nachweis und auch die quantitativen Bestimmungen des Zuckers in der von den Fettsäuren getrennten, mit Alkali genau neutralisirten Flüssigkeit geschieht durch Polarisation oder mit Fehling'scher Lösung. Die gleichzeitige Anwesenheit von Glycerin stört die Bestimmung nach keiner dieser beiden Methoden.

Gewöhnlich begnügt man sich mit dem qualitativen Nachweis von Zucker in transparenten Seifen und verzichtet dann auch auf die Glycerinbestimmung. Will man beide Bestandtheile quantitativ bestimmen, so verfährt man nach einer der in der Weinanalyse gebräuchlichen Methoden zur Trennung und Bestimmung dieser beiden Substanzen.

Stärke und **Dextrin** bleiben zurück, wenn man die Seife mit Alkohol extrahirt. Bei Gegenwart von Dextrin löst man zweckmässig zuerst in wenig Wasser und fällt dann mit Alkohol aus. Zur quantitativen Bestimmung von Dextrin nimmt man die Operation in einem mit Glasstab gewogenen Becherglase vor, rührt nach dem Alkoholzusatze so lange um, bis sich das Dextrin als klebrige Masse an die Wände des Gefässes und an den Glasstab angesetzt hat, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht einige Male mit Alkohol, trocknet bei 100° und wägt.

Stärke wird in dem in Alkohol unlöslichen Rückstande an der Blaufärbung erkannt, die beim Befeuchten mit Jodlösung eintritt. Oder man betrachtet den Rückstand mit dem Mikroskope.

Zur quantitativen Bestimmung der Stärke oder anderer in Alkohol unlöslicher organischer Substanzen wäscht man den Rückstand mit Alkohol, trocknet ihn bei 100° und wägt. Sodann bestimmt man die Aschenmenge und zieht sie von dem erst ermittelten Gewichte ab.

Anorganische, in Wasser unlösliche Bestandtheile werden den Seifen entweder als Farbstoffe, als Verfälschungen oder zu anderen Zwecken (z. B. Sandseife) beigesetzt. Sie werden in dem in Wasser unlöslichen Rückstand nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen und quantitativen Analyse entdeckt und gewichtsanalytisch bestimmt.

Cellulosefabrikation.

Von

Dr. A. Frank, Charlottenburg.

Die Zellstofffabrikation bezweckt die Reindarstellung technisch verwertbarer Zellfasern aus solchen vegetabilischen Stoffen, in welchen die Zellen mit anderen, für den Lebensprocess und Aufbau der Pflanzen wichtigen Körpern so durchsetzt sind, dass eine Abscheidung der letzteren durch einfache chemische oder mechanische Mittel, wie durch Lösen, Rötten, Hecheln oder Brechen nicht zu erzielen ist. Die der reinen Cellulose auf- und anlagernden Substanzen, welche man generell als Incrusten bezeichnet, müssen daher durch Einwirkung kräftiger chemischer Agentien unter gleichzeitiger Anwendung hoher Temperatur und hohen Druckes zunächst in lösliche Form gebracht und so von der widerstandsfähigeren reinen Zellfaser getrennt werden.

Als vegetabilisches Rohmaterial dienen hauptsächlich Hölzer, welche viele Zellen von langgestreckter Form enthalten, also in erster Reihe Nadelhölzer, daneben auch das Holz der Pappel, Aspe, sowie das des amerikanischen Tulpenbaumes. — Zur Aufschliessung des Holzes werden — abweichend von den in agriculturchemischen Laboratorien zur quantitativen Bestimmung der Cellulose üblichen Methoden — nur solche Verfahren angewandt, welche mit geringstem Arbeitsaufwand eine Massenproduction ermöglichen; es sind dies zur Zeit:

- A. Aufschliessung durch Kochen mit Aetznatronlauge unter hohem Druck für sog. Natroncellulose.
- B. Aufschliessung durch Kochen mit gemischten Lösungen von Aetznatron und Schwefelnatrium unter hohem Druck für sog. Sulfatcellulose.
- C. Aufschliessung durch Kochen unter Druck mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure allein, oder mit sauren schwefligsauren Salzen, namentlich saurem schwefligsaurem Kalk für sog. Sulfitcellulose.

Da die bei der Natronmethode fallenden Kochlaugen und concentrirten Waschwasser neben grossen Mengen gelöster organischer Stoffe noch viel

Natronsalze und caustisches Natron enthalten, so verbietet sich deren Ableitung in die öffentlichen Flussläufe aus Wohlfahrts-, polizeilichen, wie aus wirtschaftlichen Gründen. Die Kochflüssigkeiten werden deshalb behufs Zerstörung der organischen Substanz und Wiedergewinnung der Soda eingedampft und calcinirt. Die erhaltene Schmelze wird dann in gleicher Weise, wie dies bei Soda üblich, in Shank'schen Kästen oder anderen Apparaten ausgelaugt und die causticirte Lauge für neue Kochungen verwendet. Der bedeutende Verlust von Soda, welcher bei jeder dieser Operationen eintritt, muss selbstredend durch neues Material ersetzt werden. Das Streben, diese Ausgabe möglichst zu verringern und die bekannte Thatsache, dass Schwefelnatrium in Bezug auf Causticität dem Natronhydrat gleichwirkend ist, veranlassten Dahl, das Manco an Aetznatron zu ergänzen, indem er der an organischen Stoffen reichen Kochlauge beim Eindampfen schwefelsaures Natron — Sulfat — beifügte, welches dann beim Calciniren zu Schwefelnatrium reducirt und theilweise auch in kohlen-saures Natron umgewandelt wurde.

Die chemische Controle der in den verschiedenen Fabrikationsstadien resultirenden Laugen und Schmelzen findet in gleicher Weise statt wie die Untersuchung der Rohsoda und der Laugen bei der Sodafabrikation (Bd. I.).

In gleicher Art wie bei der Natroncellulose wird auch die bei der Verarbeitung von Stroh und Esparto zu Papierstoff abfallende unreine Natronlauge durch Eindampfen und Calciniren wieder zu Soda gemacht und zeitweilig der analytischen Controle unterzogen.

Sulfitcellulose. Während bei dem Natronverfahren die chemischen Hilfsstoffe den Cellulosefabriken fertig zugeführt werden, muss die Sulfitcellulosefabrikation deren Darstellung in einer mit der Fabrik verbundenen chemischen Abtheilung selbst ausführen, da die nur wenige Procent schweflige Säure enthaltenden Lösungen weitere Transporte nicht tragen und auch die Wiedergewinnung der beim Kochprocess etc. entweichenden, der Umgegend aber schädlichen schwefligen Säure am vortheilhaftesten mit Herstellung reiner Sulfitlösungen verknüpft wird. Wie schon Eingangs erwähnt, beruht die Darstellung der sog. Sulfitcellulose auf der Behandlung des Holzes — in Europa wendet man fast ausschliesslich das der Fichte an — mit einer Lösung von sauren schwefligsauren Salzen, welche vortheilhaft noch einen weiteren Ueberschuss von schwefliger Säure gelöst enthält. Es ist zwar durch Versuche festgestellt, dass auch durch eine wässrige Lösung von reiner schwefliger Säure die Cellulose von den Inkrusten getrennt werden kann, doch hat dies Verfahren bisher in der Praxis noch wenig Anwendung gefunden. — Als Basis für die sauren Sulfitsalze dient zumeist der Kalk, oder auch ein Gemenge von Kalk und Magnesia, wie es die Natur als Dolomit bietet. Reiner Magnesit, welchen

man wegen der leichten Löslichkeit des Magnesiummonosulfits früher wohl in einzelnen Fabriken anwandte, ist kaum noch in Gebrauch, seitdem man gelernt hat, Calciumsulfidlösungen mit einem so ausreichenden Ueberschuss von freier schwefliger Säure herzustellen, dass die früher sehr unbecueme Ausscheidung von Calciummonosulfid auf der Faser und in den Apparaten nicht mehr stattfindet.

Zur Darstellung der Lösungen von sauren Sulfiten dienen im Wesentlichen zwei Methoden und zwar:

I. Einleiten von Schwefligsäuregasen am Boden eines Thurmes, der mit Stücken von kohlenurem Kalk, oder Dolomit gefüllt ist, über die von oben, den aufsteigenden Gasen entgegen, ein Wasserstrom herabrieselt.

II. Einleiten von SO_2 -Gasen in Kalkmilch, die durch Löschen einer nach dem Volum und Gehalt der herzustellenden Lösung genau berechneten Menge von gebranntem Kalk, oder Dolomit bereitet, sich in mehreren übereinander angeordneten Absorptionsgefässen befindet. Letzterem Verfahren gebührt gegenüber dem Thurmsystem der Vorzug, da es neben einer nahezu vollkommenen Ausnutzung der SO_2 -Gase eine wirksamere, säurereichere Sulfitlösung giebt und unabhängig ist von den uncontrolirbaren Verhältnissen des Thurmbetriebes, die sowohl nach Aussentemperatur und Luftdruck, als nach der Beschaffenheit der im Thurm überschüssig vorhandenen Kalksteine wechseln.

Bereitung des Schwefligsäuregases. Hierzu dient wie bei der Schwefelsäurefabrikation entweder Schwefel oder Schwefelkies. Anwendung von flüssiger comprimierter SO_2 ist meist zu kostspielig und nur in solchen Fabriken am Platze, die wegen mangelhafter Einrichtung oder Betriebsleitung nicht im Stande sind, direct aus Schwefelmaterial Sulfitlösungen in quantitativ und qualitativ genügender Weise zu produciren.

Bei der flüssigen schwefligen Säure sind grobe Verunreinigungen nicht bekannt und auch nicht gut möglich, es genügt für die Prüfung daher das Verdampfen einer Probe aus einem mit Hähnen verschlossenen U-förmigen Glasrohr.

Schwefelkies wird nach dem bei Schwefelsäurefabrikation (Bd. I.) angegebenen Verfahren untersucht, ebenso der nicht in Secundaqualität mit 98—99 Proc. Gehalt angewandte Schwefel. Die Untersuchung der rohen Kalksteine und Dolomite, sowie des gebrannten Kalkes und Dolomites finden nach bekanntem Verfahren (Bd. I.) d. B. statt. Kalkmaterialien die in Summa mehr als 8 Proc. fremde Bestandtheile — Sand, Silicate, Metalloxyde — und speciell mehr als 1,2 Proc. Eisenoxyd enthalten, sind für Herstellung von Sulfitlösungen ungeeignet.

Verbrennung von Schwefel und Schwefelkies zu SO_2 . Obwohl dieser Process in ähnlicher Weise geführt wird wie bei der Schwefelsäurefabrikation, bedarf er einer besonderen Ueberwachung insofern, als jede

Bildung von Schwefeltrioxyd SO_3 , welche dem Schwefelsäurefabrikanten durchaus willkommen ist, hier einen Verlust an den für vorliegenden Zweck allein nutzbaren Schwefligsäureverbindungen herbeiführt.

Bei Schwefelkiesöfen gehen meist 15—18 Proc. des Gesamtschwefels durch Oxydation der SO_2 zu Schwefelsäure für den Betrieb verloren, bei Anwendung von Schwefel in geeigneten Oefen beträgt dieser Verlust höchstens 1—1½ Proc. Da sich die Absorption der SO_2 aus den von der Verbrennung kommenden Gasgemengen um so günstiger gestaltet, je höher dieser Procentgehalt ist, so empfiehlt es sich, an SO_2 möglichst reiche Gase zu produciren, um so mehr als die Gegenwart von Sauerstoff, die bei der Schwefelsäurefabrikation nothwendig ist, hier nur schadet. Lassen sich nun auch in Kiesöfen nicht gut Gase erzeugen, die mehr als 8—8,5 Volumprocent SO_2 enthalten, so können in richtig construirten Oefen für Schwefelverbrennung Gase bis zu 16 Proc. Gehalt gewonnen werden, ohne dass eine Sublimation von Schwefel stattfindet.

Die Untersuchung der Stärke der SO_2 -Gase, welche nach der Reich'schen Methode erfolgt, wird deshalb mit der Bestimmung der darin enthaltenen Mengen SO_3 nach dem von Frank angegebenen Verfahren verbunden, indem man die in der Absorptionsflasche mittelst Durchleiten von SO_2 entfärbte Jodflüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatron aus-
titrirt.

Da $\text{H}_2 \text{SO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2 \text{O} = \text{H}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{HJ}$ ergeben, so sind bei Anwendung von 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normaljod in der Absorptionsflüssigkeit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatron zur Absättigung nöthig, jeder Mehrverbrauch von Natronflüssigkeit zeigt einen entsprechenden Gehalt der Gase von SO_3 an. — Selbstverständlich kann die Untersuchung der Absorptionsflüssigkeit auch nach üblicher Aufeinanderfolge einer grösseren Anzahl von SO_2 -Gasanalysen gemacht werden, wobei es nur nöthig ist, die Menge der successiv eingemessenen Jodlösung zu notiren.

Eine weitere sichere, wenn auch nicht quantitative Erkennung der Schwefelsäurebildung in den Kiesbrennern liefert die Bekleidung der Kalksteinfüllung der Thürme mit schwefelsaurem Kalk (Vergypung), die sich von dem dort ebenfalls stattfindenden Monosulfitabsatz leicht unterscheidet. Ergiebt die Untersuchung der Ofengase hohen SO_3 -Gehalt, so ist, um Betriebsstockungen vorzubeugen, auch eine öftere Prüfung der Thurmfüllung nothwendig. Die beim Kiesofenbetriebe fallenden Abbrände sind wie bei der Schwefelsäurefabrikation (Bd. I.) angegeben zu untersuchen.

Bei Betrieb mit Schwefel in guten Oefen bleibt als Rückstand nur die geringe Menge Asche zurück. Die Controle des Gesamtausbringens bei der Sulfitlaugenbereitung findet nach dem dafür von Frank angegebenen Verfahren in der Weise statt, dass einerseits das sämmtliche, während eines bestimmten Zeitraumes verbrannte Schwefelmaterial bekannter Zu-

sammensetzung genau gewogen, und andererseits die producirte Sulfitlösung gemessen und auf ihren Gesamtgehalt an schwefliger Säure untersucht werden. Da 1 kg Schwefel theoretisch 2 kg SO_2 liefert, so müssen sich bei theoretisch vollkommener Ausbeute für je 100 kg Schwefel, die als Schwefelmaterial verbrannt sind, in den Lösungen 200 kg schweflige Säure finden. Sind nun während der Untersuchungsperiode z. B. 10000 kg Kiese mit 44 Proc. = 4400 kg Schwefel abgeröstet und damit gewonnen 150 cbm Sulfitlösung mit einem Gesamt- SO_2 -Gehalt von 4,1 Proc., so repräsentiren diese $150 \times 41 = 6150$ kg $\text{SO}_2 = 3075$ kg Schwefel, und stellt sich danach die Ausnutzung des abgerösteten Kiesel wie $4400 : 3075 = 100 : x =$ rund 70 Proc. Bei Anwendung von Schwefel und Kalkmilch in richtig construirten Apparaten stellt sich die in gleicher Weise constatirte Ausnutzung auf 95—97,5 Proc. — Selbstverständlich darf während solcher Controlversuche die Zuführung der von den Kochern abgeblasenen SO_2 nach den Thürmen resp. Absorptionsgefäßen nicht stattfinden.

Untersuchung der Sulfitlösungen — sog. Sulfitlaugen. Bei dieser für rationellen Betrieb unentbehrlichen Prüfung handelt es sich speciell um die richtige Zusammensetzung der Sulfitlösungen in Bezug auf ihren Gehalt

A. an Gesamtschwefligsäure, von dem

B. der mit der Basis zu neutralem Monosulfit vereinigte Antheil als gebundene schweflige Säure und

C. der nicht chemisch gebundene Antheil als: freie, active schweflige Säure bezeichnet wird. Obwohl bei Aufschliessung der Incrusten die eigentliche Action nur der freien schwefligen Säure zufällt, so ist ein gewisser Gehalt an neutralem Monosulfit doch nöthig, um die beim Kochprocess durch Oxydation gebildeten Schwefelsäuren aufzunehmen und deren Einwirkung auf die Cellulose — Schwärzung — zu verhüten, während im Austausch für die Schwefelsäure eine entsprechende Menge schweflige Säure aus dem Monosulfit zur Verstärkung der Kochflüssigkeit wieder abgegeben wird. Für Sulfitlösungen normaler Zusammensetzung hat es sich als für deren Wirkung günstigstes Verhältniss gezeigt, wenn darin auf 1 Th. gebundene schweflige Säure 2 Th. freie active enthalten sind.

Die Untersuchung der Sulfitlaugen findet jetzt in den meisten Fabriken nach der von Frank¹⁾ angegebenen Methode statt. Dieses Verfahren beruht auf der schon bei Prüfung der Schwefligsäuregase durch Jod erörterten Bildung äquivalenter Mengen von Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure, da aber 1 Th. der so gebildeten Säure wieder an die in der Sulfitlösung stets vorhandenen Basen tritt, so wird beim Zurücktitriren der Probe mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatron für vorhandene freie Säure nicht die

¹⁾ Papier-Ztg. 1887, 137.

doppelte Zahl der vorher gebrauchten Cubikcentimeter Jod, sondern um so viel weniger davon erfordert werden, als die Lösung selbst an Basis enthält, und lässt sich aus diesem Minderverbrauch direct die Menge der Basis resp. der mit ihr in der Lauge zu Monosulfit verbundenen SO_2 berechnen. Zieht man letztere Zahl dann von der durch die Jodtitration gefundenen Gesamt- SO_2 ab, so erhält man die Menge der freien activen SO_2 .

Ausführung des Versuches. In einen 250 ccm-Messkolben, welcher etwa 200 ccm luftfreies, destillirtes, oder durch ein vorher benetztes Filter sorgfältig filtrirtes, reines, kaltes Condenswasser enthält, werden 5 ccm Sulfitlösung mittelst Pipette gegeben, die Mischung gut durchgeschüttelt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, nochmals geschüttelt und von dieser Verdünnung 50 ccm = 1 ccm Originalsulfitlösung in einer Porzellanschale, nach Zusatz von Stärke, bis zur schwachen Bläuung rasch austitirt, sodann wird durch Zusatz einer geringen Menge von gelöstem unterschwefligsauren Natron die durch Jodüberschuss bewirkte Bläuung beseitigt und die farblose Flüssigkeit unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron bis zum Eintritt röthlicher Färbung auf Neutralität zurücktitirt. Die nöthige Berechnung zeigt das nachfolgende Beispiel.

Für 1 ccm Originallösung (in 50 ccm) sind verbraucht 10,8 ccm $\frac{1}{10}$ Jod, zum Zurücktitriren auf Neutralität waren erforderlich 18,1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatron, es ergibt sich also, dass nach Abzug der aus 10,8 ccm Jod entstandenen Jodwasserstoffsäure zur Sättigung der aus freier, ungebundener SO_2 entstandenen Schwefelsäure noch nöthig waren 18,1—10,8 = 7,3 ccm $\frac{1}{10}$ Natron und bleibt daher für diejenige Menge SO_2 , welche sich in Form von Schwefelsäure wieder mit der vorhandenen Basis vereinigt hat, 10,8—7,3 = 3,5 ccm $\frac{1}{10}$ Jod.

Daraus berechnet sich nun Zusammensetzung resp. Gehalt von 1 ccm = 1000 mg Volumen:

Gesamtgehalt an SO_2 : 10,8 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljod,
à 3,2 mg SO_2 = 34,56 mg = 3,456 Proc.

Davon entfallen auf freie active SO_2 :

7,3 ccm à 3,2 mg SO_2 = 23,36 mg = 2,336 Proc.,

auf an Kalk gebundene SO_2 :

3,5 ccm $\frac{1}{10}$ Jod à 3,2 mg SO_2 = 11,20 mg = 1,120 Proc.,

und da 3,2 SO_2 äquivalent sind 2,8 Ca O,

so entsprechen 3,5 ccm 9,8 mg Ca O = 0,98 Proc. Ca O.

Diese Berechnung für 1 ccm auf 1 cbm übertragen, ergibt darin ohne Weiteres 34,56 kg schweflige Säure und 9,8 kg Kalk.

Für den Effect der Lauge, wie für die Richtigkeit der SO_2 -Bestimmungen ist es zunächst irrelevant, ob die gebundene SO_2 mit Kalk oder mit Magnesia vereinigt ist; sind beide Basen gleichzeitig vorhanden, so wird ihr Mengenverhältniss nach bekannten analytischen Methoden be-

stimmt. Die in den Lösungen ursprünglich enthaltenen schwefelsauren Salze bleiben bei der Titration ganz ausser Betracht, wie sie auch technisch von geringer Bedeutung sind; will man sie bestimmen, so verwendet man dafür 5 ccm Originallösung, die man in ein Becherglas mit verdünnter Salzsäure einlaufen lässt und, nachdem die SO_2 durch kräftiges Kochen verjagt ist, in bekannter Weise mit Chlorbarium ausfällt, glüht und wägt. Hat man nur Kalk in der Lauge, so kann man auch durch Verdampfen von 5 ccm Sulfitlauge, unter Zusatz von Schwefelsäure und nachheriges schwaches Glühen bestimmen, ob die Lauge neben an SO_2 gebundenem Kalk noch Calciumsulfat enthalten hat, da in letztem Falle der Rückstand mehr wiegt, als die aus der Jodtitration berechnete Zahl ergibt. — Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Sulfitlaugen mittelst Bauméspindel ist für Ermittlung der Zusammensetzung ohne Werth.

Untersuchung der Kochlaugen nach Beendigung des Kochens. In den Fabriken bestimmt man die Ausnutzung der Lauge resp. Fortschreiten und Ende des Kochprocesses, indem man 1 ccm der Lauge, reichlich mit Wasser verdünnt, mit $\frac{1}{100}$ Normaljod bis zur Bläuung zugefügter Stärke versetzt. Diese Methode ist jedoch wenig verlässlich, da zahlreiche andere in der Kochlauge vorhandene organische Stoffe auf Jodlösung ebenso wirken wie SO_2 . Für genaue Bestimmung des SO_2 -Gehaltes in Kochlaugen muss ein Quantum unter Zusatz von Phosphorsäure im Kohlensäurestrom unter starkem Kochen abdestillirt werden. Handelt es sich um die oft wichtige rasche Bestimmung der mit den Kochlaugen noch abfließenden Mengen unveränderter schwefliger Säure, so eignet sich dafür am besten die von Frank eingeführte Fällung der schwefligen Säure mit einer Lösung von Zuckerkalk. Man nimmt für diesen Zweck 100 ccm der Kochlauge und setzt derselben eine gesättigte klare Lösung von Aetzkalk in concentrirter Zuckerlösung tropfenweise zu, bis eingetauchtes Lackmuspapier sich bläut, kocht dann rasch auf und filtrirt die dunkel gewordene Lösung von dem sich rasch absetzenden Niederschlage von Calciummonosulfit, sammelt letzteren auf einem kleinen Filter und wäscht mit wenig Wasser aus; das noch feuchte Filter wird sorgsam abgenommen und zusammengedreht in einen 250 ccm-Messkolben gesteckt. Nach Zufügung von Wasser und etwas Salzsäure wird dann unter kräftigem Umschütteln gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. Von der erhaltenen klaren, etwas gelblichen Lösung werden 10 oder 25 ccm direct abpipettirt und mit Jod zur Bestimmung des SO_2 -Gehaltes titrirt. Die so gefundene Menge erhöht man, als Correctur für das in der abfiltrirten Lauge gelöste Monosulfit, noch im Verhältniss von 100 : 95.

Die Untersuchung kalkhaltigen Monosulfitschlammes, welche bei dem Frank'schen Verfahren der Laugenreinigung und SO_2 -Wiedergewinnung erhalten werden, erfolgt nach dem bei Untersuchung der Sulfitlaugen erläuterten Princip.

Für die Prüfung der fertigen Cellulose auf Lignose, Lignin etc. wird auf den Artikel des Herrn Herzberg über Papierprüfung verwiesen. Um bei Flecken und Trübungen in der Cellulose zu erkennen, ob dieselben von aus zu kalkreichen Sulfitlaugen beim Kochen niedergefallenem Monosulfit herrühren, betupft man die betreffenden Stellen mit einer schwach angesäuerten Lösung von $\frac{1}{100}$ Normaljod; reine Cellulose wird dadurch gelb gefärbt, während um alle von Monosulfit herrührenden Knoten und Flecken sofort ein weisser Hof entsteht.

Literatur:

Papier-Zeitung von Carl Hofmann, Berlin, Jahrgang 1886—1890. Wagner's Jahresbericht f. 1887, 1888, 1889.

Papier.

Von

W. Herzberg,

Vorsteher der Abtheilung für Papierprüfung an der königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin.

Die Papierprüfungsmethoden lassen sich im Wesentlichen in 2 Gruppen zerlegen, in mechanische und chemisch-physikalische.

Zu den ersteren gehört die Bestimmung der absoluten Festigkeit und des Widerstandes gegen Zerknittern, zu den letzteren die Feststellung des Aschengehaltes, der Faserstoffe, des Holzschliffs, der Leimfestigkeit und Art der Leimung, des Gehalts an freier Säure, sowie die Bestimmung der Dicke und des Gewichts pro qm.

1. Bestimmung der absoluten Festigkeit.

Das Papier hat in der Maschinenrichtung seine grösste, in der Querrichtung seine geringste Festigkeit; man prüft desshalb die Festigkeit in beiden Richtungen und zieht aus den erhaltenen Resultaten das Mittel.

Das Dasymeter von Horack, das wohl in Fabriken etc. noch vielfach angewendet wird, soll hier nicht näher besprochen werden, weil die mit demselben erlangten Werthe in Folge der mangelhaften Construction des Apparates vollständig unbrauchbar sind¹⁾.

Der beste der bis jetzt bekannten Apparate für den obigen Zweck ist der Wandler'sche Zugfestigkeitsprüfer, der auch in der amtlichen Prüfungsanstalt fast ausschliesslich Verwendung findet²⁾.

¹⁾ Abbildung und Beschreibung des Apparates finden sich in: Hoyer, Das Papier.

²⁾ Ausführliche Mittheilungen in: Mittheilungen der Technischen Versuchsanstalten 1887, Ergänzungsheft S. 30. Beschreibung des früher benutzten und auch wohl hier und da noch in Gebrauch befindlichen Apparates von Hartig-Reusch, ebendasselbst 1884 und 1887 und Papier-Zeitung 1881.

Der Wendler'sche Zugfestigkeitsprüfer (Fig. 50) zur Bestimmung der Festigkeit sowie der Dehnung des Papiers besteht im Wesentlichen aus 4 Haupttheilen; dieselben sind:

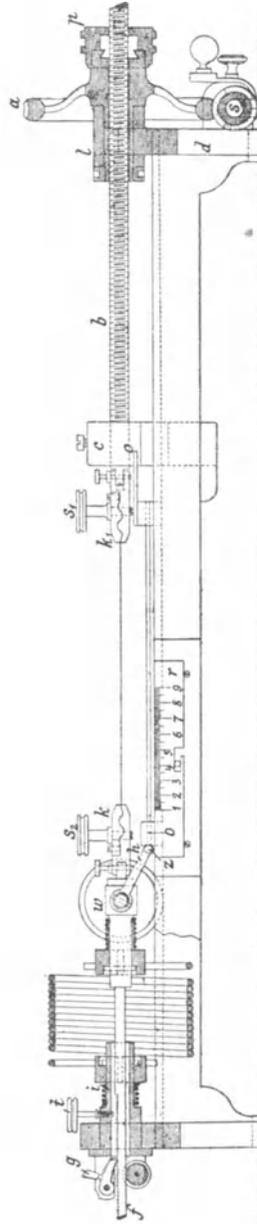
1. Der Antrieb
2. Die Einspannvorrichtung
3. Die Vorrichtung für die Kraftübertragung und
4. Die Vorrichtung für die Kraft- und Dehnungsmessung.

Der Antrieb erfolgt durch ein Handrad *a*. Der Zapfen dieses Rades dreht sich in dem Lager *l*, welches mit dem Bett *d* aus einem Stück hergestellt ist. In diesem Zapfen, welcher ausgebohrt ist, wird die Schraube *b*, welche mit dem Schlitten *c* fest verbunden ist und mit deren Hülfe die Fortbewegung des Schlittens ermöglicht wird, geführt. Am Handrade befindet sich eine Mutter, bestehend aus der Hülse *p* und zwei Gewindebacken, welche durch einen Kurvenschub geöffnet beziehungsweise geschlossen werden können, je nachdem die Bewegung des Schlittens direct mit der Hand, oder mit Hülfe des Handrades bewirkt werden soll.

Die Einspannvorrichtung besteht aus 2 Klemmen *k* und *k*₁, welche erstere am Wagen *w*, letztere am Schlitten *c* befestigt ist. Zwischen den Backen dieser Klemmen wird der zu untersuchende Papierstreifen eingespannt. Die Backen der Klemmen sind normal zur Zugaxe wellenförmig ausgearbeitet und mit Leder gefüttert, um ein Rutschen des Streifens in den Klemmen zu verhindern. Die Backen selbst werden durch Schrauben *s*₁ und *s*₂ zusammengepresst.

Die Kraftübertragung geschieht bei diesem wie bei den meisten derartigen Apparaten mittelst Spiralfedern, deren der Wendlersche zwei von 9 resp. 20 kg Maximalkraftleistung besitzt. Die Feder wird an einem Ende durch die Hülse *i* gehalten, welche mit dem Bett *d* fest verbunden ist; am anderen durch den Wagen *w*. Die Zahnstange *f* ist mit dem Wagen *w* fest verbunden und wird durch die Hülse *i* geführt.

Fig. 50.



Mit dem Bett durch Schrauben verbunden sind die Sperrklinken g , welche in die Zähne der Zahnstange greifen und, sobald das Papier gerissen, die Feder am Zurückschnellen hindern.

Die Kraftmessung geschieht in folgender Weise: Der Wagen schiebt mit Hülfe des Hebels h den Schleppzeiger z vor sich her über den Kräfte- maasstab r . Der Schleppzeiger besitzt eine Nullmarke, unter welcher man auf dem Maasstab die Bruchbelastung in Kilogr. nach dem Zerreißen des Papiers abliest.

Die Dehnungsmessung erfolgt durch die gegenseitige Verschiebung des Schleppzeigers, auf welchem der Dehnungsmaasstab o , getheilt nach den Procenten einer normalen Streifenlänge von 180 mm, angebracht ist, und der Nullmarke des Schlittens. Man liest nach dem Zerreißen des zu untersuchenden Streifens direct die Dehnung in Procenten auf dem Maasstabe ab.

Um ein Papier mit diesem Apparate zu prüfen, justirt man den Kräfte maasstab, indem man die Sperrklinken aufhebt, die Feder in Schwingungen versetzt und wenn dieselbe in Ruhe, den Schleppzeiger behutsam an den Hebel heranschiebt; man sehe nun zu, ob die Nullmarke des Zeigers mit der des Maasstabes übereinstimmt; ist dies nicht der Fall, so verschiebe man letzteren so lange, bis die Marken sich decken. Man stellt jetzt die Feder vermittelt der Schraube t fest und verschiebt den Schlitten, bis die beiden Nullmarken des Dehnungsmaasstabes und des Schlittens übereinstimmen. Jetzt nimmt man einen Streifen von dem zu untersuchenden Papier in den früher für die Normalstreifen angegebenen Grössenverhältnissen, klemmt denselben ein, löst die Schraube t , legt die Sperrklinken ein und kann jetzt mit der Untersuchung beginnen, indem man das Rad in möglichst gleichmässige und langsame Umdrehungen versetzt.

Nach dem Zerreißen des Streifens liest man Belastung sowie Dehnung ab, entlastet jetzt die Feder, indem man den Wagen mit der Hand festhält, die Sperrklinken auslöst und nun den Wagen mit der Feder langsam zurückgleiten lässt.

Um eine andere Feder einzusetzen, nimmt man den Wagen, drückt die Feder mit demselben in Richtung nach der Schraube t etwas zusammen, dreht die Feder um 90° und zieht den Wagen mit der Zahnstange heraus.

Zur Ausführung der Versuche dienen Streifen des Papiers von 180 mm Länge und 15 mm Breite, die zu je 5 aus den beiden erwähnten Richtungen entnommen werden¹⁾.

¹⁾ Siehe A. Martens, Ueber den Einfluss der Länge und Breite der Probe- streifen auf die Festigkeitsresultate beim Papier in den erwähnten Mittheilungen und Dingl. 1886.

Um das Resultat nun von dem Querschnitt unabhängig zu machen, benützt man nach dem Vorgange von Prof. Reuleaux und Hartig als Maass für die Festigkeit des Papiers die Reisslänge; es ist dieses die Länge eines Streifens von beliebiger Breite und Dicke, bei welcher er in Folge seines eigenen Gewichtes abreißen würde, wenn er an einem Ende aufgehängt wäre.

Es sei x die gesuchte Reisslänge, G das Gewicht des zerrissenen Streifens von 0,18 m Länge in Grammen, zu dessen Zerreißen K Kilo nöthig waren, so ist:

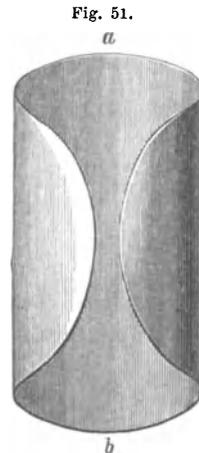
$$\frac{0,18}{G} = \frac{x}{K} \text{ d. h. } x = \frac{0,18}{G} \cdot K^1).$$

Der Apparat arbeitet sehr genau.

Ist aus irgend einem Grunde die Maschinenrichtung des Papiers nicht bekannt, so schneidet man ein kreisförmiges Stück desselben heraus und lässt es einige Augenblicke auf Wasser schwimmen. Nach dem Herausnehmen krümmt es sich zusammen, wie Fig. 51 zeigt. Es giebt dann der Durchmesser a b die Maschinenrichtung an²⁾.

2. Bestimmung des Widerstandes gegen Zerknittern.

Das Waschen des Papiers, wie man diesen Versuch in der Praxis sehr treffend bezeichnet, giebt ein vorzügliches Gesamturtheil über die Güte eines Papiers, indem sich schlechte Rohmaterialien, viel Füllstoffe etc. durch leichtes Brechen des Papiers verrathen. Man knittert hierzu einen halben Bogen des zu untersuchenden Papiers zusammen und reibt ihn so lange zwischen den Handballen, bis er Löcher aufweist. Durch Zerreiben einer Anzahl guter und schlechter Papiersorten verschafft man sich sehr bald ein sicheres Urtheil über die Qualität derselben³⁾.



3. Bestimmung des Aschengehaltes.

Für sehr genaue Bestimmungen verbrennt man ein Stück Papier von bekanntem Gewicht in einem tarirten Porzellantiegel, niemals aber Platin-

¹⁾ Ausführliches siehe die Originalabhandlung von Prof. Hartig, Papier-Zeitung 1881.

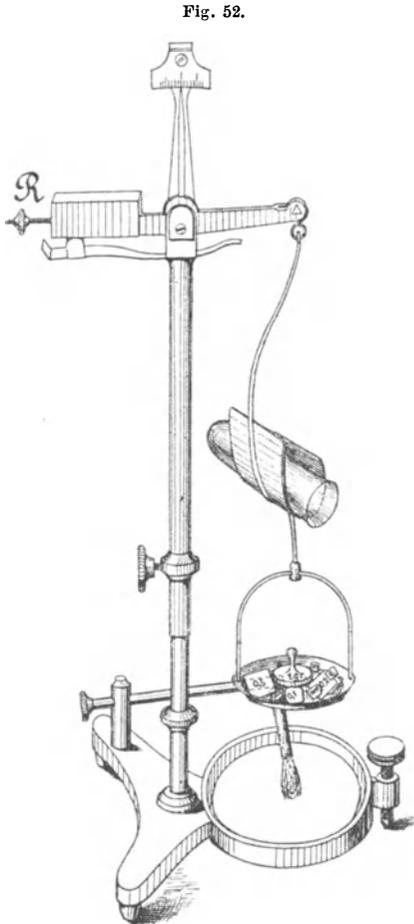
²⁾ Näheres über diesen Versuch: Papier-Prüfung vom Verfasser. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preussen 1885.

³⁾ Siehe die erwähnten Verhandlungen.

tiegel und bestimmt das Gewicht des Rückstandes, der so lange geglüht werden muss, bis er keinen Gewichtsverlust mehr aufweist.

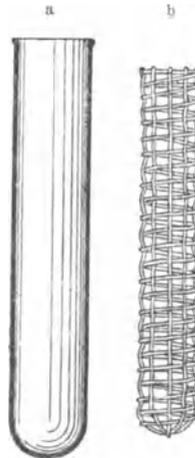
In der Praxis, der es auf so genaue Bestimmungen wie obige nicht ankommt, hat sich die Reimann'sche Substitutions-Aschenwaage eingebürgert, die bis auf 0,25% genaue Resultate giebt.

Fig. 52 giebt eine Skizze derselben.



Der eine Arm des Waagebalkens ist mit einem constanten Gewicht aus einem Stück gearbeitet, der andere trägt zwei Waageschalen, von denen die obere zum Auflegen eines Glasröhrchens, siehe Fig. 53 a, die untere für Gewichte bestimmt ist. Da die Waage ohne Glasrohr bei einer Belastung von 21 g sich im Gleichgewicht befindet, so wähle man das Röhrchen so aus, dass es dem Gewicht von 19 g recht nahe kommt, ohne jedoch diese Grenze zu überschreiten. Auf die untere

Fig. 53.



Waageschale bringt man an Gewichten 2 g und zwar ein Grammgewicht als solches und den Rest in Deci- und Centigrammstücken.

Eine etwaige Differenz gleicht man entweder mit der zu diesem Zweck angebrachten Regulierungsschraube *R* aus, oder, wenn diese nicht ausreicht, durch Aufhängen von Reiterchen.

Der Gang der Aschenbestimmung ist nunmehr folgender.

Nachdem die Waage mit dem aufgelegten Glasröhrchen so aufgestellt ist, dass die Zunge nach rechts und links um gleich viel Theilstriche ausschlägt, wird das Grammgewicht von der untersten Schale entfernt und statt dessen so viel Papier aufgelegt, dass die Waagezunge wieder gleichmässig um den Nullpunkt der Scala spielt. Diese Menge Papier, 1 g schwer, wird zusammengerollt, in ein Platinnetz gesteckt, wie es Fig. 53 b zeigt und nun verascht.

Ist die Veraschung beendigt, so steckt man das Platinnetz in das Glasröhrchen und schüttet die Asche in das letztere; ein geringes Klopfen mit dem Netz gegen die Wände des Glases genügt, um den Rückstand ohne jeden Verlust in das Röhrchen überzuführen.

Das Röhrchen, welches jetzt die Asche des Papiers enthält, wird nunmehr auf die obere Waageschale gelegt und ebenso das Grammgewicht, welches beim Abwägen des Papiers von der Schale fortgenommen wurde, auf diese zurückgebracht.

Die Zunge der Waage wird nun naturgemäss nach der Seite der beiden Waageschalen zu ausschlagen, und zwar um so mehr, je grösser das Gewicht der Asche ist. Um dieses zu bestimmen, muss das Gleichgewicht der Waage wieder hergestellt werden und geschieht dieses in der Weise, dass von den kleinen Gewichten allmählich so viel entfernt werden, dass der Ausschlag der Zunge nach beiden Seiten des Nullstrichs der Scala ein gleich grosser ist. Die Summe dieser Gewichte ergiebt das Gewicht der Asche; in Centigrammen abgelesen, bedeuten diese den Procentgehalt des Papiers an unverbrennlichen Producten.

4. Mikroskopische Untersuchung der im Papier enthaltenen Faserstoffe.¹⁾

Die wichtigsten im Papier enthaltenen Fasern sind: Leinen, Hanf, Baumwolle, Holz- und Strohcellulose, Espartostoff, Jute und Holzschliff; nur auf diese soll hier Rücksicht genommen werden. Man entnimmt zur Prüfung kleine Stücke des Papiers an verschiedenen Stellen eines Bogens, kocht sie mit ganz verdünnter Kali- oder Natronlauge, bis man beim Umrühren einen dicken Brei erhält. Diesen bringt man auf ein Drahtnetz, wäscht ihn mit Wasser aus und betrachtet einen Theil desselben in wässriger Jodkalium-Jodlösung durch das Mikroskop. Man beobachtet dann:

I. Citronengelbe Fasern: Holzschliff und Jute.

¹⁾ Siehe Mikroskopische Papierprüfung vom Verfasser im 3. Sonderheft 1887 der oben erwähnten Mittheilungen.

II. Farblose oder nahezu farblose Fasern: Holz-, Stroh- und Espartocellulose.

III. Braungefärbte Fasern: Leinen, Hanf und Baumwolle.

Holzschliff. Derselbe wird fast ausschliesslich aus Nadelhölzern hergestellt und ist ausser an der Gelbfärbung noch an den behöften Poren zu erkennen, die dem Beobachter als 2 nahezu concentrische Kreise erscheinen (Fig. 54).

Fig. 54.



Jute. Unter dem Namen Jute versteht man die Bastzellen verschiedener *Corchorus*-Arten, die in Ost- und Westindien heimisch sind. Erkannt wird die Faser daran, dass die Wände der Zellen ungleichmässig verdickt sind und daher das Lumen derselben bald weit, bald nur als eine dunkle Linie erscheint (Fig. 55).

Fig. 55.



Fig. 56.



Holzcellulose. Diese, ebenso wie der Holzschliff bei uns meist aus Nadelhölzern hergestellt, erkennt man an den behöften Poren, die aber weit weniger deutlich hervortreten als beim Holzschliff. Die grossen einfachen Poren sind stets sehr deutlich (Fig. 56).

Strohcellulose. Dieselbe ist sehr leicht an den charakteristisch geformten Oberhautzellen zu erkennen, die wellenförmig gerändert sind (Fig. 57a). Die grössere Menge der Zellen bilden die Bastzellen (Fig. 57b) und die an den Enden abgerundeten sehr dünnwandigen Parenchymzellen (Fig. 57c).

Fig. 57.

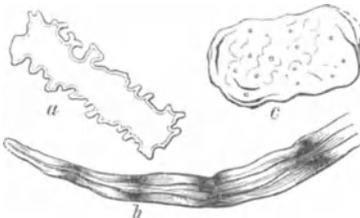


Fig. 58.



Espartocellulose. Dieselbe wird gewonnen aus dem in Afrika und Spanien in grossen Mengen vorkommenden *Stipa tenacissima*.

Die Oberhaut- und Bastzellen sind denen des Strohs zum Verwechseln ähnlich gebaut (Fig. 58 a u. b); aber es fehlen die dünnwandigen Parenchymzellen und als charakteristisch für den Espartostoff sind kleine zahnförmige Zellen, die den Blättern der oben erwähnten Pflanzen entstammen (Fig. 58 c). Alle anderen bisher angegebenen Unterschiede zwischen Stroh und Esparto sind hinfällig.

Leinen. Es sind hierunter die Bastzellen von *Linum usitatissimum* zu verstehen. Die Zellen sind schmal und walzenförmig und sind dicht mit knotenartigen Anschwellungen versehen. Das Lumen ist sehr eng und erscheint meist nur als dunkle Linie, die oft nur mit den stärksten Vergrößerungen zu beobachten ist (Fig. 59).

Fig. 59.



Fig. 60.



Hanf. Die Bastzellen von Hanf sind denen des Leinen sehr ähnlich; nur sind sie durchschnittlich etwas dicker, haben einen etwas grösseren Hohlkanal und zeigen oft eine sehr starke Längsstreifung. Es ist sehr schwer, sie mit Sicherheit von Leinen zu unterscheiden.

Baumwolle. Die Samenfäden der Baumwollstaude sind leicht an der schlauchartigen, zusammengeklappten Form der Zelle zu erkennen.

Fig. 61.



Das Lumen derselben ist sehr weit und die Zellwand häufig gitterförmig gestreift. Zuweilen ist die Zelle spiralgewunden, eine Erscheinung, die bei der rohen Baumwolle stets und sehr deutlich zu beobachten ist (Fig. 61).

5. Holzschliff.

Will man den Holzschliff ohne das Mikroskop nachweisen, so bedient man sich hierzu folgender Reagentien.

Eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Phloroglucin in Alkohol färbt holzschliffhaltiges Papier tiefroth; eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Anilin färbt dasselbe goldgelb.

Diese beiden Reagentien sind allen anderen vorzuziehen¹⁾.

6. Leimung.

Zur Bestimmung der Leimfestigkeit benützt man eine Eisenchloridlösung, die 1,531 Proc. Eisen enthält. Man bringt einen Tropfen hiervon auf das zu untersuchende Papier, lässt ihn so viele Secunden darauf wirken, als das Papier g pro qm schwer ist und saugt den nicht eingedrungenen Rest schnell mit Fliesspapier auf. Nach dem Trocknen bestreicht man die Rückseite mit wässriger Tanninlösung. Entsteht sofort eine schwarze Färbung, so ist das Papier nicht leimfest²⁾.

Um zu prüfen, ob das Papier vegetabilisch geleimt ist, zieht man einen Theil mit absolutem Alkohol aus und giesst die Lösung in destillirtes Wasser. Eine entstehende Trübung zeigt die Gegenwart von vegetabilischem Leim an.

Um den thierischen Leim nachzuweisen, kocht man eine nicht zu kleine Menge des Papiers mit Wasser aus und setzt hierzu nach dem Abgiessen etwas Quecksilberchlorid und Kalilauge. Das entstehende gelbe Quecksilberoxyd wird beim weiteren Kochen bei Anwesenheit von thierischem Leim schwarz, indem es zu metallischem Quecksilber reducirt wird.

Indessen ist diese Reaction wenig empfindlich.

7. Bestimmung der freien Säure.

Es handelt sich hier nur darum, die Anwesenheit einer freien Säure überhaupt nachzuweisen; soll die Art derselben bestimmt werden, so ist eine chemische Analyse nöthig.

Man nehme von dem zu prüfenden Papier ungefähr 5 je 1 qm grosse Stücke, ziehe dieselben durch destillirtes Wasser und schichte sie abwechselnd mit hellrothem Congopapier. Ist in dem Papier freie Säure

¹⁾ Ueber andere, aber weniger charakteristische Reagentien siehe Papier-Zeitung 1885, No. 13, von Prof. Ihl.

²⁾ Siehe die Originalarbeit von Leonardi, Papier-Zeitung 1885 und Chemisch-technisches Repertorium von E. Jacobsen 1886.

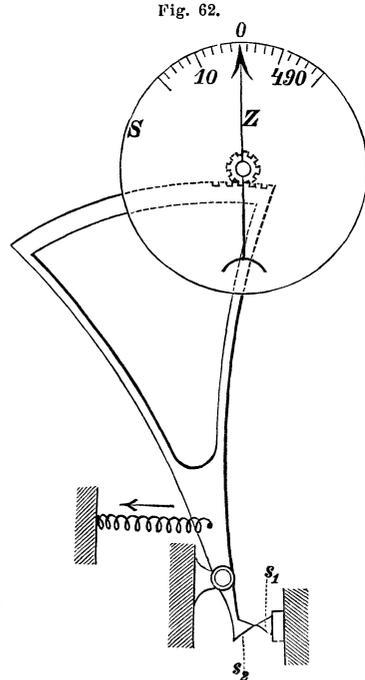
vorhanden, so wird das Congopapier nach einiger Zeit blaue Flecke aufweisen. Lackmuspapier kann man zu diesem Zweck nicht verwenden, da dieses schon durch den im Papier vorhandenen Alaun roth gefärbt wird¹⁾.

8. Bestimmung der Dicke.

Für oberflächliche Bestimmungen genügt es, mehrere Lagen des Papiers übereinander zu legen, dieselben zusammenzudrücken und die Dicke des Stosses zu messen. Der Quotient aus der erhaltenen Zahl und der Zahl der Bogen giebt die Dicke des Papiers an.

Für genaue Bestimmung eignet sich ein Dickemesser, von dem in Fig. 62 eine Skizze gegeben ist; derselbe gestattet eine Angabe bis 0,002 mm.

Gegen die feststehende Schneide s_1 wird eine zweite s_2 , welche s_1 nur in einem Punkte berührt, durch eine schwache Feder gedrückt. s_2 trägt ein Zahnradsegment, das einen Zeiger Z über eine Scala dreht, die in 500 Theile getheilt ist. Ein Theil entspricht 0,002 mm. Es empfiehlt sich stets, das Mittel aus mehreren Bestimmungen zu nehmen.



9. Bestimmung des Gewichts pro qm.

Man entnimmt wenn möglich aus fünf verschiedenen Bogen Stücke von je ein qdm Grösse, steckt die selben in ein Trockengläschen und setzt sie so lange einer Temperatur von etwas über 100° aus, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen dasselbe Resultat ergeben. Das Gewicht der fünf Stücke mit 20 multiplicirt, giebt des Gewicht des Quadratmeters. Das Entnehmen der Proben aus verschiedenen Bogen ist wegen der Ungleichmässigkeit des Papiers nothwendig.

Dieses sind ganz kurz die wichtigsten Methoden zum Prüfen von Papier. Ausführlichere Mittheilungen findet man in dem „Leitfaden für Papierprüfung“ vom Verfasser 1888. Verlag von Julius Springer in Berlin.

¹⁾ Siehe die Originalarbeit vom Verfasser: Ueber den Nachweis von Chlor und freien Säuren im Papier. Die erwähnten Mittheilungen 1885.

Tinte.

Von

Dr. Böckmann.

Die Tintenprüfung ist erst seit der im Jahre 1888 in den „Mittheilungen aus den Königlichen technischen Versuchungsanstalten“ erfolgten Veröffentlichung der „Grundsätze für amtliche Tintenprüfung“ in ein wissenschaftliches Stadium eingetreten. Schluttig und Dr. Neumann, Chemiker der bekannten chem. Fabriken für Tinten von Aug. Leonhardi in Dresden, haben alsdann in einer im Auftrage ihrer Firma verfassten Schrift¹⁾ die wissenschaftlichen Grundlagen zu einer sicheren und dabei doch verhältnissmässig sehr einfachen Beurtheilung der Tinten mitgetheilt. Mit Hülfe dieser Vorschriften ist es — abgesehen von der Eisenbestimmung — beispielsweise dem kaufmännischen Bureau-Personal einer chemischen Fabrik bei einiger Anleitung und Uebung sehr wohl möglich, die Prüfung der im Geschäfte zur Verwendung gelangenden Tinten auf Brauchbarkeit selbständig vorzunehmen.

Die alten, heutzutage so gut wie gar nicht mehr angewendeten Eisengallustinten stellten trübe, schwarze Flüssigkeiten dar, in welchen gerbsaures Eisenoxyduloxyd in feinsten Vertheilung durch ein Verdickungsmittel (Gummi arabicum etc.) schwebend erhalten war. Im Gegensatze hierzu sind die modernen Eisengallustinten klare, filtrirbare Lösungen, gerbsaures Eisenoxydul enthaltend, dessen Niederschlag in der Flüssigkeit durch Zusatz geeigneter Chemikalien²⁾ verhindert wird und welches eben in

¹⁾ „Die Eisengallustinten“. Grundlagen zu ihrer Beurtheilung. Von Osw. Schluttig und Dr. G. S. Neumann. Mit 2 Holzschnitten, einer schwarzen und zwei farbigen Tafeln. Dresden 1890. v. Zahn u. Jaensch.

²⁾ Die von Aug. Leonhardi im Jahre 1855 erfundene „Alizarintinte“ bekam zu diesem Zwecke einen Zusatz von Indigoschwefelsäure und ferner von hölzessigsäurem Eisen, um das Schimmeln zu verhüten. (Alizarin enthielt sie nicht.) Sie ist als erste moderne Eisengallustinte aufzufassen.

Folge seiner Löslichkeit in die Papierfaser selbst eindringt (nicht nur auf der Oberfläche derselben sich ablagert) und dort durch Neutralisation der freien Säure beim Trocknen und durch Oxydation an der Luft in gerbsaures Eisenoxyduloxyd sich verwandelt. Die alten Eisengallustinten besaßen eine nur sehr mangelhafte Leichtflüssigkeit und erzeugten auf den Federn nach kurzer Zeit dicke Krusten. Man liess die Galläpfelaufgüsse erst für sich schimmeln, um die Schwärze der Schriftzüge zur möglichsten Intensität zu steigern. Später gelangte man zur Erkenntniss, dass es sich beim Schimmeln der Gerbsäurelösungen um Bildung von Gallussäure handele, und so entstanden aus den eigentlichen Gerbsäure- oder Tannintinten die Gallussäuretinten.

Die verschiedenen Färbungen der Eisengallustinten (blaugrün, schwarzblau, schwarz, röthlich, violett) werden jetzt meist durch Zusatz entsprechender Theerfarben¹⁾ hervorgerufen und dementsprechend führen die Eisengallustinten bei verschiedener Färbung auch verschiedene Bezeichnung, wobei es allgemein üblich ist, die mit grüner Farbe aus der Feder fließenden Tinten nach dem Leonhardi'schen Producte „Alizarintinte“ zu nennen, mögen sie Indigolösung enthalten oder nicht.

Ueber den Chemismus der Tintenbildung haben Schluttig und Neumann (l. c.) sehr interessante Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, dass die entstehende bekannte Färbung auf dem Phenolcharakter des Tannins und der Gallussäure beruht und dass phenolartige Körper mit Eisensalzen auf Papier fixirbare, kräftige Färbungen dann liefern, wenn sie entweder zwei freie Hydroxylgruppen in Orthostellung oder eine freie Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, ebenfalls in Orthostellung zu einander enthalten. Aber diese Orthostellung genügt allein nicht, um mit Eisensalzen Färbungen von der für Eisengallustinte verlangten Widerstandsfähigkeit zu liefern, sondern es ist hierzu noch unumgänglich nothwendig die Anwesenheit dreier freier und benachbarter Phenolhydroxyle, welche also als die charakteristische tinctogene Atomgruppierung anzusehen sind. Lediglich die mit letzteren phenolartigen Körpern und Eisensalzen erhaltenen Färbungen besitzen genügende Wasserbeständigkeit, während die Färbungen der erstgenannten Phenole verschwinden, wenn man sie nach erfolgtem Trocknen einige Tage mit Wasser behandelt.

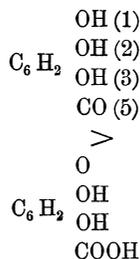
Nur die freien Phenolhydroxyle, nicht aber die Kernwasserstoffe nehmen an der chemischen Reaction wesentlichen Antheil. Substitution der letzteren übt aber auf die Nüance der Färbung einen bedeutenden Einfluss aus. So färbt Pyrogallol mit fast schwarzer Farbe mit einem Stich in's Braune, Tribrompyrogallol aber mit blauer, sodann Gallussäure mit blauschwarzer, Monobromgallussäure aber mit schwarzblauer und Dibromgallussäure mit

¹⁾ Näheres hierüber siehe bei Tintenprüfung, S. 511.

blauer Farbe an. Weiter lehrt das Verhalten des Gallussäuremethyl- und Aethylesters, dass das Carboxyl in der Gallussäure thatächlich nicht tinctogen wirkt, da diese Ester beinahe noch intensiver anfärben als die Gallussäure selbst. Dagegen wird durch Substitution des Hydroxylwasserstoffes durch Radicale die Fähigkeit der phenolartigen Körper, mit Eisensalzen beständige und fixirbare Färbungen zu liefern, aufgehoben. Triacethylgallussäure, Triäthylpyrogallol, Pentaacetyltannin giebt gar keine Färbung mit Eisenvitriol.

Hämatoxylin — als Derivat des Pyrogallols — giebt mit Eisenvitriol eine sehr kräftige, schwarze und dauerhafte Färbung, während die entsprechende Chromverbindung gleich dem Blauholzfarbstoff als solchem wenig beständig ist.

Sehr auffallend ist die Thatsache, dass die durch Tannin mit Eisenvitriol hervorgerufene Färbung von sehr geringer Intensität ist. Wenn Tannin wirklich reine Digallussäure ist, so ist nicht einzusehen, warum es so schwach anfärbt, da man doch von einem Pyrogallolderivat mit 5 freien Phenolhydroxylen, von denen mindestens 3 benachbart



sind (siehe beistehende Constitutionsformel), eine sehr intensive Färbung erwarten sollte.

Schluttig und Neumann (l. c.) heben desshalb mit Recht hervor, dass man das Tannin durchaus nicht als diejenige Gallussubstanz ansehen darf, welche vor allen anderen befähigt wäre, mit Eisensalzen schwarze Schriftzüge zu liefern. Im Gegentheil, unter den Derivaten der Gallussäure gehört das Tannin mit zu den am wenigsten hierzu befähigten Körpern. Allerdings ist die Verwendung der anderen Gallussäurederivate zur Tintenfabrikation wegen des hohen Herstellungspreises und der Schwierigkeit ihrer Beschaffung, z. Th. auch wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser vorderhand ausgeschlossen. Dagegen ist die Ansicht, dass die Galläpfel — und zwar ohne Unterschied der einzelnen Sorten — das einzig zulässige Gerbsäurerohmaterial für die Bereitung einer Eisengallustinte von documentarischem Werthe seien, eine irrige. Denn es giebt verschiedene Extracte, wie diejenigen der Knoppeln und des Sumachs, welche wirksamer als Tannin sind, während von den übrigen

eisenbläuernden Gerbstoffen Dividivi, Myrabolanen und Valonea dem Tannin fast gleichwerthige Extracte liefern.

Schluttig und Neumann (l. c.) verstehen unter Tinte eine zum Schreiben geeignete Flüssigkeit, welche

1. eine klare, filtrirbare Lösung ist, keine Suspension darstellt;
2. leichtflüssig ist und längere Zeit bleibt, d. h. leicht aus der Feder fließt, weder stockt, noch tropft oder auf dem Papiere breitläuft;
3. längere Haltbarkeit im Glase besitzt, d. h. im Tintenflasse
 - a) nur langsam geringen Satz,
 - b) auf der Oberfläche keine hautartigen Ausscheidungen, keinen Wandbeschlag und nie Schimmel bildet;
4. an einer guten Feder nur einen geringen lackartig glatten, nicht aber locker krustenartigen Ansatz erzeugt;
5. keinen hervortretenden Geruch besitzt;
6. nicht zu sauer ist und gutes Papier nicht durchdringt;
7. eine intensive Farbe besitzt, die weder in der Flüssigkeit noch auf dem Papiere heller wird oder ganz bleicht (im letzteren Falle vom Eintritt der völligen Trockenheit an gerechnet, denn feuchte Linien erscheinen stets dunkler als trockene);
8. Schriftzüge liefert, welche nach dem Trocknen nicht klebrig sind.

Diese Eigenschaften soll jede gute Tinte besitzen, sei sie Schreib- oder Copirtinte.

Von den Schreibtinten ist weiter zu verlangen, dass sie

9. Schriftzüge liefern, welche nach achttägigem Trocknen weder durch Wasser noch Alkohol — selbst bei tagelanger Behandlung damit — derartig entfernt werden können, dass sie unleserlich werden.

Hinsichtlich der Beständigkeit ihrer Schriftzüge gegenüber Luft und Licht theilen die genannten Verfasser die Schreibtinten ein in

- a) unvergängliche oder Klasse I und
- b) vergängliche oder Klasse II.

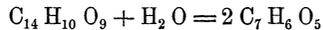
Die unvergänglichen Tinten sind die sogenannten Eisengallustinten von dokumentarischem Werthe; sie müssen ausser den bis jetzt genannten Eigenschaften

10. einen bestimmten Minimalgehalt an Eisen und
11. einen genügenden Gallusgehalt besitzen, d. h. Schriftzüge liefern, welche nach dem Trocknen innerhalb acht Tagen in tiefes Schwarz übergehen und dann selbst nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser und Alkohol noch einen bestimmten Grad von Schwärze behalten.

Die sub 1, 3, 4, 5, 6 aufgeführten Forderungen an die Tinten der Klasse I sind in den Eingangs erwähnten „Grundsätzen für amtliche Tinten-

prüfung“ nicht erwähnt, während speciell gerade 1 und 3 für die Beurtheilung einer Tinte von einschneidendster Bedeutung ist.

Bei der amtlichen Untersuchung, wie sie die mit der chemisch-technischen Versuchsanstalt verbundene Abtheilung für Tintenprüfung ausführt, wird ein Minimalgehalt von 30 g Gerbsäure und 4 g metallisches Eisen (= 20 g Eisenvitriol) im Liter vorausgesetzt. Schluttig und Neumann schlagen als Minimalgehalt an Eisen 6 statt 4 g vor und ersetzen nach der Gleichung



6,6 Th. Tannin durch 7,7 Th. krystallisirte Gallussäure¹⁾ (entspr. 6,9 Th. wasserfreier), wodurch die Schriftzüge tiefere Schwärze annehmen. Die genannten Chemiker nehmen eine Tinte von der Zusammensetzung:

23,4 g Tannin,
 7,7 - Gallussäure (kryst.),
 30,0 - Eisenvitriol,
 10,0 - Gummi arabicum,
 2,5 - HCl, entspr. Salzsäure und
 1,0 - Carbolsäure

als Typus für Eisengallustinten an und vergleichen mit ihr alle zu prüfenden Tinten. Diese Typentinte soll nicht etwa das Ideal einer Eisengallustinte darstellen, sondern im Gegentheil quasi die unterste zulässige Grenze für die Güte einer Tinte der Klasse I bezeichnen.

Die Bereitung dieses Typus geschieht in der Weise, dass man Tannin und Gallussäure in etwas erwärmtem (bis etwa 50°) Wasser löst und dieser soweit als zulässig verdünnten Lösung dann die Gummilösung, die Salzsäure, die Eisenvitriollösung und die Carbolsäure zusetzt. Nachdem auf 1 Liter aufgefüllt und gut gemengt worden ist, lässt man mindestens vier Tage an mässig warmem Orte (10—15°) stehen und zieht darauf die klare Lösung von dem inzwischen entstandenen geringen Bodensatze (Unreinigkeiten des Tannins und in Folge Kalkgehaltes des Gummis mit Eisenvitriol gebildeter Gyps) ab. Eine Fällung des Tannins durch die Salzsäure ist, wenn man die Flüssigkeiten vorsichtig in möglichster Verdünnung mengt, bei diesen Quantitäten nicht zu befürchten. Filtration ist hierbei thunlichst zu vermeiden, da nach v. Schröder²⁾ Filtrirpapier nicht unbedeutende Mengen Gerbsäure absorbirt; lässt sich die Filtration nicht vermeiden, so empfiehlt v. Schröder zu diesem Zwecke das „feinste weisse Filtrirpapier“ (37 × 46 cm) von H. Trommsdorff in Erfurt, da dieses nur geringe Absorptionsfähigkeit für Gerbstoff besitzt.

¹⁾ Wegen der Schwerlöslichkeit der Gallussäure in kaltem Wasser (1:130 bei 15°) kann man keine grössere Menge Tannin durch dieselbe ersetzen.

²⁾ Dingl. **269**, Heft I.

Die eigentliche Tintenprüfung.

(Nach Schluttig und Neumann l. c.)

A. Tinten der Klasse I.

1. Vorprüfung. Man öffnet die Tintenflasche vorsichtig, indem man jedes Schütteln vermeidet, pipettirt etwa 10—15 ccm Tinte heraus und verschliesst die Flasche sofort wieder durch einen Kork zwar luftdicht, aber so lose, dass sie später ohne jedes Rütteln wieder entkorkt werden kann. Darauf lässt man die Tintenflasche drei Tage lang an einem 10—15° warmen Orte ruhig stehen. Die herauspipettirten 10—15 ccm Tinte werden am ersten Tage zur Prüfung auf Nachdunkeln (siehe 3) verwandt. Vorher jedoch ist zu erledigen:

2. Die Herstellung eines Typus von derselben Färbung wie die Tinte. Der auf S. 510 beschriebene Typus einer normalen Eisengallustinte besitzt eine schwache bläulich-graue Färbung und muss noch nachgefärbt werden, um als Vergleichsobject für eine zu prüfende käufliche Tinte dienen zu können. Denn nur gleichartig und gleichkräftig gefärbte Tinten können mit einander hinsichtlich ihres Vermögens, schwarz nachzudunkeln, verglichen werden. Wollte man eine Tinte, welche mit blauer Farbe aus der Feder fließt, mit einer grün gefärbten vergleichen, so würde man ebenso leicht grobe Fehler begehen können, wie bei der Vergleichung einer hellen mit einer dunklen Tinte. Desshalb muss der Typus jedesmal genau so wie die zu prüfende Tinte gefärbt werden.

Zu diesem Zweck hält man sich mehrere verschiedenartig und verschieden stark gefärbte Typen vorrätzig und mengt diese dann zur Erzeugung des gewünschten Farbtones mit einander. Die Verfasser benutzen vier Compositionen. Die angewendeten Farben sind:

Blau = Bayrisch-Blau DSF der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin,

Roth = Nacarat S derselben Fabrik,

Grün = Säure-Grün VBSPo von K. Oehler in Offenbach,

Braun = Kastanienbraun derselben Fabrik.

Beispielsweise erhält man einen mittelkräftig

	blau	grün	roth	schwarz fließenden Typus
durch	2,2 g	1,0 g	—	2,5 g Blau
	—	2,5 g	—	0,5 g Grün
	—	—	2,5 g	— Roth
	—	—	—	3,5 g Braun

pro Liter.

Durch Vermehrung oder Verminderung dieser Farbensätze (letztere am schnellsten erreicht durch Mengen mit dem ungefärbten Typus), sowie

durch Combination dieser verschiedenen gefärbten Typen mit einander lassen sich in kurzer Zeit alle gewünschten Nüancen erzielen.

3. Prüfung auf Schwarzwerden der Schriftzüge (Nachdunkelungsvermögen). Ein Stück besten weissen Schreibpapieres (Papierklasse I, Stoffklasse I, Festigkeitsklasse I, Normalformat I, Marke „Jungfrau“ No. 1/1014 weiss von F. W. Abel in Magdeburg) wird in einen unter einem Winkel von 45° geneigt aufgestellten Papier-Spann-Rahmen (zu beziehen in Holz oder Eisen vom mechanischen Institut von Oscar Leuner an der Technischen Hochschule in Dresden) straff und glatt wie ein Trommelfell gespannt. Nun pipettirt man mit Hülfe eines mit Marke versehenen Glasröhrchens eine bestimmte Menge Tinte heraus. Dieses Glasröhrchen hat eine lichte Weite von 3,5 mm und eine Länge von 250 mm. Die Marke ist 62 mm vom unteren Ende entfernt, so dass die herauspipettirte Quantität Tinte 0,6 g wiegt. Das untere Ende bleibt zweckmässiger Weise scharfkantig, weil dadurch die Tinte nicht abtropft, während das obere, mit dem Finger zu verschliessende, an den Rändern rund geschmolzen wird.

Damit das Glasröhrchen in allen Fällen bequem und sicher unter demselben Winkel aufgesetzt werden kann, ist ein auf einer Leitschiene hin und her zu schiebendes Gestell am Apparate vorhanden. Indem man das Glasröhrchen in die Rinne dieses Gestelles legt, kann man es leicht in allen Fällen in dieselbe Lage (unter 45° zur Papierfläche) bringen. Die überschüssige, auf dem Papier herunterrinnende und von diesem nicht aufgenommene Tinte sammelt sich in einer Rinne.

Saugt man die Tinte in diesem Röhrchen bis zur Marke an und lässt sie dann auf dem Papier durch Lüften des Fingers heruntergleiten, so entsteht ein ca. 6 mm breiter und 270 mm langer Streifen. Hierbei hat man zu beachten, dass keine Luftblasen auf dem Streifen hängen bleiben, weil sonst beim Eintrocknen an ihrer Stelle ein dunkler, zu falschen Ergebnissen führender Fleck entstehen würde.

Hat man so mit den betreffenden Tinten die gewünschte Zahl Streifen¹⁾ dargestellt, so lässt man den Rahmen mit dem Papierbogen so lange in derselben Lage, bis die Tinte auf dem Streifen vollkommen eingetrocknet ist. Der Streifen fällt im Allgemeinen um so schmaler aus, je grösser die Copirfähigkeit der Tinte ist. Um diese, wenn auch nur geringe Fehlerquelle zu vermeiden, verdünnen Schluttig und Neumann die Tinten vor Herstellung der Streifen sämmtlich mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers. In dieser verdünnten Tinte geht auch die Bildung des Oxydationsproductes (d. h. das Nachdunkeln) schneller vor sich (was namentlich bei den eine grössere Concentration besitzenden „Schreib- und Copirtinten“

¹⁾ In obigem Apparate können bequem 34 (zur Noth auch 39) Streifen Platz finden.

wünschenswerth ist), und die Farbzusätze wirken weniger störend als in unverdünnter Tinte. Besonders tritt dieser vortheilhafte Unterschied bei den sofort schwarz aus der Feder fließenden Tinten hervor.

Sobald die Streifen vollständig trocken geworden sind, wird der Bogen aus dem Rahmen gespannt und acht Tage lang in einem Raume von Zimmertemperatur, in reiner, besonders von Säuren freien Luft und bei zerstreutem Tageslichte offen dem Einflusse der Luft ausgesetzt. Es ist darauf zu achten, dass der Bogen während dieser Zeit beständig unbedeckt bleibt, da der Oxydationsprocess sofort beeinträchtigt wird, wenn der Bogen durch einen anderen zeitweilig (besonders bald nach dem Eintrocknen) bedeckt wird.

Zur Vollendung des Oxydationsprocesses sind durchschnittlich acht Tage erforderlich, häufig aber sieht man bereits während dieser Zeit Unterschiede in der Intensität des Nachdunkelns sich herausbilden. Besonders scharf kann man den Grad der Dunkelheit zweier Streifen beobachten, wenn man den Papierbogen gegen das zerstreute Tageslicht hält.

Nach Ablauf der acht Tage zerschneidet man das Papier, welches die Streifen des Typus und der zu prüfenden Tinte abwechselnd, und zwar mehrmals nebeneinander enthält, in Bänder rechtwinkelig zur Längsrichtung der Streifen und taucht in allen Fällen eines dieser Bänder in Wasser, ein zweites in Alkohol von 85 Proc., ein drittes in Alkohol von 50 Proc. und lässt sie darin mehrere Tage. Zeigt sich dann, dass bei einem der so behandelten Streifen derjenige der Tinte heller geworden ist, als der des Typus, so ist die betreffende Tinte als nicht genügend widerstandsfähig, d. h. als entweder zu arm an Gallussubstanzen oder auch als zu sauer zu verwerfen.

Dieses nachträgliche Behandeln der trockenen Tinte mit Wasser resp. (entsprechend der verschiedenen Natur der als Zusätze verwendeten Theerfarbstoffe, die durch diese Manipulation gelöst und entfernt werden sollen) mit Alkohol ist von besonderer Wichtigkeit. Es giebt Aufschluss darüber, ob das eingetretene Nachdunkeln nur von Substanzen herrührt, welche drei benachbarte freie Phenolhydroxyle enthalten, also eigentliche „Gallussubstanzen“ sind, oder ob es etwa zum Theil oder ganz von jenen Orthodioxy-Derivaten und Orthooxycarbonsäuren herrührt, welche mit Eisensalzen ebenfalls auf Papier fixirbare, aber nicht wasserbeständige Färbungen liefern (vgl. S. 507).

Je grösser der Gehalt einer Tinte an freier Säure und je stärker dieselbe ist, desto langsamer dunkeln die Schriftzüge nach, und es ist auch eine Tinte zu verwerfen, welche zwar an und für sich den genügenden Gehalt an Gallussubstanzen besitzt, daneben aber so sauer ist, dass sie nur zu schwach oder zu langsam nachdunkelt.

4. Prüfung auf Haltbarkeit im Glase. Eine gut abgelagerte Tinte soll sich in festverschlossener Flasche mindestens ein Jahr halten, ohne

dass sie an den Seitenwänden eine Kruste ansetzt, vorausgesetzt, dass sie während dieser Zeit nicht zu stark abgekühlt wird. Bei einer sonst völlig tadellosen Tinte kann es jedoch vorkommen, dass sich in der Versandflasche am Boden und an den Seitenwänden Beschläge von Ausscheidungen bilden, wenn die Tinte in Folge plötzlich gesteigerten Bedarfes zu jung aus der Fabrik verschickt wurde, oder wenn sie zeitweilig an zu kaltem Orte gestanden hat. Eine aus derartigen Ursachen erfolgende Ausscheidung muss aber 3 Tage nach Ankunft der Flaschen beendet sein. Desshalb die Vorschrift (siehe unter 1. Vorprüfung S. 511), die lose verkorkte Flasche 3 Tage stehen zu lassen bis zur Vornahme der Prüfung auf Haltbarkeit. Ein nach Ablauf dieser Zeit noch entstehender Bodensatz ist nicht mehr eine Folge der Jugend, sondern nur die einer fortschreitenden Zersetzung. Letztere wird auch unter allen Umständen durch die sog. Blätterbildung an der Oberfläche angezeigt, während ein Wandbeschlag niemals allein, sondern stets gleichzeitig mit Blätterbildung oder Bodensatz auftritt. Man darf ihn wohl als Uebergang zwischen beiden Arten der Ausscheidung betrachten.

Von der auf Haltbarkeit zu prüfenden Tinte werden nach 3 tägigem ruhigen Stehen der Flasche 50 ccm aus der Mitte der Flüssigkeit herauspipettirt. Dieses Probenehmen geschieht sofort nach dem Oeffnen der Flasche. Die Probe wird alsdann durch ein kleines Faltenfilter aus feinstem weissen Filtrirpapier filtrirt, wobei man Sorge tragen muss, dass die durchfiltrirnde Flüssigkeit nicht übermässig mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt. Man wird daher alles Tropfen zu vermeiden suchen und den Trichter so stellen, dass er mit der Spitze in das Filtrat taucht. Von diesem Filtrate pipettirt man dann genau 25 ccm in eine vollkommen reine und trockene Flasche aus weissem Glase, welche 500 ccm fasst, cylindrische Form und geraden Boden besitzt. Die Höhe derselben beträgt 185 mm, ihr Durchmesser 72 mm. Die Mündung wird lose durch eine Kappe aus Fliesspapier bedeckt, damit nicht Staub etc. in das Innere gelangen kann.

Eine so beschickte Flasche, in welcher die Flüssigkeit etwa 12 mm hoch steht, wird nun in einem Raume aufgestellt von Zimmertemperatur, in reiner, säure- und ammoniakfreier Luft und an zerstreutem Tageslicht. Die Flasche wird mehrere Tage beobachtet. Will man sie zur näheren Besichtigung in die Hand nehmen, so hat man jede schüttelnde Bewegung sorgfältig zu vermeiden, da sonst etwa an der Oberfläche gebildete hautartige Ausscheidungen niedersinken, als Bodensatz zum Vorschein kommen und dadurch falsche Deutung finden würden.

Eine Tinte der Klasse I muss sich unter den beschriebenen Verhältnissen in 25 ccm Probe mindestens 14 Tage lang völlig intact erhalten. (Der auf S. 510 erwähnte Typus für Eisengallustinten zeigt während der ersten 3 Wochen keine Spur von Veränderung.)

5. Leichtflüssigkeit. Man kann dieselbe (ebenso wie das Nachdunkelungsvermögen, S. 512) am einfachsten durch Probeschreiben ermitteln. Häufig wird einer Tinte vorgeworfen, dass sie schlechte Schreibfähigkeit besitze, dass sie bald stocke, bald breitlaufe, während hierbei nicht die Tinte, sondern die Schreibfeder oder in der Regel das Papier Schuld ist. Eine derartige mangelhafte Beschaffenheit des Papiers wird recht empfindlich durch vergleichendes Probeschreiben mit Brenzcatechin-Eisenvitriollösung nachgewiesen, während andere Flüssigkeiten kaum Unterschiede bemerken lassen. Man findet mittelst dieser Reaction bei gewissen, sogar besseren Papiersorten auf ein und demselben Bogen einzelne Stellen, auf welchen die Tinte schmiert und breitläuft oder auch stockt, während der übrige Theil des Papiers tadellos ist.

Ausser diesen Proben kann man aber schon aus der Form der bei der Prüfung auf Schwarzwerden der Schriftzüge (S. 512) hergestellten Tintenstreifen einen Schluss auf den Flüssigkeitsgrad der Tinte ziehen. An der Stelle nämlich, wo das Glasrohr auf den Papierbogen aufgesetzt wurde, also am Kopf des Streifens, bemerkt man eine ovale Verbreiterung desselben. Bei einer sehr leichtflüssigen Tinte besitzt jener Kopf bedeutend grösseren Umfang, und die Breite des Streifens nimmt nach unten zu ab. Bei den Schreib- und Copirtinten ist im Allgemeinen der Streifen etwas schmaler als bei den Schreibtinten.

6. Durchschlagkraft. Diese Beobachtung lässt sich ausser an den Schriftproben ebenfalls sehr bequem an jenen Streifen anstellen, wobei man den Typus als Maassstab verwendet.

7. Klebrigkeit der Schriftzüge. Man beschreibt ein Stück Normalpapier (S. 512) mit der fraglichen Tinte und dem Typus, und zwar abwechselnd mehrere Zeilen untereinander, und vergleicht die Klebrigkeit nach dem Trocknen durch Aufdrücken der Hand oder eines Stückes Papier. Die Schriftzüge copirfähiger Eisengallustinten dürfen zwar nicht so schnell eintrocknen, wie die der nicht copirfähigen, eine wirkliche Klebrigkeit darf indessen auch bei den Copirtinten nicht bemerkbar sein.

8. Copirfähigkeit. Man will oft constatiren, dass eine reine sog. Schreib- oder Buchtinte so gut wie gar nicht, eine Copirtinte aber mehr oder minder stark copirt, wozu man am besten die nach No. 3 S. 512 hergestellten trocken gewordenen Tintenstreifen des Typus und der fraglichen Tinte in Bänder rechtwinkelig zur Längsrichtung der Streifen zerschneidet und ein solches Band, mit feuchtem, vier- bis achtfach zusammengefaltetem Copirpapier bedeckt, fünf Minuten lang unter der Copirpresse liegen lässt. Die Unterschiede in der Copirfähigkeit treten in den verschiedenen Lagen des Copirpapiers, diejenigen im dunkleren oder helleren Zurückbleiben dagegen auf dem Schreibpapiere ungemein schwach und deutlich hervor. Indem man das eine dieser Bänder 1 Stunde nach

Herstellung der Streifen, ein anderes 24, ein drittes 48 Stunden nachher copirt, kann man beobachten, ob die Copirfähigkeit verschiedener Tinten mit der Zeit gleich schnell abnimmt oder nicht. Die Unterschiede machen sich bei diesen Streifen bedeutend schärfer als bei gewöhnlichen Schriftzügen bemerkbar.

9. Der Identitätsnachweis zweier Tintenproben, welche sich äusserlich gleichen, wird ausser durch Vergleichung der specifischen Gewichte, der Veraschrungsrückstände und der Haltbarkeit im Glase durch Behandlung der nach No. 3 hergestellten, rechtwinkelig zur Längsrichtung zerschnittenen Streifen mit Wasser, 50- und 85 proc. Alkohol und durch Vergleichung der Copirfähigkeit der Streifen auf derartigen Bändern durch fünfminutenlanges Pressen unter feuchtem, sechsfach gefaltetem Copirpapier, sowohl nach einer Stunde, als auch nach ein und zwei Tagen seit Herstellung der Streifen geliefert. Zweckmässig stellt man auch Streifen auf Fliesspapier her und vergleicht die entsprechenden Färbungen und Zeichnungen. Bei gerichtlichen Untersuchungen dienen diese zum Identitätsnachweis hergestellten Copien sammt den entsprechenden Streifen als Beweismaterial.

10. Der Eisengehalt, die einzige den Händen des Chemikers unbedingt zu überweisende Prüfung, wird nach bekannten Methoden, aber nur dann ausgeführt, wenn alle übrigen Prüfungen ein befriedigendes Resultat ergaben. Oder man kann auch umgekehrt zuerst den Eisengehalt feststellen und bei zu niedrigem Befunde desselben jede fernere Prüfung als überflüssig wegfallen lassen.

B. Tinten der Klasse II.

Die Prüfung derselben erstreckt sich (ebenfalls nach Schluttig und Neumann l. c.) auf: dreitägige Haltbarkeit im Glase, Verhalten der Schriftzüge nach dem Trocknen gegen Wasser und Alkohol, Flüssigkeitsgrad, Durchschlagkraft und Klebrigkeit (genau wie bei den Tinten der Klasse I zu bestimmen).

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe.

Von

Dr. C. Counciler,

Professor der Chemie a. d. kgl. Forstakademie in Münden.

I. Gerbstoffbestimmung.

Vielleicht hat die quantitative Analyse in keinem anderen Falle mit so grossen Schwierigkeiten zu ringen, wie bei der Bestimmung des Gerbstoffs. Die gerbenden Substanzen sind chemisch meist noch nicht genügend gekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in Form wohl charakterisirter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des Gerbwerts bedarf, sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exacten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Dagegen kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man „Gerbstoff“ definirt als „das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche aus Lösungen durch Haut aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren“. Es werden hierbei in den meisten Fällen mehrere verschiedene chemische Verbindungen sein, welche man unter dem Gesamtnamen „Gerbstoff oder gerbende Substanz“ bestimmt.

Die Versuchstationen führen derartige quantitative Analysen entweder titirend nach der Löwenthal'schen (von v. Schroeder verbesserten) oder nach der gewichtsanalytischen Methode aus. Zu diesen ist in neuerer Zeit noch eine dritte Methode getreten, die von Gantter. — Man bringt den Gerbstoff in Lösung und ermittelt entweder den Chamäleonverbrauch (Löwenthal, Gantter) oder den Trockensubstanzgehalt (gewichtsanalytische Methode) eines aliquoten Theils der Lösung vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffs mittelst Hautpulver. In beiden Fällen wird der Gerbstoff aus der Differenz berechnet.

A. Löwenthal'sche Methode, neuerdings verbessert durch v. Schroeder¹⁾.

Princip. Der in Lösung gebrachte Gerbstoff wird durch Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerthe oxydirt. Aus der Quantität des Chamäleonverbrauchs wird auf die Menge des vorhandenen Gerbstoffs geschlossen. — Da die gerbstoffhaltigen Lösungen im Allgemeinen auch solche reducirende Substanzen enthalten, welche nicht Gerbstoffe sind, wird zuerst der Chamäleonverbrauch (a) der ursprünglichen Lösung, sodann derjenige eines gleichen Volumens der mittelst Hautpulver von Gerbstoff befreiten Lösung (b) festgestellt. Die Differenz (a—b) ergibt den Chamäleonverbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Erforderliche Chemikalien.

1. Chamäleonlösung. 10 g reinstes übermangansaures Kali werden in destillirtem Wasser zu 6 l gelöst.

2. Indiglösung. 30 g festes indigschwefelsaures Natron werden lufttrocken in 3 l verdünnte Schwefelsäure (1:5 Volum) gebracht, dazu 3 l destillirtes Wasser gegeben und stark geschüttelt, bis die Lösung erfolgt; alsdann wird filtrirt.

Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indiglösung zu $\frac{3}{4}$ Liter Wasser zugefügt; diese reduciren ca. 10,7 ccm der Chamäleonlösung 1.

3. Hautpulver. Muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandtheile abgeben, welche Chamäleonlösung reduciren. Zur Sicherheit führt man eine blinde Bestimmung mit 3 g Hautpulver aus.

4. Reinstes Tannin (siehe unter: Feststellung des Titors).

Jede grössere Fabrik chemisch-pharmaceutischer Präparate liefert Chamäleon, indigschwefelsaures Natron, Hautpulver und Tannin.

Ausführung des Titirens.

Zu der Indiglösung und Gerbstoff enthaltenden, auf $\frac{3}{4}$ l verdünnten Flüssigkeit lässt man aus einer Geissler'schen Glashahnbürette die Chamäleonlösung fliessen.

¹⁾ Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthal'sche Methode von Prof. Dr. J. v. Schroeder 1885; im Auszuge: Fresenius' Zeitschr. XXV (1886) S. 121—132.

Vergl. auch Neubauer's Untersuchungen in: Die Schälung der Eichenrinden zu jeder Jahreszeit, von W. Wohmann, C. Neubauer und C. Lotichius, 1873.

Ferner: F. Kathreiner, Dingl. 227, S. 481 u. f. F. Simand, Dingl. 244, S. 391 u. f.; 246, S. 133—140.

a) Tröpfelmethode. Nach Neubauer stellt man den Hahn der Burette so ein, dass die Chamäleonlösung langsam tropfenweise (beiläufig ca. 1 Tropfen in der Secunde) in die zu titirende Lösung fällt; während des Eintropfens rührt man fortwährend heftig mit einem Glasstabe um, bis eine helle grüne Färbung eingetreten ist. Jetzt dreht man den Hahn ab, setzt in einzelnen, sich ganz langsam folgenden Tropfen Chamäleonlösung zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Lösung den letzten grünlichen Schimmer verliert und rein gelb wird.

b) Eincubikcentimeterverfahren. Nach v. Schroeder lässt man immer auf einmal 1 ccm Chamäleonlösung einfließen und rührt nach jedem Zusatz 5—10 Secunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so lässt man vorsichtig nur 2—3 Tropfen auf einmal zufließen, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint.

Das starkwandige Becherglas, welches die zu titirende Lösung enthält, stellt man auf eine weisse Porzellanplatte, um das Ende der Reaction scharf erkennen zu können.

Man hüte sich sorgfältig vor dem Uebertitiren, da ein Zurücktitiren nicht möglich ist.

Bei der Ausführung einer Gerbstoffbestimmung muss man möglichst genau dieselben Bedingungen einhalten, wie bei der Titerstellung.

Der Chamäleonverbrauch ist eine Function mehrerer Variablen, namentlich ist er abhängig von der Zeit, d. h. der Geschwindigkeit, mit welcher die Chamäleonlösung der zu titirenden Lösung zugemischt wird.

Hat man also nach der „Tröpfelmethode“ den Wirkungswerth einer Chamäleonlösung festgestellt, so muss man nach derselben Methode arbeiten, wenn es sich darum handelt, mit dieser Lösung unter Zugrundelegung des gefundenen Titors (s. w. u.) eine Analyse auszuführen.

Feststellung des Titors der Chamäleonlösung.

Ein möglichst reines Tannin des Handels wird folgendermaassen geprüft. Man löst 2 g lufttrocken zu 1 l und bestimmt den gesammten Chamäleonverbrauch von 10 ccm dieser Lösung (unter Zusatz von Indigolösung, deren bekannter Reductionswerth abgezogen wird, siehe oben).

Ferner bestimmt man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver [50 ccm der Tanninlösung werden (in einem gut schliessenden Glasgefäss mit Glasstopfen) mit 3 g eingeweichtem und zuvor wieder gut ausgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln etwa 18 bis 20 Stunden behandelt, dann filtrirt man und titirt wieder 10 ccm].

Beträgt der Chamäleonverbrauch des Hautfiltrats nicht mehr als

10 Proc. des Gesamtchamäleonverbrauchs, so ist das Tannin zur Titerstellung brauchbar. Durch Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt desselben und berechnet aus dem bereits gemachten Versuch („Gesamtchamäleonverbrauch“, s. o.) den Titer nach Trockensubstanz des Tannin; der so erhaltene Titer giebt, mit 1,05 multiplicirt, den wahren Titer.

Dass man den Titer nach Tannin, nicht nach Oxalsäure u. dgl. stellt, hat darin seinen Grund, dass sich bei diesem die Abhängigkeit des Chamäleonverbrauchs von der Ausführung (Schnelligkeit u. s. w.) des Titirens in gleicher Weise zeigt, wie bei den der Analyse zu unterwerfenden Gerbstofflösungen, während dies bei Oxalsäure, schwefelsaurem Eisenoxydul u. s. w. nicht der Fall ist.

Gang der Gerbstoffanalyse.

1. Bereitung der Gerbstofflösungen.

a) Extracte löst man in heissem Wasser und filtrirt, wenn nöthig.

b) Rohen Gerbmaterialien (Rinden, Früchten, Hölzern u. s. w.) entzieht man den Gerbstoff am zweckmässigsten mittelst des Tharander Extractionsapparates (s. w. u.). Man bringt die abgepresste Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l bei Aichungstemperatur und filtrirt, wenn dieselbe nicht gänzlich klar ist, einen aliquoten Theil.

Zu einer Analyse verwende man

20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 5—10 Proc.,

10 g - - - - 10—20 -

5 g - - noch mehr Procente Gerbstoff in der zu analysirenden Substanz enthalten sind. Die gerbstoffreichsten Substanzen (Quebrachoextract mit 66 und mehr Procent-Gehalt u. dgl.) können in noch geringerer Quantität (3 g) zur Analyse genommen werden.

Anm. Die Musterziehung ist bei Gerbmaterialien ziemlich schwierig. Am besten lässt sich natürlich aus einem bereits gemahlten und gut gemischtem Material Muster ziehen. Dagegen kann man durch ungeschickte Probeentnahme aus demselben Raummeter Eichenspiegelerde Muster von 5 und von 10 Proc. Gerbstoffgehalt bekommen. Ueber die zweckmässigste Art, Proben zu entnehmen, sind verschiedene Vorschriften, u. A. von Fr. Kathreiner, gegeben worden.

2. Titiren der Gerbstofflösungen.

Den Gehalt einer wässrigen Lösung an Gerbstoff bestimmt man nach der Löwenthal-v. Schroeder'schen Methode durch Titiren von 10 ccm Lösung (vergl. S. 519) vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (3 g auf 50 ccm Lösung, wie bei der Feststellung des Titers).

Die Gerbstofflösung muss einen derartigen Gehalt haben, dass 10 ccm derselben 4—10 ccm Chamäleonlösung reduciren (nicht mehr oder noch weniger, da zwischen Gerbstoffgehalt und Chamäleonverbrauch nicht vollständige Proportionalität herrscht).

Extractionsapparate. Aus der grossen Zahl derselben seien hier nur erwähnt:

a) die v. Schroeder'sche Presse¹⁾;

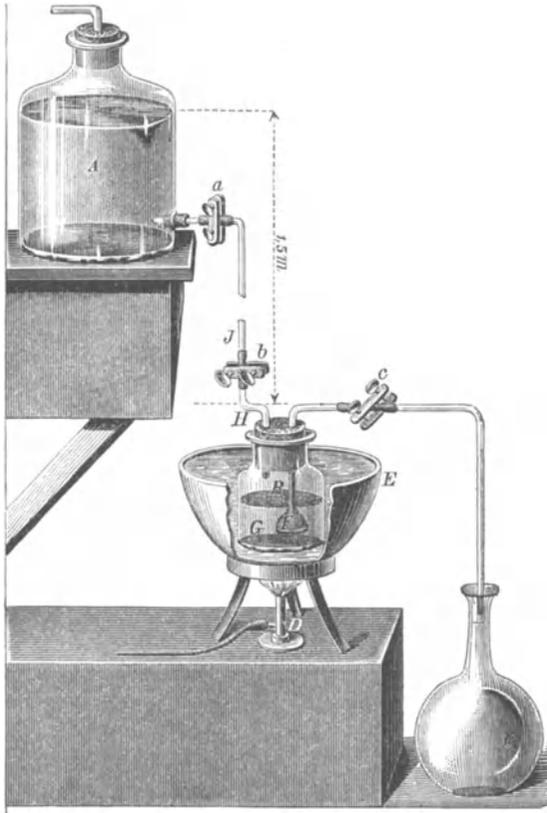
b) die Real'sche Presse; bei beiden ist der Haupttheil aus Zinn hergestellt; die letztere diente früher als Hilfsmittel zur Bestimmung des leichtlöslichen Gerbstoffs.

Weit bequemer arbeitet man mit dem Tharander Extractionsapparat von v. Schroeder und Koch. — In ein weitmündiges, starkwandiges Glas *B* (s. Fig. 63), welches 200 ccm fasst, bringt man zunächst eine etwa 1 cm hohe Schicht Seesand, der mit heisser Salzsäure und darauf mit Wasser völlig extrahirt, später gut getrocknet ist; sodann das zu extrahirende Gerbmateriale *G*, feuchtet dasselbe mit Wasser an, füllt dann das Gefäss *B* mit Wasser und setzt einen genau passenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen auf. Durch die eine Durchbohrung geht eine 2 mal rechthöckig gebogene Glasröhre *H*, deren eines Ende dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist; durch die andere Durchbohrung ist ein ebenfalls rechthöckig gebogenes Rohr geführt, welches fast bis auf den Boden des Extractionsgefässes *B* reicht und sich am unteren Ende bauchig erweitert (*F*). Am besten stellt man dasselbe aus einem sogenannten Glocken-trichterrohr her, wie solches für Gasentwicklung häufig gebraucht wird; man steckt selbiges durch die Durchbohrung des Gummistopfens und biegt es sodann rechthöckig. Die Glocke *F* hat unten einen vorspringenden Rand und ist mit einer doppelten Lage Beuteltuch (Müllergaze) dicht um-bunden, so dass zwar Flüssigkeiten, nicht aber feste Stoffe aus *B* nach *F* passiren können. Das untere Ende von *F* ragt bis in den Seesand hinein. Man stellt das gänzlich gefüllte und mit dem die Röhre *H* und den Trichter *F* tragenden Gummistopfen geschlossene Extractionsgefäss *B* auf Filtrirpapier in das von einem Dreifuss getragene Wasserbad *E*, befestigt den Gummistopfen sicher mittelst eines Champagnerknotens, füllt auch das Rohr *H* mit Wasser und verbindet es bei *b* durch einen Gummischlauch mit dem Druckrohr *J*, welches aus dem mindestens 2 l Wasser fassenden Reservoir *A* mit Wasser gefüllt wird. *a* und *b* sind mit je 2 Schrauben versehene Quetschhähne, welche den Wasserzuzfluss zu reguliren oder nach Bedarf abzustellen gestatten. Die Druckhöhe der Wassersäule betrage ca. $1\frac{1}{2}$ m. — Durch den mit ebenfalls 2 Schrauben tragendem Quetschhahn

¹⁾ Bericht über die Verhandlungen der Commission betr. Gerbstoffbestimmung, S. 66.

versehenen Gummischlauch bei *c*, der zunächst geschlossen ist, kann das Trichterrohr mit dem rechtwinklig gebogenen, in den Literkolben *C* mündenden Abflussrohr in Verbindung gesetzt werden. — Dieser Apparat gestattet die gesonderte Bestimmung des leicht und schwer löslichen Gerbstoffes, ohne dass man nöthig hat, das Gerbmateriale in einen anderen Apparat zu bringen; nachdem dasselbe bei geöffnetem Quetschhahn *a* und *b*, während *c* geschlossen ist, dem Druck der angegebenen Wassersäule

Fig. 63.



15 Stunden lang ausgesetzt gewesen ist, hat man nur nöthig, den Quetschhahn bei *c* zu öffnen und den Abfluss so zu reguliren, dass das 1 l fassende Gefäß *C* in 2 Stunden bis zur Marke gefüllt ist. Dasselbe enthält alsdann den leichtlöslichen Gerbstoff. Man stellt sodann bei *c* den Abfluss ab, erhitzt das Wasserbad *E* durch die untergesetzte Flamme *D* bis zum Sieden und presst nunmehr den schwerer löslichen Gerbstoff (in Lösung) ab.

Will man den Gesamtgerbstoff bestimmen, so wird gleich vor dem Beginne des Abpressens das Wasserbad *E* zum Sieden erhitzt.

Die Löwenthal'sche Methode in der hier beschriebenen Form kann zur Lösung vieler für die Praxis wichtiger Fragen dienen und hat sich mit Recht sehr eingebürgert. Leider werden jedoch sehr häufig Löwenthal'sche Procente mit Gewichtsprocenten verwechselt. Wenn die Analyse in einer Fichtenrinde 10 Proc. Gerbstoff nach Löwenthal findet, so heisst dies: der aus dieser Fichtenrinde extrahirbare Gerbstoff reducirt (unter den bekannten Bedingungen) soviel Chamäleon, wie wenn 10 Proc. Tannin in dieser Rinde enthalten wären. Dagegen kann das betr. Material 17 Gewichtsprocente enthalten. Dass man nicht Sumach mit Fichtenrinde durch Nebeneinanderstellen der Procente Löwenthal's vergleichen könnte, war längst bekannt. Dagegen glaubte man, Sumach mit Sumach u. s. w., überhaupt verschiedene Muster derselben Art Gerbmateriale mit einander auf Grund der Löwenthal'schen Zahlen vergleichen zu können. Neuere Untersuchungen der Wiener Versuchsstation¹⁾ wiesen indess die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung nach. Das Verhältniss zwischen Löwenthal'schen Procenten und Gewichtsprocenten ist auch bei ein und demselben Gerbmateriale kein constantes, namentlich zeigen sich bei Eichen- und Fichtenlohe sehr starke Differenzen bezw. Variationen.

Aehnliches geht aus den Untersuchungen von Zeumer hervor, der im Laboratorium von Schroeder's arbeitete²⁾.

B. Gewichtsanalytische Methode.

I. Verfahren der Wiener Versuchsstation.

F. Simand³⁾ hat zuerst unter Anwendung von feinem Hautpulver (bezw. demselben gleichwerthigen Hornschläuchen) genauere gewichtsanalytische Bestimmungen, zunächst von Eichengerbstoff, ausgeführt.

Anfang 1886 veröffentlichten F. Simand und B. Weiss⁴⁾ folgende gewichtsanalytische Methode der Gerbstoffextract-Analyse.

1. Wasser- und Aschengehalt werden in 2—3 g Extract bestimmt, indem man zuerst bei 100⁰ bis zum constanten Gewicht trocknet, sodann vorsichtig einäschert. Man löst alsdann soviel Extract in heissem

¹⁾ „Der Gerber“ 1887, S. 2 u. fgd.: Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmateriale, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sogenannten Löwenthal'schen Methode.

²⁾ Thar. forstl. Jahrbuch 1886, Bd. 36, S. 141—211.

³⁾ Dingl. 1882, 246, S. 41, 42.

⁴⁾ „Der Gerber“ 1886, No. 272, S. 1—3; No. 274, S. 26—28; No. 275, S. 39—41.

Wasser zu 1 l, dass in 100 ccm der erkalteten und wieder auf 1 l gebrachten, klar filtrirten Lösung 1—1,2 g Trockensubstanz enthalten ist.

2. Die in heissem Wasser löslichen Körper bestimmt man alsdann durch Eindampfen von 100 ccm der klar filtrirten Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, Trocknen bei 100° und Wägen. Durch Abziehen der Aschenmengen erhält man die lösliche organische Substanz: gerbende Stoffe plus Nichtgerbstoff. — Zieht man von der zu 1 l gelösten Extractmenge Wasser und Asche (nach 1) ab, so erfährt man die entsprechende Quantität löslicher und unlöslicher organischer Substanz. Die Differenz beider ergibt

3. Die in heissem Wasser unlösliche organische Substanz.

4. Bestimmung des Nichtgerbstoffes. Dieselbe wird ausgeführt mittelst des Procter'schen Hautfilters in der durch die Wiener Versuchstation verbesserten Form¹⁾. Eine nicht zu dünnwandige, beiderseits offene, an den Rändern abgeschmolzene Glasröhre, 12 cm hoch und 2,5 cm weit, verschliesst man an einem (dem unteren) Ende durch einen nicht weit in die Röhre hineinreichenden Stopfen und füllt in diese das Hautpulver gleichmässig, ziemlich fest, sodass dasselbe namentlich an der Wand gleichmässig, ohne merkbare Lücken anliegt. Es werden etwa 6 g Hautpulver verwendet; die oberen 3 cm der Röhre bleiben leer. In dieses obere Ende passt luftdicht ein Gummistopfen, welcher in der Mitte durchbohrt ist. Durch diese Bohrung steckt man, bis wenig unter dem Stöpsel heraus, den kurzen Schenkel einer engen, 2 Mal rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, deren horizontaler Theil nur kurz ist (bis 4 cm), wogegen der wieder abwärts gehende Schenkel doppelt so lang ist als die Hautröhre und ein Stückchen Gummischlauch an seinem unteren Ende trägt. Nachdem das obere Ende der Hautröhre mit dem luftdicht passenden Gummistopfen verschlossen ist, richtet man, ohne weiter den Stöpsel zu bewegen, das Heberrohr so, dass dessen Ende ca. $\frac{1}{2}$ cm über dem Hautpulver steht, entfernt den unteren Stöpsel und stellt das so erhaltene Filter in ein enges, mit der Hautröhre gleich hohes Becherglas. In dieses füllt man die gerbstoffhaltige Lösung, lässt stehen, bis sie im Innern der Röhre bis an den Heber gestiegen ist, was nach 1—2 Stunden erfolgt, senkt dann, ohne das Hautrohr ganz aus der Flüssigkeit herauszuheben, das Heberrohr so weit in die farblose, innen stehende Flüssigkeit ein, dass dessen Ende immer noch etwas über der obersten Hautpulverschicht steht, und saugt durch den Schlauch langsam und gleichmässig die Flüssigkeit über die Biegungen des Rohres, bis der Heber von selbst zu wirken anfängt. Man setzt zunächst ein Becherglas unter, bei welchem ein Strich mit dem Schreiberdiamant den Raum von 30 ccm markirt; die

¹⁾ „Der Gerber“ 1887, S. 137.

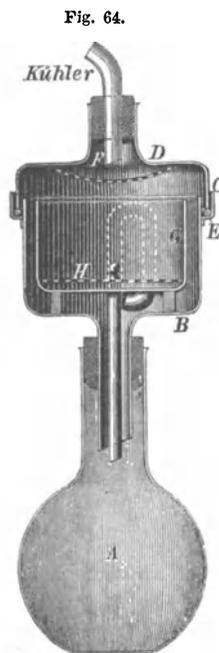
ersten 30 ccm werden weggegossen, die folgenden 100 ccm eingedampft und bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet.

Man wägt, bestimmt den Aschengehalt und wägt wieder. Die Differenz beider Wägungen ergibt die nicht gerbenden Substanzen.

5. Die gerbenden Substanzen findet man, wenn man von den in heissem Wasser löslichen Körpern (2) den Nichtgerbstoff (4) abzieht.

Neuerdings hat die Wiener Versuchsstation dies Verfahren auch auf rohe Gerbmaterien (Rinden, Hölzer u. s. w.) anwendbar zu machen gesucht¹⁾. Hierbei stellt man sich, wie bei den Extracten, durch Erschöpfen des betr. Materials mit heissem Wasser ebenfalls eine Lösung her, die in 100 ccm 1—1,2 g Trockensubstanz enthält. Mit dieser filtrirten Lösung operirt man dann genau in der gleichen Weise wie mit der Extractlösung von gleicher Concentration (s. oben). Zur Extraction hat die Wiener Versuchsstation 2 Apparate vorgeschlagen, die auf demselben Principe basiren, wie der Drechsel'sche Extractionsapparat.

1. (Fig. 64.) *A* ist ein weitmündiger, mehr als 1 l fassender Kolben; in diesen ist durch eine Bohrung des Stöpsels der Mantel *B* gesteckt, gefertigt aus Kupferblech, innen verzinnt. Ein niedriger kupferner Ring *C* ist am oberen Rande des Mantels angelöthet; in die dadurch gebildete Rinne passt der Deckel *D*, ebenfalls aus innen verzinntem Kupferblech hergestellt. Ein in der Rinne untergelegter Kautschukring *E* und zwei an diametral einander gegenüberliegenden Stellen befindliche Bajonettverschlüsse gestatten ein dampfdichtes Aufsetzen des Deckels an den Mantel. Oben schliesst den Deckel ein Korkpfropfen, durch welchen ein ziemlich weites Glasrohr zum Rückflusskühler führt. Inwendig ist an dem Deckel eine runde Zinnplatte *F* angelöthet, die rings gegen die Mitte zu etwas abwärtsgebogen und mit etwa linsengrossen Oeffnungen versehen ist, damit die condensirten Wassertropfen nach allen Seiten herabfallen. In dem von Mantel und Deckel gebildeten Raume steht auf drei Füßen das Gefäss *G* zur Aufnahme des Materials. Dieses Gefäss, sowie das von einer Oeffnung



¹⁾ Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmaterien, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sogen. Löwenthal'schen Methode, unter Mitwirkung von Dir. W. Eitner, F. Simand, J. Meerkatz bearbeitet von Berthold Weiss. „Gerber“ 1887, No. 296 (1. Jan.), S. 1—6.

im Boden ausgehende heberförmige Ausflussrohr und der nahe über dem eigentlichen Boden befindliche, fein durchlöchernte Siebboden *H* sind aus Zinn hergestellt. Das Gefäss *G* ist so gross, dass es bequem das erforderliche Quantum Lohe fasst; wird ein reichhaltigeres Material extrahirt, so setzt man ein gleiches, aber etwa 2 cm niedrigeres Gefäss ein. (Bezugsquelle: Stefan Baumann, Wien VIII, Florianigasse 11.)

Der 2. Apparat, aus Glas gearbeitet, fusst wesentlich auf dem gleichen Princip und bietet keine besonderen Vortheile, ist vielmehr leichter zerbrechlich.

Meist wird die gewogene Menge Material am Abend eingefüllt, über Nacht mit soviel Wasser, als das Gefäss ohne Abflauen fasst, stehen gelassen und am andern Tage durch Erhitzen des Wassers in *A* extrahirt, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. — Nach Eitner, Weiss und Gen. sollen von Fichten- und Eichenrinde, Quebrachholz u. s. w. 50 bis 60 g, von Knoppfern, Valonea u. s. w. 20 bis 25 g extrahirt werden; hierbei soll man, unbeschadet der Richtigkeit der Resultate, die gerbstoffhaltige Lösung kochen können. Diese letztere Behauptung stimmt nicht überein mit den Resultaten, welche Neubauer¹⁾ u. A. für Eichenrinde erhielten.

Schwerer wiegt noch der Umstand, dass nach dem angegebenen Verfahren jederzeit Verluste an Gerbstoff dadurch entstehen, dass aus so concentrirten Lösungen, die in der Siedehitze bereitet sind, schwerlöslicher Gerbstoff beim Erkalten sich abscheidet. Wenn man z. B. nach dem Verfahren der Wiener Versuchsstation 50 bis 60 g Fichtenrinde extrahirt, erhält man eine in der Hitze klare Lösung, die sich jedoch während des Erkaltes trübt und schwerlöslichen Gerbstoff absetzt. Die Wiener Versuchsstation filtrirt diesen offenbar ab, statt ihn zu bestimmen. Manche andere Gerbmaterien geben nach diesem Verfahren eine noch grössere Quantität schwerlöslichen Gerbstoff als Fichtenrinde. Extrahirt man z. B. 40 g einer Cayotarinde von ca. 14 Proc. Löwenthal zu 1 l, so erhält man unter Umständen beim Erkalten über 1 g (Trockensubstanz) eines Absatzes, der grossentheils schwerlöslicher Gerbstoff ist. In einem derartigen Falle konnte ich eine Gewichtsanalyse des Absatzes (nach längerer Behandlung desselben mit erneuten Mengen Wasser) vornehmen; ich fand 0,780 g gerbende Stoffe = 1,95 Proc. der das ursprüngliche Ausgangsmaterial bildenden 40 g Cayotarinde. Selbst die Extraction von nur 20 g Cayota zu 1 l ist nicht ausführbar, ohne dass ein grosser Theil des Gerbstoffes sich beim Erkalten absetzte. Filtrirt man diesen einfach ab und bestimmt die gerbenden Substanzen nur im Filtrat, so verliert die ganze Arbeit selbstredend den Charakter einer quantitativen Analyse.

¹⁾ Die Schälung von Eichenrinden u. s. w. S. 48.

Die Wiener Versuchsstation hat deshalb concentrirtere Lösungen zur Untersuchung gewählt, weil kleine Wägungsfehler oder Verluste alsdann ohne grossen Einfluss auf das Resultat sind; eine Differenz in der Trockensubstanzbestimmung um 8 mg bedeutet z. B. bei einem Eichenholzextract erst eine Differenz im Gerbstoffgehalte von ca. 0,3 Proc. Irrt man sich bei dem Löwenthal'schen Verfahren nur um 0,1 ccm im Chamäleonverbrauch, so macht man einen eben so grossen Fehler. Eine Uebereinstimmung zweier Titrationsen bis auf 0,1 ccm nach Löwenthal ist jedoch schwer zu erreichen, ein gewichtsanalytisches Verfahren dagegen kann selbst von einem geübten Praktiker (Gerber u. s. w.) leicht bis auf 8 mg genau ausgeführt werden.

Da man aber bei der Bereitung solcher concentrirter Lösungen häufig eine Menge Gerbstoff verloren gehen lassen (abfiltriren) muss, wird der eben angeführte Vorzug grösserer Genauigkeit völlig illusorisch.

v. Schroeder¹⁾ hat durch ganze Reihen von Versuchen überzeugend nachgewiesen, wie bei Gerbstoffbestimmungen sehr bedeutende Differenzen entstehen können durch wechselnde Ausscheidungen schwerlöslichen Gerbstoffs, sowie durch Gerbstoffabsorption seitens des Filtrirpapiers. Stellt man sich z. B. Lösungen von Extracten her, so wird bei im Uebrigen gleichmässigem Verfahren die Menge des Unlöslichen um so grösser gefunden, je concentrirtere Lösungen man anwendet, da sich ceteris paribus aus concentrirten Lösungen mehr schwerlöslicher Gerbstoff ausscheidet als aus verdünnten. Dies geht auch aus folgenden, von mir genau nach der Methode der Wiener Versuchsstation, unter Anwendung des von derselben verbesserten Hautfilters, durchgeführten Analysen hervor²⁾:

Name des Gerbmateri- als	An- gewandte Menge in g	Gerbende Stoffe	Nicht- gerbstoffe	Wasser	Asche	Unlösliches	Gerbstoff- gehalt nach Löwenthal
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Quebrachholz- extract	a) 15	60·16	6·07	18·73	0·66	14·38	—
	b) 3	73·50	5·33	18·73	0·66	1·78	—
Fichtenloh- extract	a) 21·4975	21·05	22·89	44·10	2·04	9·92	11·13
	b) 11·018	22·51	24·87	44·10	2·04	6·48	12·14
Eichenholz- extract, System Gondolo	a) 26·4745	23·44	15·15	57·97	1·01	2·43	—
	b) 10·1465	22·82	15·97	57·97	1·01	2·23	—
Hemlockrinden- extract, Marke „Löwe“	a) 12·4735	32·20	14·98	45·67	1·37	5·78	—
	b) 7·9505	33·61	15·26	45·67	1·37	4·09	21·47

¹⁾ Dingl. 269, S. 38 u. figd.

²⁾ Forstl. Blätter 1889, S. 47. Bemerkte sei noch, dass nach den Untersuchungen verschiedener Analytiker z. B. Mitrowitzer Eichenholzextract bei Anwendung verdünnter Lösungen (9–12 g pro l) gar nichts Unlösliches, bei Verwendung concentrirter Lösungen 0,5 und mehr Procent Unlösliches ergibt.

v. Schroeder hat daher ein anderes Verfahren der gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung angewendet, bei welchem man den vorhandenen Gerbstoff vollständiger in Lösung bekommt.

II. Gewichtsanalytisches Verfahren v. Schroeder's.

v. Schroeder¹⁾ wendet Lösungen an, welche viel verdünnter sind als die bei dem Wiener Verfahren gebrauchten, nämlich nur von der Concentration, wie sie bei der Titration nach Löwenthal verwendet werden (s. S. 520); die Herstellung der Lösungen ist also die gleiche wie bei dem verbesserten Löwenthal'schen Verfahren (s. o.). Man bringt die Lösung bei der Aichungstemperatur des Gefäßes auf 1 l, filtrirt, dampft 100 ccm auf dem Wasserbade ein, trocknet bis zur Gewichtsconstanz bei 100° und wägt. So erhält man die Gesamtmenge der in Lösung befindlichen Stoffe. Man äschert den Rückstand ein und bestimmt das Gewicht der Asche, welches abgezogen wird; hierdurch erhält man das Gewicht der organischen Stoffe in 100 ccm Lösung (= G + N). — Addirt man die Gesamtmenge der gelösten Stoffe und die Wassermenge der zu untersuchenden Substanz und zieht die Summe von 100 ab, so ergibt sich indirect das „Unlösliche“ bezw. Ungelöste.

Dann digerirt man 200 ccm der filtrirten Lösung zunächst mit 10 g gereinigten Hautpulvers²⁾ $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln, filtrirt durch ein Leinwandfilter, presst ab und behandelt das Filtrat noch 20—24 Stunden lang mit 4 g Hautpulver. Hierauf wird zuerst durch ein kleines Leinwandfilter, sodann durch gutes Filtrirpapier filtrirt. 100 ccm Filtrat werden eingedampft, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, gewogen und die Menge der Asche gewogen, die dann abgezogen wird. So erhält man die organischen Nichtgerbstoffe (N); von diesen muss immer die geringe Menge der aus dem Hautpulver gelösten organischen Stoffe, die bei einem gleichen Versuche mit destillirtem Wasser in Lösung geht, abgezogen werden.

Zieht man vom Gesamtgewicht der gelösten organischen Stoffe (G + N) das Gewicht der „Nichtgerbstoffe“ (N) ab, so erhält man das Gewicht (G) der „gerbenden Stoffe“.

Ich habe mich durch eine grosse Zahl von nach diesem Verfahren ausgeführten Versuchen von dessen Brauchbarkeit überzeugt; keine andere Methode hat mir so constante und sichere Resultate ergeben.

Sehr wesentlich ist hierbei die Anwendung besten, gereinigten Hautpulvers. Auch das vorzüglichste Product des Handels genügt hier noch

¹⁾ Dingl. 269, S. 38 u. fgd.

²⁾ Siehe weiter unten.

nicht, man muss es sich selbst weiter reinigen, am besten nach der von R. Koch gegebenen Vorschrift¹⁾). Man wäscht allerbestes käufliches Hautpulver aus in einer weiten, unten mit durchbohrtem Korke geschlossenen Glasröhre, die etwa 100 g locker eingefülltes Hautpulver fasst, und in der dann noch ein Raum von etwa 200 ccm frei bleibt. Dieser nimmt das zum Auswaschen verwendete Wasser auf. Das Wasser wird nach Bedarf von oben aufgegossen, dringt durch das Hautpulver, löst dabei die leicht löslichen organischen Substanzen auf und fließt dann wieder ab durch die in dem durchbohrten Korke steckende Glasröhre. 2 l Wasser genügen für 100 g Hautpulver.

Nach dem Abtropfen des Wassers presst man den Rest desselben so gut als möglich durch Auswinden passender (kleinerer) Mengen Hautpulver in einem trockenen Leinentuch ab, zerkleinert die sich bildenden Ballen, lässt bei gewöhnlicher Temperatur an luftigem Orte trocknen und mahlt dann noch einmal durch. — R. Koch giebt an, dass ein Hautpulver, welches ungereinigt 0,020 g pro 50 ccm lösliche organische Substanzen abgab (7 g mit 100 ccm Wasser behandelt), nach der Reinigung vorstehender Art nur noch 0,006 g pro 50 ccm lösliche organische Substanz hatte (bei gleicher Behandlung).

C. Gantter's Methode

steht in der Mitte zwischen den beiden vorigen. Bei ihr wird mit Chamäleon titrirt; die erhaltenen Resultate lassen jedoch einen Rückschluss auf die Gewichtsprocente zu. Es scheint, dass diese Methode sich eignet für Laboratorien, welche nur gelegentlich Gerbstoffbestimmungen ausführen, da sie leichter eingeübt und gleichmässig gehandhabt werden kann, als z. B. die verbesserte Löwenthal'sche Methode. Doch kann sie sich an Genauigkeit nicht messen mit dem gewichtsanalytischen Verfahren (B), welches im Streitfalle immer den Ausschlag geben muss.

Gantter titrirt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Gerbstofflösung in der Siedehitze mit Chamäleonlösung, die etwa 4 g Salz pro Liter enthält, bis ein starker, beim Kochen bleibender Niederschlag entstanden ist; er setzt dann titrirte Oxalsäure zu, bis klare Lösung erfolgt und titrirt, wie gewöhnlich, den Oxalsäureüberschuss mit Chamäleon zurück.

Man erhält nach Gantter's Verfahren durchaus nicht constante Resultate, wenn man nicht ganz genau nach einer bestimmten Schablone verfährt. Zweckmässig ist es, Substanzen von bereits bekanntem Gerb-

¹⁾ Deutsche Gerberzeitung 1890, No. 54.

stoffgehalt wiederholt zur Einübung nach Gantter zu analysiren; wer hierbei nicht zu constanten Resultaten gelangt, muss eine andere Methode anwenden.

v. Schroeder und Pässler¹⁾ wandten folgendes Verfahren an. Benutzte Lösungen:

1. Chamäleonlösung. 4 g Chamäleon auf 1 Liter.
2. Verdünnte Schwefelsäure 1 : 5 Vol.
3. Oxalsäurelösung. Nahezu 8 g auf 1 Liter. Man ermittelt den Wirkungswerth dieser Oxalsäurelösung gegen die Chamäleonlösung (1). 1 ccm entspricht sehr nahe 1 ccm Chamäleonlösung.
4. Eine Lösung von reinstem Tannin, die 2 g wasserfreies Tannin in 1 Liter enthält.

Da eine grössere Säuremenge den Chamäleonverbrauch vergrössert, wird auf 1 mg Tannin immer 0,5 ccm der verdünnten Schwefelsäure zugesetzt.

Man stellt den Wirkungswerth des Chamäleons gegen die Tanninlösung fest, indem man 25 ccm der letzteren mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (2) versetzt, zum Sieden erhitzt und cubikcentimeterweise die Chamäleonlösung zusetzt. Nach jedem Zusatze wird höchstens 1 Minute lang gekocht. Bei dieser Kochdauer wird der entstehende Niederschlag anfangs schnell, dann langsamer gelöst, später färbt sich die Flüssigkeit dauernd braun, und bei weiterem Zusatz von je 1 ccm Chamäleon bleibt nach dem Kochen von 1 Minute erst ein geringer, später ein starker Niederschlag zurück. Bei einiger Uebung ist dieser Punkt wohl zu treffen. Man notirt den Chamäleonverbrauch (I), setzt Oxalsäurelösung (3) bis zur Entfärbung zu und titrirt wieder bis zur Röthung mit Chamäleon. — Vom Gesammtchamäleonverbrauch zieht man die der angewandten Oxalsäure entsprechende Zahl Cubikcentimeter ab und erhält so das Endresultat (II); (I) muss 1—2 ccm mehr sein als (II). Bei ordnungsmässigem Arbeiten wird 1 ccm Chamäleonlösung genau oder doch fast genau 1 mg Tannin entsprechen.

Nach Feststellung des Titers kann die Chamäleonlösung benutzt werden, um in gleicher Weise Gerbstofflösungen von unbekanntem Gehalte zu analysiren. Hierbei muss man immer sorgfältig gleichmässig verfahren, weil sonst die stark mitreducirenden Nichtgerbstoffe ungleichmässig das Resultat beeinflussen würden.

Die zu titrende Flüssigkeit erhitzt man in einem Kochkolben von etwa 350 ccm Inhalt über der Gasflamme bis zum Sieden, aber nicht länger. Man nimmt nun den Kolben vom Feuer und lässt die Chamäleonlösung möglichst gleichmässig zu einzelnen Cubikcentimetern zufließen. Nach jedem Zusatz wird etwas (bis 5 Sekunden lang) umgeschüttelt. Die zuerst eintretende Röthung verschwindet immer langsamer. Verschwindet

¹⁾ Dingl. 277, Heft 8.

sie innerhalb 5 Sekunden nicht mehr, so erhitzt man den Kolben wieder über der Flamme zum Sieden. Man setzt nun wieder Chamäleonlösung zu, wie sonst, erhitzt jetzt aber, sobald der Niederschlag erscheint, nach jedem Zusatz bis 1 Minute lang über der Flamme. So fährt man fort, bis ein starker Niederschlag innerhalb der Kochdauer von genau 1 Minute keine Abnahme mehr zeigt. Man notirt nun den Chamäleonverbrauch (I), welcher 1—2 ccm mehr betragen soll, als der Verbrauch beim Endresultat (II), giebt dann, ohne weiter zu kochen, noch 5 ccm Chamäleonlösung zu, schüttelt um und setzt allmählich unter Umschwenken Oxalsäure zu, bis die Lösung völlig klar wird.

Hierauf titirt man den Ueberschuss von Oxalsäure mit Chamäleon zurück und schliesst, wenn die Röthung eine halbe Minute lang deutlich bleibt. Hat man übertitirt, so lässt sich der Ueberschuss an Chamäleon leicht durch Oxalsäure entfernen, während bei Löwenthal's Methode in solchem Falle der Versuch verloren ist.

Die Concentration der Lösungen ist dieselbe wie bei Löwenthal's Verfahren (etwa 2 g gerbende Substanzen auf 1 Liter), man extrahirt also von Eichen- und Fichtenrinde 20 g, Valonea, Knoppere und Myrobalanen 7—5 g, Dividivi etwa 5 g auf 1 Liter. Von diesen Lösungen titirt man 10 ccm (A) unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure. Von den Hautfiltraten werden ebenso 10 ccm (B) unter Zusatz der gleichen Menge Säure titirt. Vom Gesamtchamäleonverbrauch (A) wird der Chamäleonverbrauch des Hautfiltrates (B) abgezogen, wie bei Löwenthal's Verfahren; wie bei diesem, wird das Hautfiltrat hergestellt, indem man 50 ccm der Lösungen 18—24 Stunden lang mit 3 g Hautpulver behandelt.

Um die Gantter'schen Procente in Gewichtsprocente umzurechnen, muss man dieselben mit einem Factor multipliciren. Solche Factoren können, wie dies in der Natur der Sache liegt, immer nur einen annähernden Werth ergeben. v. Schroeder hat diese Factoren vorläufig nach seinen Versuchen berechnet; dieselben sind bald grösser, bald kleiner als 1, nämlich

für Eichenrinden	1,031
- Fichtenrinden	1,009
- Valoneen	1,268
- Eichenholzextracte	1,261
- Dividivi	1,206
- Knoppere	1,156
- Algarobilla	1,154
- Myrobalanen	1,143
- Sumach	1,139
- Mimosenrinden	0,822
- Quebrachoholz	} 0,781
- Quebrachoextracte	

Prof. v. Schroeder bemerkt ausdrücklich: „Wir halten diese Zahlen keineswegs noch für maassgebend, da sie sich auf Grund zahlreicherer Bestimmungen entsprechend zuverlässiger ableiten würden. Sie genügen aber, um zu zeigen, dass man zum Ziele kommen kann.“

D. Eine noch einfachere Methode

nur zur annähernden Bewerthung von Gerbmaterien, die für den Praktiker meist reichlich genügt, hat v. Schroeder angegeben. — Eine gewogene Menge (für jede Art Gerbmaterial vorgeschrieben, 50 g, 100 g etc.) des zu untersuchenden, bis zu einem bestimmten Feinheitsgrade zerkleinerten Materials wird mit kaltem Wasser (1 l) in einem weitmündigen, fest zu verschliessenden Pulverglase 24 Stunden digerirt. Man filtrirt und bestimmt das spezifische Gewicht durch eine Beauméschale von sehr feiner Theilung. Die Resultate, welche man unter gehöriger Berücksichtigung der Temperatur erhält, sind über Erwarten befriedigend. Für jedes Gerbmaterial sind besondere Tabellen zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes aus den Hundertstel-Beaumésgraden von v. Schroeder gegeben worden¹⁾; bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlungen.

Einfache Bewerthung von Eichenrinde: Deutsche Gerberzeitung 1889, No. 70, 72; Fichtenrinde: ebenda, No. 97, 98; Mimosenrinde: No. 103, 104; Valonee: 1890, No. 46, 47; Myrobalanen: ebenda, No. 49, 50; Sumach: No. 52, 53; Dividivi: No. 58, 59; Algarobilla: No. 64. Correction der Ablesungen nach der Temperatur: No. 96.

Sämmtliche zu dieser einfachen Bewerthung der Gerbmaterien nöthigen Utensilien incl. Mühle sind von Ernst Lange, Lithograph, Freiberg in Sachsen, zu beziehen.

II. Feuchtigkeit.

5—10 g Substanz (bei Extracten 2—3 g) trocknet man bei 110° bis zum constanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Gehalt an Feuchtigkeit in Procenten.

Da die Gerbmaterien nach Jahreszeit, Luftfeuchtigkeit u. s. w. einen wechselnden Wassergehalt zeigen, gehört die Feuchtigkeitsbestimmung nothwendig zur Analyse eines Gerbmateriens. Um die Resultate zweier

¹⁾ Prof. v. Schroeder's „Spindelmethode“ ist jetzt in einem besonderen Werke beschrieben: „Einfache Methode zur Bewerthung der Gerbmaterien. Praktische Anleitung für Gerber zur Untersuchung der Gerbmaterien von Prof. v. Schroeder in Tharand. Mit 8 Holzschnitten und 8 Tabellen. Durch den Verfasser zu beziehen. Preis 2 Mk.“

Analytiker, gefunden für dasselbe Material, vergleichen zu können, muss man die für Gerbstoff gefundenen Zahlen auf den gleichen Feuchtigkeitsgehalt umrechnen. Der Procentgehalt an Gerbstoff, angegeben auf 100 Th. Trockensubstanz, hat oft wenig Werth für die Technik. Neuerdings rechnet man oft die für Gerbstoff gefundenen Procentzahlen um auf einen „durchschnittlichen Wassergehalt“. Nach Versuchen von v. Schroeder¹⁾ beträgt derselbe für Sumach 12 Proc., Eichenlohe 13 Proc., für Fichtenrinde, Mimosenrinde, Valonea und Quebrachoholz 14,5 Proc., Algarobilla, Dividivi 13,5 Proc., Rove 15, Knoppfern 16,5 Proc. u. s. w.

III. Bestimmung der zuckerähnlichen (säurebildenden) Stoffe.

Man fällt aus den zu untersuchenden, wie gewöhnlich durch Extraction oder directe Lösung erhaltenen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten den Gerbstoff durch essigsames Blei, entbleit mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium und bestimmt im Filtrate die zuckerähnlichen Stoffe (als Traubenzucker zu berechnen) nach Allihn oder Soxhlet.

¹⁾ Deutsche Gerberzeitung 1888, No. 61.

Leder.

Von

Ferdinand Simand,

Adjunct der k. k. Versuchs-Anstalt für Lederindustrie in Wien.

In diesem Abschnitte sollen die Hilfsstoffe der Gerberei, insofern sie nicht an anderer Stelle enthalten sind, behandelt und die Methoden zu ihrer Bewerthung besprochen werden; weiter finden jene Verfahren Erwähnung, die uns in den Stand setzen, beim Gerbereibetriebe eine gewisse Controle zu üben; endlich soll der Gang der Untersuchung beim fertigen Producte, dem Leder, angeführt werden.

Hilfsstoffe der Gerberei.

Das Wasser¹⁾. Für die Zwecke der gesammten Rothgerberei (Lohgerberei) soll dasselbe möglichst frei von kohlen-sauren Erdalkalisalzen sein. Diese bedingen beim Auslaugen der Gerbmaterialien einen nicht unwesentlichen Verlust an Gerbstoff; bei der Unterledergerberei (Sohlleder etc.) darf das benutzte Wasser keine grossen Mengen an Chloriden enthalten, die Sohlleder werden sonst nicht fest genug, wie es der Consum verlangt. So ist z. B. ein Gehalt von beiläufig 1 g Chloriden im Liter (0,7 g Na Cl und 0,3 g Mg Cl₂) in dieser Hinsicht von sehr bemerkenswerthem Einflusse, die Leder bleiben weich. Sulfate wirken günstig, mehr oder weniger schwellend. In der Weissgerberei (Glacéledergerberei) soll nur Wasser möglichst frei von Erdalkalicarbonaten zur Verwendung gelangen; diese wirken hier insofern höchst schädlich, als z. B. beim Wässern nach dem Haaren aus dem kalkhaltigen Aescher in der Narbe der Felle sich kohlen-saurer Kalk niederschlägt, der bei den späteren umständlichen Reinmacharbeiten nur schwer wieder zu entfernen ist. Diese Kalkflecken zeigen sich an den fertigen ungefärbten Fellen als matte Stellen, Kalkschatten, an den gefärbten Ledern gewöhnlich

¹⁾ F. Simand: Das Wasser in der Gerberei, „Gerber“, Bd. 15, No. 361.

als lichtere Flecken, da dort die Farbe weniger greift. Beim Auskochen der Farbhölzer, Beeren etc., deren Farbstoff vorzugsweise noch immer zum Färben der Glacéleder Anwendung findet, hat man auch hier durch die Carbonate Verluste. Wasser, das zum Weichen von aufgetrockneten Häuten und Fellen dienen soll, kann Fäulnisfermente enthalten; durch solches Wasser wird das Weichen bedeutend beschleunigt, frischem Weichwasser setzt man daher mit Vorliebe etwas alte Weichbrühe (Weichwasser) zu. Bei der Verwendung solchen Fäulnisfermente enthaltenden Wassers ist jedoch grosse Vorsicht zu gebrauchen, die Einwirkung kann sich sonst auch auf die eigentliche Lederhaut, insbesondere die Narben erstrecken und diese zerstören, wodurch am fertigen Leder Schäden auftreten, die im Reissen oder Brechen der Narben, als Schattenflecken auf demselben (Schattenflecken anderer Art als Kalkschatten) bei Glacéleder im Stippig-, Piquirtsein (kleinere oder grössere Punkte und Stellen, die sich durch zerstörte Narben scharf markiren) etc. bei Oberleder sich kennzeichnen. Wasser aus Brunnen oder Wasserleitungen ist im Allgemeinen in dieser Beziehung besser als Wasser aus Flussläufen. Während der eigentlichen Gerbung soll Wasser, welches fäulnisserregende Stoffe enthält, möglichst vermieden werden.

Aetzkalk. Der zur Verwendung gelangende Kalk soll ein fetter sein. Bestimmung des Gehaltes an Ca O siehe Bd. I.

Schwefelnatrium. Das in den Handel gebrachte Salz ist von hellweingelber bis dunkelbrauner Farbe, von der Formel $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$; die verschiedenen Handelssorten sind sehr wenig verunreinigt. Den Gehalt an Na_2S ermittelt man durch Titriren mit einer ammoniakalischen $\frac{1}{10}$ normalen Zinksulfatlösung unter Zuhilfenahme von Kobaltpapier (Tüpfelmethode) oder durch Titriren einer mit Phenolphthaleïn versetzten Lösung mit $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Reaction. Man erhält in letzterem Falle nur genau die Hälfte des an Schwefel als Na_2S gebundenen Natriums. ($\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHS} + \text{NaHO}$.)

Gaskalk, Grünkalk, wo dieser noch zur Verwendung gelangt, da Leuchtgas nur mehr selten mit Aetzkalk gereinigt wird, wird filtrirt und mit ammoniakalischer Zinklösung titrirt. Die vorzugsweise wirkende Substanz ist $\text{Ca}(\text{HS})_2$.

Schwefelarsenverbindungen: Gelber Arsenik = Auripigment, rother Arsenik = Realgar. Den Gehalt ermittelt man nach bekannten Methoden.

Zur Prüfung auf gelöste Eiweisskörper im Weichwasser oder Aescher kann man das von A. Jolles¹⁾ kürzlich angegebene Verfahren sehr gut benutzen: Weich- oder Aescherbrühe wird filtrirt, mit klarer Chlorkalk-

¹⁾ Z. anal. Ch. 1890, Bd. 29. S. 406.

lösung versetzt und angesäuert, es entsteht ein flockiger Niederschlag. Director W. Eitner benutzt diese Reaction zur Bestimmung der gelösten Eiweisskörper in obengenannten Brühen, verwendet jedoch an Stelle des Chlorkalks das Natriumhypochlorit.

Gerbe-Materialien und Gerbe-Extracte. Ueber Gerbstoffbestimmung siehe S. 517.

Zur Unterscheidung der Extracte kann man sich auf den grösseren Gehalt der Rinden-Extracte an Asche, die beim Schmelzen mit Alkalien eine intensive Schmelze giebt, sonach beträchtliche Mengen von Mangan enthält, weiter auf das grössere Verhältniss der auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Gerbstoffzahlen gegenüber den nach der Löwenthal'schen Methode gefundenen stützen. Holzextracte, die hier hauptsächlich im Gegensatze zu Rindenextracten in Betracht kommen, enthalten beträchtlich weniger Asche, die mit Alkalien geschmolzen kaum eine Spur Mangan anzeigt. Die auf gewichtsanalytischem Wege und nach der Löwenthal'schen Methode gefundenen Gerbstoffprocente liegen bei diesen Extracten nahe aneinander¹⁾. Die Löwenthal'sche Methode leistet zu diesem Zwecke Vorzügliches. Quebrachoholzextract lässt sich noch leicht daran erkennen, abgesehen von seinem übrigen Verhalten, dass auf 100 Th. wasserlöslichen aschenfreien Extract 90 und mehr Theile gerbende Substanzen (nach der gewichtsanalytischen Methode) kommen; Sumachextract hat einen eigenthümlichen theeähnlichen Geruch; Chestnut-Oakextract (Kastanieneiche) zeigt Fluorescenz des Hautfiltrats; Mimosarindenextract giebt in sehr verdünnter klar filtrirter Lösung mit einem Tropfen Barytwasser, den man nahe der Oberfläche sachte einfallen lässt, einen grünbläulichen, rasch rothbraun werdenden Niederschlag.

Unschlitt. Ueber die Untersuchung bezüglich Reinheit siehe Seite 476. Es muss vollständig frei von Schwefelsäure sein; weiter soll ein grosser Theil des Stearins durch Pressen bei höherer Temperatur daraus entfernt sein, denn dieses dringt bei der gewöhnlichen Art und Weise des Schmierens nicht in das Leder ein und kommt, da es den grössten Theil des Abstoffettes ausmacht, für den Gerber nicht zur Geltung. Der abgepresste Theil, Weichtalg genannt, der beinahe gleich mit dem zur Kunstbuttererzeugung verwendeten Margarin ist, soll einen Schmelzpunkt nach Pohl um 30 Proo. herum haben. Für Ledersorten (Blankleder, Riemenleder), die eingebrannt werden (durch Eintauchen bezw. Durchziehen der möglichst trockenen Leder in das geschmolzene Fett gefettet werden) ist ein Unschlitt mit hohem Schmelzpunkt (Schöpsentalg) ebenso gut, wenn nicht besser verwendbar.

¹⁾ B. Weiss: Untersuchungen über Eichenrinden, „Gerber“ Bd. 11, No. 263. F. Simand u. B. Weiss: Zur Gerbstoffextractanalyse, „Gerber“ Bd. 12, No. 274. v. Schroeder: Einfache Methoden zur Bewerthung der Gerbematerialien. Eigenverlag.

Japantalg, Fischtalg soll nicht viel oder gar keine leimartigen, von der Darstellung herrührenden Substanzen enthalten (die ganzen Fische werden macerirt und warm gepresst, der daraus gewonnene Thran setzt bei niedriger Temperatur den Fischtalg ab). Man erwärmt gelinde 25 g mit beiläufig 150 ccm Petroläther, filtrirt, wäscht den Rückstand öfter nach, trocknet und wiegt. Es kommen 6 Proc., auch mehr dieser Nichtfette vor, je weniger davon, desto verwendbarer ist er; man kann sie practisch entfernen, wenn man den Fischtalg in einem Kessel auf 60° C. längere Zeit erwärmt und nach dem Absetzen derselben das geschmolzene Fett abzieht. Schmelzpunkt liegt meistens bei 35°, Schmelzpunkt der Fettsäuren bei 41°, Dégrasbildner (siehe bei Dégras) kommt bis zu 9 Proc. vor.

Thran. Ich unterlasse eine Aufzählung der verschiedenen Sorten, da eine genaue sichere Unterscheidung derselben unmöglich ist und erwähne nur, dass man hauptsächlich unterscheidet:

1. Speckthrane, aus dem Speck der Seesäugethiere, Robbenthrene, Walthrane; zu ersteren gehört die bekannte dänische Marke „3 Kronenthran“ (von brauner Farbe).

2. Leberthrane, aus den Lebern von Fischen. Dorschthran, Eishalleberthran = Haakjarringsthran.

3. Thran, durch Pressen der ganzen Fische gewonnen. Sardellenthran = Japanthran.

4. Thrane aus Abfällen, Knochen etc.

Die Farbe der Thrane unterscheidet man usuell in: Dunkel, braun, braunblank (hellbraun), blank (gelb) und hellblank (hellgelb).

Während die Farbe der Fettsäuren der Sorten ad 1, 2 und 3 gelb bis braungelb ist, sind die Fettsäuren der Sorten ad 4 ziemlich dunkel (braun). Der Geruch der Thrane dieser Gruppe ist unangenehm.

Von allen Farbenreactionen der Thrane mit Reagentien ist folgende allein, die halbwegs sichere Unterscheidungsmerkmale giebt: Giebt man einige Tropfen Thran auf ein Uhrglas und lässt mittelst eines Glasstabes vom Rande einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufließen, den man sogleich verrührt, so tritt bei Speckthranen eine gelbbraune bis braune, bei den Leberthranen, mit Ausnahme des Haakjarringthrans, eine rothbraune Färbung auf, letzterer wird intensiv methylviolett; nach einiger Zeit werden die Thrane missfarbig. Man kann auch die Thrane in der 6 bis 8 fachen Menge CS_2 in einem Probirgläschen lösen und beiläufig einige Tropfen etwas verdünnte H_2SO_4 (90 proc.) zugeben, ohne zu schütteln. Auf dem Wege, den die einzelnen H_2SO_4 -Tropfen genommen, färbt sich der CS_2 in oben angegebenen Farben, besonders schön gelingt die Reaction beim Haakjarringthran. Schüttelt man die mit H_2SO_4 versetzte Lösung und lässt die Probirgläschen über Nacht stehen, so färbt sich bei Dorsch-

leberthranen der CS_2 schön kirschroth. Robbenthrene zeigen nur eine gelbliche Färbung mit schwachem röthlichen Scheine. Sehr schön gelingt die Reaction bei lichten Thranen. Alte Waare (mehrjährige) von letzterer Thransorte zeigt die methylviolette Farbenreaction nicht mehr, der Thran und die CS_2 -Lösung derselben färben sich rothviolett bis rothbraun, wie bei den übrigen Fischthranen, d. h. Leberthranen. Die unter ad 3 und 4 angeführten Thrane werden mit conc. H_2SO_4 dunkelbraun, missfarbig. Die Dichte der Thrane bei 15°C . schwankt von 0,914 (Thran aus Abfällen) bis 0,935 (Thunfisch-, Sardellenthran); der Brechungsexponent (mit Abbe's Refractometer bestimmt) von 1,471—1,481, im Allgemeinen entspricht der grösseren Dichte der grössere Brechungsexponent; der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt zwischen 10 und 34°C ., den Thranen mit grösserer Dichte entspricht gewöhnlich auch ein höherer Schmelzpunkt der Fettsäuren.

Die Dichte und der Brechungsexponent setzen uns schon in den Stand zu entscheiden, ob ein Thran mit Harzölen oder Mineralölen (Vaselinölen) oder einem Gemische beider verfälscht ist; innerhalb gewisser Grenzen (10—15 Proc.) kann man auch einen Schluss ziehen, wie viel davon ein Thran enthält, indem man annimmt, die Dichte und der Brechungsexponent des Gemisches sind das Mittel aus den Dichten und Brechungsexponenten der gemischten Oele.

Harzöle, welche hier in Betracht kommen, nämlich nicht zu dünnflüssige, haben eine Dichte von 0,980—0,996, der Brechungsexponent = 1,532—1,552, bei Vaseline liegen diese Zahlen zwischen 0,890—0,910 beziehungsweise 1,490—1,509. Das Verfälschen von Thranen mit Harz- und Vaselineölen wird immer mit einem beträchtlichen Procentsatze vorgenommen, das Erkennen ist dadurch sehr erleichtert. Durch Harzöl wird die Dichte und der Brechungsexponent erhöht, z. B. Dichte = 0,9630, Brechungsexponent = 1,513, Verfälschung = 49,6 Proc. Harzöle; Vaselineöl setzt die Dichte herunter, der Brechungsexponent steigt, wenn auch nicht so stark wie bei Harzöl, z. B. Dichte = 0,9140, Brechungsexponent = 1,476, Verfälschung = 28,5 Proc., Vaselineöl mit der Dichte 0,899 und dem Brechungsexponente 1,490. Zur Ermittlung der Dichte stellt man sich eine Alkoholmischung her, in der luftfreie Kügelchen des Vaselineöles oben schweben. Die Dichte des Alkohols gleicht der Dichte des Vaselineöles.

Beim Einkauf von Thranen wird nicht selten nach der Anzeige an einer Oelspindel (gewöhnlich der Fischer'schen) abgeschlossen. Ein Gemisch aus beiläufig $\frac{2}{3}$ Vaselineöl und $\frac{1}{3}$ Harzöl giebt nun auch die mittlere Thrandichte (0,925), der Brechungsexponent liegt aber schon bei nur 25 Proc. Zusatz dieses Gemisches bei oder über der höchsten Anzeige bei reinen Thranen (1,481). Ist aus der Dichte und dem Brechungsexponenten kein sicherer Schluss zu ziehen, ob ein Thran verfälscht ist

oder nicht, so schreitet man zur Verseifungsprobe, die übrigens immer angezeigt ist (10 g Thran, 3 g NaHO in 5 ccm H_2O und 40—50 ccm Alkohol). Die Seife löst sich, wenn erheblichere Menge an Verfälschung vorhanden war, nicht vollständig in alkoholhaltigem Wasser (1 : 15), ist wenig, besonders von Vaselineöl beigemischt, so ist die Lösung ziemlich klar; man zerlegt mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 und wäscht die Fettsäuren etc. auf dem Filter mit heissem Wasser aus, löst einen Theil derselben in der 3—4 fachen Menge Alkohol, worin sich, wenn eben mit wenig Vaselineöl etc. verfälscht war, alles lösen wird (ist viel davon zugesetzt, so ist durch die angegebene Alkoholmenge nicht alles in Lösung zu bringen) und versetzt bis zur schwach alkalischen Reaction mit NH_3 ; es entsteht eine entschiedene Trübung, wenn selbst nur ein Paar Procente an Unverseifbarem im Thrane enthalten sind und es zeigen sich nur einzelne Flocken oder die Lösung bleibt klar, wenn der Thran rein war. Verdünnt man die getrübe Seifenlösung mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheiden sich die unverseifbaren Oele nach längerer Zeit an der Oberfläche in Tröpfchen ab.

Will man die Menge des Unverseifbaren genauer wissen, als es nach Obigem durch annähernde Rechnung aus der Dichte und dem Brechungs-exponente gefunden werden kann, so bestimmt man es nach Nitsche mit der Abänderung, dass man die Glycerinseife in einen Scheidetrichter gießt, den Kolben mit nicht zu hoch flüchtigem Petroläther (bis $70^{\circ}C.$) unter tüchtigem Schütteln nachwäscht, beiläufig 100 bis 150 ccm, sodann die Seifenlösung mit dem Petroläther im Scheidetrichter durch einige Minuten stark durchmischt. Nach mehrstündigem Absitzenlassen entfernt man Glycerinseife und wäscht die Petrolätherlösung mit der Vorsicht aus, dass man die ersten zwei- oder dreimal, um eine sich nur sehr schwer wieder trennende Mischung zu vermeiden, nicht stark schüttelt, sondern nur im Kreise herumschwenkt. Die Resultate sind nach dieser Abänderung sehr befriedigend.

Auch folgendes Verfahren giebt genaue Zahlen: 10 g Thran werden wie oben verseift, in Wasser gelöst, der grösste Theil des überschüssigen Alkali mit HCl abgestumpft und mit Bariumchlorid in der Kälte die Barytseife gefällt. Diese wird auf der Wasserluftpumpe abgesaugt, etwas übertrocknet und in einem Kolben mehrmals mit Aceton ausgezogen; nach dem Abtreiben derselben bleibt Unverseifbares und etwas Wasser zurück, man löst ersteres in wenig Petroläther und trennt im Scheidetrichter.

Als sehr brauchbare Methode muss auch die von Horn¹⁾ mit der Abänderung von Grittner²⁾ für grösseren Gehalt an Unverseifbarem (nach seinen Zahlen über 50 Proc.) angegeben werden.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1888, 458.

²⁾ Z. angew. Ch. 1890, 261.

Von den zwei zuerst angegebenen Verfahren ist die Anwendung der Methode von Nitsche für Thrane, die mehr als 50 Proc. Verfälschung nach Dichte und Brechungsexponent zu schliessen, enthalten, die Baryt, seifenmethode für solche Thrane, die weniger enthalten, angezeigt.

Der Gehalt an Dégrasbildner (siehe Dégras) schwankt von 0,1 Proc. (Haakjarringsthran) bis 6 Proc. (Thunfischthran, bei einige Jahre altem Thrane bis zu 8 Proc.). Den Thranen mit höherer Dichte, grösseren Brechungsexponenten, höher schmelzenden Fettsäuren entspricht auch ein grösserer Gehalt an Dégrasbildner, z. B.

Haakjarringsthran (aus Eishaaleber selbst dargestellt):

Dichte = 0,9161,

Brechungsexponent = 1,472,

Schmelzpunkt der Fettsäuren = 10,5—11,0° C.,

Dégrasbildner = 0,15 Proc.

Thunfischthran (einige Jahre alt):

Dichte = 0,9323,

Brechungsexponent = 1,481,

Schmelzpunkt = 31,0—31,5°,

Dégrasbildner = 7,9 Proc.

Die Asche der Thrane, wenn überhaupt welche vorhanden, soll eisenfrei sein¹⁾.

Da die Thrane ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen, war voraussehen, dass die sonst bei Fetten und Oelen ziemlich gleichmässiger Zusammensetzung mit Erfolg angewandten chemischen Untersuchungsmethoden bei diesen nicht so ohne Weiteres zum Ziele führen würden. Wahrscheinlicher war es jedoch, wenn man den von Muter²⁾ angegebenen Weg einschlug und nur jene Fettsäuren untersuchte, die in Aether lösliche Bleisalze geben.

Ich wandte das bezeichnete Verfahren bei 3 sich wesentlich von einander unterscheidenden Thransorten an und bestimmte vorerst die Jodzahlen nach Hübl der lösliche Bleisalze gebenden Fettsäuren.

	Dichte	Brechungs- exponent	Dégras- bildner	Schmelzpunkt der Fettsäuren
1) Haakjarringsthran	0·9161	1·472	0·15	10·5—11·0° C.
2) Robbenthran (u. zwar 3-Kronenthran)	0·9243	1·475	0·78	14·5—15·0° C.
3) Thunfischthran (einige Jahre alt) .	0·9323	1·481	7·90	31·0—31·5° C.

Nach dem Verseifen wurden in Abweichung von Muter die Fettsäuren und der Dégrasbildner abgeschieden und mit Petroläther getrennt (siehe Dégras, der Dégrasbildner nimmt auch Jod auf); die aus der Petrol-

¹⁾ F. Siemand: Ueber eisenhaltige Thran- und Dégrassorten, „Gerber“, Bd. 16, No. 384.

²⁾ The Analyst 1889, 61, durch Z. angew. Ch. 1889, 261.

ätherlösung gewonnenen Fettsäuren wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Alkali bis zum geringen Vorwalten (Phenolphthaleinpapier) versetzt, nach Zugabe von Wasser wurde unter längerem Erwärmen der Alkohol entfernt und mit Bleizucker die Bleiseife gefällt, die mit Aether ausgezogen und mit HCl zerlegt wurde. Die geringen, den Fettsäuren beigemengten Aethermengen wurden möglichst unter Luftabschluss entfernt und zur Bestimmung der Jodzahl zwischen 0,3—0,4 abgewogen; dazu ist zu bemerken, dass ein beträchtlicher Ueberschuss an Jodlösung, beiläufig 40—50 Proc. der addirten Jodmenge, gegeben werden und die Einwirkung mindestens 5—6, besser 24 Stunden dauern muss, um constante Zahlen zu erhalten.

Die in Aether löslichen. Bleiseifen ergebenden Fettsäuren obiger Thrane addirten Jod.

1. aus Haakjarringsthran:

bei 24 stündiger Einwirkung	98,0 g Jod
3 - - - nur	93,6 -

2. aus Robbenthran:

bei 24 stündiger Einwirkung	102,8 g Jod
3 - - - nur	96,9 -

3. aus Thunfischthran:

bei 24 stündiger Einwirkung	94,3 g Jod.
3 - - - nur	91,4 -

Der Titer wurde vor und nach den 24 Stunden bestimmt.

Nach dem Vorstehenden lässt sich Leinöl, wenn es zu Zeiten, wo es wesentlich billiger ist wie Thran, demselben in erheblicheren Mengen zugesetzt wird (20 Proc.), leicht erkennen.

Ein Zusatz von Baumwollsamööl bewirkt vermöge des hohen Schmelzpunktes seiner Fettsäuren eine beträchtliche Erhöhung desjenigen der Fettsäuren eines damit versetzten Thranes; da nun im Allgemeinen die Thrane mit hohem Fettsäureschmelzpunkte neben hoher Dichte auch einen beträchtlichen Gehalt an Dégrasbildner aufweisen, den Baumwollsamööl nicht enthält, so wird man aus geringem Dégrasbildnergehalt, geringerer Dichte, wenn nicht älteres Baumwollsamööl verwendet wurde, dabei hohem Schmelzpunkt der Fettsäuren auf die Anwesenheit desselben schliessen können. Hauptverfälschungsmittel bleiben aber immer die Harz- und Vaselineöle.

In Thrangemischen ist es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, mit Sicherheit die einzelnen Bestandtheile anzugeben.

Unter Seelöwenthran versteht man Harzöle (gewöhnlich ordinärster Sorte, Dichte 0,996), die mit 10—30 Proc. eines intensiv riechenden Thranes zur Herstellung des Thrangeruches versetzt werden.

Vaselinöle, Mineralöle¹⁾ sollen bei 15° C. nie eine Dichte unter 0,900 haben, beim Abkühlen auf tiefere Temperaturen (— 10°) durch 1—2 Stunden nur dickflüssig werden und in keinem Falle beträchtliche Mengen von Paraffin ausscheiden, sie müssen frei von Schwefelsäure sein, die man durch Ausschütteln mit warmem Wasser und Glasperlen ermittelt. Verfälschungen mit Harzölen erkennt man an der höheren Dichte und dem um so höheren Brechungsexponenten.

Dégras²⁾. Unter dem allgemeinen Namen „Dégras“ versteht man ein nur aus Thran bei der Sämischgerbung, für Zwecke der Lederindustrie, hergestelltes wasserhaltiges Product, das bei einem Wassergehalte von 20 Proc. mindestens 12 Proc. eines stickstoffhaltigen, diesen Hilfsstoff streng charakterisirenden, sich der Hauptmenge nach erst beim Sämischprocesse bildenden Körpers, des „Dégrasbildners“, enthält. Der Dégras wird entweder durch starkes Auspressen der mit Thran gewalkten Felle und Häute gewonnen, Moëllon, (französische oder Pressmethode) oder aber, derselbe wird durch Behandeln mit kohlelsauren Alkalien und eine dadurch gebildete Emulsion aus den Ledern ausgewaschen und aus letzterer (der Afterlauge) mit H₂SO₄ der Dégras, Weissgerber-Dégras, erst ausgeschieden (deutsche Methode); selbstverständlich können beide Methoden mehr oder weniger ineinander übergehen. Der Moëllon ist immer mehr oder weniger flüssig, der Weissgerber-Dégras vogelleimartig, durch den Gehalt an Seife (auf wasserfreies Product bezogen 3—4 Proc.) und den grösseren Gehalt an Lederfasern. Der Dégras ist entweder Nebenproduct oder Hauptproduct des Sämischprocesses, in letzterem Falle arbeitet man dann nur nach der Pressmethode.

Bestimmung des Dégrasbildners. 20—25 g Dégras werden mit 5—6 g in 10 ccm Wasser gelöstem Aetznatron und 50—60 ccm Alkohol verseift, die Seife, wenn man in einer Schale arbeitet, mit heissem Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und mit HCl die Fettsäuren und der Dégrasbildner abgeschieden. Man erwärmt, bis die Fettsäuren obenauf schwimmen und sich letzterer in Klumpen geballt hat. Nach dem Abkühlen, wobei die Fettsäuren erstarren, giesst man die Unterlauge ab und wäscht unter Erwärmung gut bis zur Entfernung der Chlorreaction aus. Die Unterlauge und die Waschwässer, die nicht unbedeutliche Mengen an Dégrasbildner gelöst enthalten, werden neutralisirt (NH₃ oder NaHO) und auf geringes Volumen (100) ccm eingedampft, in der Kälte mit Säure der gelöste Dégrasbildner abgeschieden, filtrirt, gut ausgewaschen, etwas über-

¹⁾ F. Simand: Ueber Vaselineöle als Lederschmiermittel, „Gerber“, Bd. 16, No. 384.

²⁾ F. Simand: Zur Dégrasanalyse, „Gerber“, No. 388—391; Jean: Moniteur scientifique, Bd. 15, S. 889.

trocknet und mit den Fettsäuren und dem Dégrasbildner im Erlenmeyerkolben vereinigt. Die Fettsäuren löst man in kochendem Petroläther (100—120 ccm bis 70° vollständig flüchtig), die Lösung giesst man nach dem Klarabsitzen entweder vorsichtig, direct oder durch ein Filter ab, man wäscht mehrere Male mit je 50 ccm Petroläther unter gelindem, längerem Erwärmen nach, löst den rückständigen Dégrasbildner in Alkohol, filtrirt und trocknet nach dem Abtreiben desselben bei 105° C.

Eigenschaften des Dégrasbildners. Im rohen Zustande bildet er eine schwarzbraune Masse, im reinen Zustande, so weit er bis jetzt rein erhalten werden konnte, ist er von hellbrauner Farbe, er ist amorph- und stickstoffhaltig; in verdünnten Aetzalkalien und Ammoniak ist er sehr leicht löslich und fällt beim Ansäuern als heller, flockiger Niederschlag beinahe vollständig wieder aus, da er in Wasser schwer löslich ist (Löslichkeit beiläufig 1 : 4000), in heissem, besonders säurehaltigem Wasser ist er löslicher; die Alkaliverbindung lässt sich nicht vollständig aussalzen. Er ist weiter löslich in Alkohol, Eisessig, Anilinöl, wenig löslich in Aether, unlöslich in Petroläther, Benzol, der Körper schmilzt nicht; er kommt vorzugsweise in grösseren Mengen nur im echten Sämisch-Dégras vor, bildet sich sonach beim Sämischprocess, er ist jedoch in beinahe allen Thranarten in grösserer oder geringerer Menge enthalten, in alten Thranen mehr wie in jungen, in dunklen Sorten in grösserer Menge wie in hellen, jedoch nie so viel wie im Dégras.

Bestimmung des Wassergehaltes im Dégras. 25 g Dégras werden in eine mit einem kurzen als Glasstab zu benützenden Thermometer tarirte Porzellanschale eingewogen, dazu 50—100 g Thran gegeben, damit die Masse dünner wird und ohne zu spritzen die Wasserdämpfe entweichen lässt, und auf 105° C. erwärmt, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Der Gewichtsverlust ist Wasser. Bemerken will ich dazu, dass mit dem Wasser auch etwas flüchtige Stoffe mitgehen (organische Säuren etc.) und der Gehalt etwas zu hoch gefunden wird, der Fehler überschreitet jedoch kein halbes Procent. Der Thran oder jedes beliebige andere Oel, das man zu der Wasserbestimmung verwendet, muss vorher einige Zeit auf 105° C. erhitzt werden eventuell unter Zugabe von Wasser, um sicher zu sein, dass alle flüchtigen Stoffe daraus entfernt sind; man hält sich etwas so erhitzten Thran (oder sonstiges Oel) vorräthig¹⁾.

¹⁾ Nebenbei erwähne ich, dass man nach derselben Methode den Wassergehalt in Seifen schnell bestimmen kann. Man nimmt beiläufig 5 g Seife in eine tarirte Porzellanschale wie oben, übergiesst mit 100 g Oel, Vaselineöl ist weniger gut geeignet, und erhitzt auf 105°, Gewichtsverlust ist Wasser. Ist die Seife hart, und möchte sich selbe im Fette sehr langsam lösen, so übergiesst man nach dem Einwiegen dieselbe mit ein Paar Gramm Wasser, lässt einige Zeit stehen, bis die Seife aufgeweicht ist und giebt erst dann die gewogene Menge

Der Wassergehalt schwankt bei den Producten nach französischer Methode von 15—25 Proc. und bei Weissgerber-Dégrassorten zwischen 20—40 Proc.

20 Proc. bei Moëllon und 30 Proc. bei Weissgerber-Dégras kann als die oberste Grenze des normalen Wassergehaltes bezeichnet werden. Wasserfreie Waare kommt nicht im Handel vor.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes wiegt man sich 25 g in einer Platinschale ab, stellt diese auf eine Asbestplatte und vertreibt das Wasser durch Erhitzen unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, den man nach Beendigung dieser Operation mit einem Stücke Filtrirpapier vom anhaftenden Fette schliesslich reinigt; man zündet dann an diesem Filtrirpapiere als Docht den Thran an, verbrennt ihn und äschert schliesslich ein. Die Aschenmenge beträgt beim Dégras nach der Pressmethode einige hundertel Procente, bei Weissgerber-Dégras einige Procente (bis 3 Proc.)¹⁾.

Zu diesen Bestimmungen habe ich nur noch beizusetzen, dass für den Fall, als durch unachtsames Arbeiten Ammon- oder Natronsalze beim „Dégrasbildner“ geblieben wären, was sich durch ausscheidende Krystalle erkennen lässt, man denselben in wenig Ammoniak unter Zusatz von Wasser löst, mit Salz- oder Schwefelsäure im geringen Ueberschusse wieder aus der Lösung fällt, den flockigen Niederschlag auf ein gewogenes oder tarirtes Filter bringt, mit kaltem Wasser sehr gut auswäscht, trocknet und wiegt. Ueber die Wasser- und Aschenbestimmung lässt sich weiter nichts bemerken.

Dichtebestimmung des wasserfreien Dégras. Erwärmt man Moëllon oder Weissgerber-Dégras vorsichtig auf 105° bis zur Entfernung des Wassers, behandelt den Rückstand mit Petroläther (bei letzterem muss man zur Entfernung der Seife mit HCl-haltigem Wasser schütteln, die HCl entfernt man durch Waschen), filtrirt, so erhält man nach dem Abtreiben desselben die Fette des Dégras. Dieselben sind bei gewöhnlicher

Oil zu. In einer Kernseife, welche schon längere Zeit lagerte, fand ich nach dieser Methode, wobei längere Zeit auf 130° C. erhitzter Thran als Lösungsmittel der Seife verwendet wurde, folgende Zahlen:

a) Abgewogene Seifenmenge	= 8,98 g	13,4% Wasser
b) „ „	= 4,46 -	13,0% -
Auf 120° C. erhitzt, erhielt ich:	= 13,9 -	bezw. 13,6% -

Bei Anwendung von Vaselineöl, worin sich die Seife nicht vollständig löste, wurde gefunden: Abgewogene Seifenmenge = 7,05 g, 12,8% Wasser.

¹⁾ Die Asche von Moëllon besteht zum grössten Theil aus Kalk und Sand, vom Weissgerberdégras neben Sulfaten aus beträchtlichen Mengen Calciumcarbonat, von Kalkseife herrührend. Dégrasasche darf kein Eisen bezw. Eisen-seife enthalten.

Temperatur stets flüssig und scheiden erst nach längerer Zeit bei einigen feste Bestandtheile ab. Mit dem Gehalte an Dégrasbildner steigt die Dichte sehr rasch, der Brechungsexponent weniger:

	Dichte	Dégrasbildner	Brechungs- exponent	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Asche
1.	0,9603	16,65 Proc.	1,474	30,5—31° C.	0,078 Proc.
2.	0,9749	18,53 -	1,480	33,5—34° C.	0,025 -
3.	0,9785	18,39 -	1,478	34,5—35° C.	0,0624 -
4.	0,9915	23,83 ¹⁾ -	1,486	34—34,5° C.	0,019 -

Die bei 2 und 4 zur Fabrikation verwendeten Thrane hatten die Dichte von 0,9269, Dégrasbildner = 1,18 Proc., Schmelzpunkt der Fettsäuren = 31—31,5° C. bzw. 0,9294, 1,47 Proc. und 31—31,5° C. — Dem Dégrasbildner selbst kommt eine Dichte = 1,27 zu.

Einer Probe Handelswaare mit 7 Proc. Dégrasbildner, aus beiläufig $\frac{1}{3}$ echtem, wasserfreiem Moëllon und $\frac{2}{3}$ Thran und Wollschweissfett (annähernd zu gleichen Theilen) bestehend, entsprach nur die Dichte von 0,9465.

Alle echten Producte enthalten grössere oder geringere Mengen an Lederfasern (Moëllon bei 20 Proc. Wasser bis 0,16 Proc., Weissgerber-Dégras bis 5,7 Proc. bei 30 Proc. Wasser), eine Bestimmung ist jedoch von weniger Werth, es genügt der mikroskopische Nachweis.

Der Dégrasbildner kommt im Dégras als eine chemische und zwar als eine fettähnliche Verbindung vor, die wie die Fette im Petroläther leicht und in Alkohol schwer löslich ist; nach dem Verseifen scheidet sich derselbe mit Säuren als ein in Alkohol leichtlöslicher, den Fettsäuren in dieser Beziehung ähnlicher Körper ab; von den Fettsäuren unterscheidet er sich durch seine Unlöslichkeit in den meisten übrigen Lösungsmitteln derselben. Der amorphe Dégrasbildner oder dessen höchst wahrscheinlich ebenfalls amorphe, im Dégras enthaltene Verbindung hat gerbende Eigenschaften. Die Wirkung des echten Dégras wird zur vollen Geltung daher nur bei jenen Ledern kommen, die zähe gegerbt sind und Fasern enthalten, welche noch, ich möchte sagen, etwas roh und denselben aufzunehmen im Stande sind; das fertige Leder wird grosse Milde zeigen, sämischlederähnlich sein.

Zur absoluten Bewerthung echter, hauptsächlich nach der Pressmethode erhaltener Dégrassorten kann man den folgenden Weg einschlagen: Als Grundwerth stellt man sich den jeweiligen Marktpreis von 100 kg einer guten Mittelsorte Robbenthran (z. B. 3-Kronenthran) auf, zu diesem Grundwerthe schlägt man für je 1 Proc. Dégrasbildner bei 20 Proc. Wasser-

¹⁾ Diese Zahlen rühren von einer Probe (Wasser 16,38 Proc., Dégrasbildner 20,05 Proc.) der I. Oesterr. Dégrasfabrik in Jungbunzlau (Böhmen) her und sind die höchsten Zahlen, die ich gefunden.

Thranpreise und dem Preise des Wollfettes beziehungsweise Vaselineöles nach den gefundenen Mengen abzuziehen. Z. B. eine Probe besteht bei 20 Proc. Wasser aus 3,9 Proc. Dégrasbildner = 25 Proc. echtem Dégras, 30 Proc. Wollschweissfett, 10 Proc. Vaselineöl, der Rest (15 Proc.) ist Thran. Der rohe Werth wäre nach 5 procentigem Zuschlage rund 27 fl., davon ab: Preisdifferenz zwischen 30 Proc. Wollschweiss (zu 20 fl. pro 100 kg) und ebenso viel Thran = 3 fl., ebenso zwischen 10 Proc. Vaselineöl (zu 25 fl. pro 100 kg) = 0,50 fl. giebt für den absoluten Werth 23½ fl.

3. Sorten, die ganz ohne Zuthat von echtem Dégras aus Thran, den man mit dem Sauerstoffe der Luft oder anderen sauerstoffabgebenden Mitteln zu oxydiren versuchte, erzeugt werden. Gehalt an Dégrasbildner höchstens 2 Proc. Diesen Kunstproducten werden bis zu 60 Proc. Wollschweissfett, Vaselineöl, Harzöl, Kolophonium etc. zugesetzt. Absoluter Werth = Summe der Werthe der einzelnen Bestandtheile unter Berücksichtigung der geringen Dégrasbildnermenge, vermehrt um 5 procentige Fabrikationsspesen¹⁾.

Hierher gehören auch jene Producte, die nur aus Wollschweiss, wenig Thran und Wasser bestehen.

Neben kleineren Erzeugern sind auch hervorragende Firmen zu finden, die derartige Kunstproducte unter dem Namen und dem Preise echter Waare schwindelartig auf den Markt werfen.

Wasser- und Aschenmenge werden wie oben ermittelt.

In neuerer Zeit soll auch Dégras vorkommen, dem bis zu 20 Proc. Chlormagnesium zugesetzt wurde. Diese Verfälschung ist übrigens leicht aus der Aschenmenge zu erkennen und zu bestimmen.

Bestimmung des Dégrasbildner: 5—10 g des zu untersuchenden Dégras, eventuell auch mehr, wenn man wenig Verfälschungsmittel vermuthet, werden in einem Kolben verseift, die Fettsäuren mit Salzsäure abgeschieden, gewaschen und zur Trennung von dem etwa vorhandenen „Dégrasbildner“ mit Aether oder warmem Petroläther behandelt; Rückstand: „Dégrasbildner“, der in Alkohol gelöst und wie oben bestimmt wird.

Bestimmung des Wollfettes: Aus der Aetherlösung wird der Aether in einem gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der gleichen bis 1½ fachen Menge²⁾ Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit Wasser versetzt und zur Entfernung der Essigsäure mehrere Male mit Wasser ausgekocht; man trocknet nachher und löst die acetylierten Fettsäuren, den Essigsäure-Cholesteryläther etc. in der

¹⁾ Die Behandlung von Thranen mit Luft unter Erwärmen ist nebenbei erwähnt eine unnütze Arbeit, denn derartige Thrane neigen weniger zum Ausharzen; in vielen Gerbereien wird der Thran vor dem Gebrauche auch „ausgekocht“, d. h. unter Luftzutritt erhitzt.

²⁾ R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, S. 114.

15 fachen Menge Alkohol, 75—150 ccm, in der Kochhitze, kühlt ab; es scheidet sich der in der Kälte sehr schwer lösliche und beinahe vollständig wieder ausfallende Essigsäure-Cholesteryläther ab, welcher abfiltrirt und noch 2 mal in der 15 fachen Menge Alkohol in der Hitze gelöst wird, zum möglichst vollständigen Entfernen des Vaselineöles, so dass auf die ursprünglich abgewogene Substanz ca. die 40—50 fache Menge Alkohol kommt. Den Essigsäure-Cholesteryläther löst man in Aether, treibt den Aether ab und wiegt.

Die gefundene Zahl wird mit dem Faktor 7 (Mittel aus einer Reihe von untersuchten Wollschweissfetten) multiplicirt, um die erhaltene Wollfettmenge zu erhalten.

Kennzeichen für Wollfett in einem Fettgemische sind auch: die glänzende und nicht krystallinische Oberfläche der Fette beziehungsweise der Fettsäuren, das schwierige Erkennen, ob die Fettsäuren geschmolzen sind oder nicht (Pohl), der bestimmte, streng charakterisirte Geruch, besonders beim Reiben auf der Hand, die schwere Löslichkeit in der 3—4 fachen Menge Alkohol in der Kälte und das Ausfällen eines beträchtlichen Niederschlages mit Ammoniak aus der filtrirten alkoholischen Lösung.

Bestimmung des Vaselineöles, Harzöles: Aus der Alkohollösung welche die Fettsäuren (acetylirt), das Vaselineöl und das Harz enthält, wird der Alkohol nahezu ganz abgetrieben, mit Aetznatron verseift, mit Glycerin versetzt (Nitsche)¹⁾ und mit Petroläther das Vaselineöl, Harzöl ausgeschüttelt; dasselbe enthält immer grössere oder geringere Mengen Seife, die man entfernt, indem man nach dem Abtreiben des Petroläther mit Wasser durchschüttelt, etwas schwefelsaure Magnesia zugiebt zur Bildung der Magnesiaseife und abermals mit Petroläther auszieht.

Bestimmung des Kolophoniums. Die rückständige Seifenlauge zerlegt man mit Salzsäure, wäscht aus, löst die Fett- und Harzsäuren in Alkohol, treibt in einem gewogenen Kolben den Alkohol ab und wiegt; in einem aliquoten Theil bestimmt man nun die Harzsäuren nach v. Hübl und Stadler²⁾. Das Silbersalz beider wird mit Aether extrahirt, es löst sich harzsaures Silber, das man mit Salzsäure zerlegt.

Conservirte Eidotter, Fasseier. Die bei der Albuminfabrikation aus Hühnereiern gewonnenen Dotter werden für Zwecke der Glacéledergerberei, vorzugsweise mit Kochsalz am Verderben gehindert, in den Handel gebracht. Man hat auch versucht, dieselben auszutrocknen, doch scheint das Verfahren zu kostspielig gewesen zu sein, denn es hielt sich

¹⁾ R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, S. 106.

²⁾ R. Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten, S. 119.

dieses Präparat nicht lange auf dem Markte. Die Zusammensetzung war auf wasserfreie Substanz bezogen¹⁾:

Eieröl	= 61,61 Proc.
Phosphorsaures Salz	= 3,62 -
Chloride	= 1,45 -
Eiweisskörper	= 33,32 -

Die im Handel vorkommenden Fasseier schwanken im Wassergehalte, der durch Trocknen von 5 g bei 100—105° erhalten wird, zwischen 46 und 53 Proc., der Kochsalzgehalt durch Einäschern der getrockneten 5 g, Auslaugen und Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung bestimmt, liegt zwischen 10—15 Proc.; sonstige Asche ist von 1,5—2,5 Proc. enthalten, ätherlösliche Stoffe, Eieröl, kommen auf wasser- und aschenfreie Substanz bezogen, 58—62 Proc. vor.

Fasseier mit einem angenommenen Wassergehalte von 50 Proc. und 15 Proc. reinem Na Cl, worin 0,7—0,8 Proc. natürlich vorkommende Chloride inbegriffen, sollen daher nach Obigem annähernd folgende Zusammensetzung haben:

Wasser	= 50,00 Proc.
Na Cl	= 15,00 -
Andere Aschenbestandtheile	= 2,00 -
Eieröl	= 20,00 -
Eiweisskörper	= 13,00 -
	<u>100,00</u>

Die conservirten Eidotter müssen von schöner hellorange gelber Farbe und ganz gleichmässig, der Geruch muss angenehm sein.

Controlle beim Gerbereibetriebe. Brühmesser. Dieser bedient man sich zur vergleichenden Bestimmung der Stärke von Gerbebrühen (aussergewöhnliche Brühen z. B. die der Eintreibfarben lässt man ausser Betracht). Dieselben sind aus Metall, besser Glas und haben entweder eine ganz beliebige Gradeintheilung oder sind wie die an der Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien gebrauchten gläsernen so getheilt, dass je ein Theilstrich (ein Grad) einem Dichteunterschiede von 0,001 entspricht, z. B. 25° Brühmesser = 1,025 Dichte. Neuerer Zeit kommen auch solche Brühmesser vor, denen die Gradeintheilung nach Beaumé zu Grunde liegt, bei stärkerer Brühe ist die Gradanzeige jedoch nicht mehr proportional der Dichte. Aus der Brühmesseranzeige einen Schluss auf den Gerbstoffgehalt zu ziehen, ist schwer möglich, wäre überhaupt nur bei ganz frischen Brühen durchzuführen.

¹⁾ Condensirtes Eigelb, „Gerber“, Bd. I. No. 32.

Gerbsäurebestimmung in Brühen erfolgt nach J. Meerkatz¹⁾. Säurebestimmung in Gerbbrühen.

1. Verfahren nach H. K. Procter²⁾. Diese einfache, jedoch ziemliche Unterschiede gebende Methode beruht darauf, dass man aus einer Bürette zu der die verschiedenen Säuren enthaltenden klar filtrirten Brühe so lange Kalkwasser von bekanntem Gehalte zufließen lässt, bis eine bleibende Trübung von Kalkannat entsteht. Die Brühen dürfen nicht zu dunkel sein, müssen sonach eventuell verdünnt werden, die Kohlensäure, welche in allen Gerbebrühen enthalten wird, soweit sie nicht beim Schütteln entweicht, mit titrirt. Man kann letztere durch Zugabe von Kochsalz und starkes Schütteln vorher entfernen.

2. Verfahren nach B. Koberstein und F. Simand³⁾. a) Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren. (Nach Wladika und eigenen Erfahrungen vorzugsweise Essigsäure⁴⁾). 100 ccm Gerbebrühe werden unter öfterem Nachfüllen von destillirtem Wasser auf 300 ccm destillirt und je 100 ccm davon mit Natron- oder Barytlösung titrirt; die Stärke derselben wählt man so, dass 1 ccm annähernd 0,020 g Essigsäure entspricht. Die gefundene Säuremenge wird naturgemäss auf Essigsäure gerechnet.

b) Bestimmung der nichtflüchtigen organischen Säuren. (Nach Wladika³⁾ und eigenen Erfahrungen vorzugsweise Milchsäure). Beiläufig 80—100 ccm Brühe werden mit 3—4 g reinem frischgeglühten Magnesiumoxyd zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffes etc. und Absättigen der freien Säuren einige Stunden unter häufigem, tüchtigem Schütteln behandelt, oder besser nach Simand⁴⁾ nach dem Zugeben von Mg O bis zum beginnenden Kochen erhitzt; in der kalten filtrirten Lösung, die beinahe farblos ist und gerbstofffrei sein muss, bestimmt man nach Entfernung des Kalkes die gelöste Magnesia, welche den gesammten in der Brühe enthaltenen Säuren entspricht, die Differenz aus Gesamtsäuren und den flüchtigen Antheilen derselben rechnet man auf Milchsäure. Die in den Gerbebrühen enthaltenen Mengen Magnesia können vernachlässigt werden, wenn sie aus 100 ccm nur 0,050 g $Mg_2 P_2 O_7$ oder weniger ergeben. Man kann sich übrigens für ein und dieselbe Gerberei den Gehalt ein für alle Mal, d. h. für eine gewisse Zeit bestimmen.

c) Bestimmung der Schwefelsäure. Hat man auf diese Rücksicht zu nehmen, so dampft man 10—50 ccm, je nach dem Gehalte an

¹⁾ Bestimmung der gerbenden Substanzen in sauren Brühen, „Gerber“, Bd. 15, No. 350.

²⁾ Sitzungsberichte der chem. Gesellschaft zu Newcastle on Tyne 27. März 1879.

³⁾ Dingl. 1885, Bd. 256.

⁴⁾ „Der Gerber“, Bd. 14, No. 323.

H_2SO_4 ein, glüht zur Zerstörung von organischen Substanzen, durchfeuchtet mit kohlensäurehaltigem Wasser und bringt zur Trockne. Man trennt das aus den Salzen der organischen Säuren gebildete MgCO_3 vom MgSO_4 durch Filtration und bestimmt im Filtrate nach Entfernung des Kalkes die der Schwefelsäure entsprechende Magnesiummenge; das auf dem Filter bleibende MgCO_3 (dem CaCO_3 beigemischt sein kann) löst man in HCl und ermittelt die den organischen Gesamtsäuren entsprechende Magnesia. Hat man eine Correctur wegen der in den Gerbebrühen gelöst befindlichen Magnesia anzubringen, so wird sie bei Gegenwart von H_2SO_4 zu gleichen Theilen auf diese und die Milchsäure vertheilt. Ein Inlöslichbleiben von MgCO_3 in den CO_2 -haltigen Brühen ist nicht zu befürchten, wenn einerseits, wie angegeben, tüchtig geschüttelt oder aber bis zum beginnenden Kochen erhitzt wird. Das verwendete MgO soll kein CaO enthalten, man findet sonst die Säuremenge zu gering, muss man aber solch' nicht ganz reines MgO dennoch verwenden, so bestimmt man sich durch einige Versuche mit gewogenen Mengen den Fehler.

Zum Schlusse der erwähnten Abhandlung hatte der Verfasser darauf hingewiesen, dass eine Methode in Ausarbeitung begriffen, welche es ermöglichen soll, nach Entfernung des Gerbstoffes etc. (mittelst Spodium) das schwach oder nicht gefärbte Filtrat direct zu titriren. Diese Idee hat R. Koch zur Ausarbeitung seiner folgenden Methode verwendet.

3. Verfahren nach R. Koch¹⁾. Man misst 20 ccm filtrirter Brühe in ein möglichst lang und enghalsiges Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, versetzt mit 10 bis 20 ccm frischer Eiweisslösung (20 g Eiweiss in $\frac{1}{2}$ Liter gelöst und filtrirt). Hierauf lässt man bis nahe zum Sättigungspunkte Natron- oder Barytlösung von bekanntem Gehalte zufließen, sodann wird zur Ausscheidung des Eiweisses erwärmt, filtrirt und 20 ccm titirt, „bis eben Dunkelfärbung der vorher hellen Flüssigkeit eintritt oder, wie bei Fichtenbrühen, eine grüne Farbe zum Vorschein kommt“. Kurze Zeit später²⁾ zieht Koch eine Leimlösung der Eiweisslösung vor, da sich dieses Fällungsmittel als unpraktisch gegenüber einer Leimlösung erwiesen hat. Die Leimlösung (6—7 g Gelatine pro Liter bezw. entsprechend verdünnt) muss in der gehörigen Verdünnung zur Anwendung kommen (für die meisten Brühen genügen 2 g Gelatine pro Liter), so dass sich der Niederschlag rasch absetzt und leicht zu filtriren ist. 20 ccm filtrirte Brühe werden mit 20 ccm Leimlösung von gehöriger Stärke versetzt und ein Theil des Filtrates titirt, „bis man an einen Punkt kommt, wo ein intensives Dunkelwerden eintritt, beziehungsweise bei Fichtenbrühe

¹⁾ Dingl. Bd. 264.

²⁾ Dingl. Bd. 265.

eine grüne Farbe auftritt“. Auf von Leimlösung (Eiweisslösung) verbrauchte Natron- oder Barytlösung ist Rücksicht zu nehmen.

Zu dieser Methode wäre zu bemerken, dass der Endpunkt mit Ausnahme von Fichtenbrühe nur von sehr Geübten zu treffen ist, während des Gerbereibetriebes schwerlich von einem Arbeiter, sondern nur von einem Chemiker ausgeführt werden kann; die in den Brühen enthaltene Kohlensäure wird theilweise mit titrirt, Essigsäure bestimmt Koch nach der unter 2 angegebenen Methode.

4. Verfahren nach F. Simand. Die oben erwähnte Spodiummethode wird derart ausgeführt, dass 50 ccm Brühe von 4—5° Brühmesser (Dichte 1,004—1,005, stärkere Brühen werden verdünnt), mit 5 g frisch geglühtem, reinem, von Aschenbestandtheilen etc. befreitem, auch sonst im Laboratorium zum Entfärben benutztem Spodium am Rückflusskühler 5 Minuten zum Kochen erhitzt werden. Nach dem Abkühlen und Ausspülen des Kühlers wird filtrirt und mit kochendem Wasser auf 500 ccm nachgewaschen. Sollte etwas feines Spodium durchgehen, so filtrirt man, nachdem man vorher zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure am Wasserbade auf nahe 100° erwärmt, abgekühlt und zur Marke aufgefüllt hat, und titrirt 200 ccm = 20 ccm Brühe mit Phenolphthaleïn als Indicator mit einer Natron- oder Barytlösung, wovon 1 ccm annähernd 0,01 g Essigsäure entspricht; die Endreaction ist in der nahezu farblosen Lösung sehr deutlich. Jedes Spodium nimmt jedoch etwas weniger Säure auf, beziehungsweise hält es trotz gutem Auswaschen zurück, man bestimmt sich für jede frische Partie Spodium diesen durch eine Constante auszugleichenden Fehler, der übrigens auch ganz vernachlässigt werden könnte.

Im Gerbereibetriebe ist es wichtig zu wissen, welche Säuren die Brühen enthalten, da Milchsäure z. B. ein beträchtlich grösseres Schwellvermögen wie Essigsäure besitzt (Schwefelsäure schwellt noch stärker), bei Sohlleder daher durch erstere ein schöneres Gewicht erzielt wird. Bei einem grösseren nur mit crouponirten Häuten (nur dem Kernstücke) durchgeführten Gerbeversuche wurden bei der Schwellung mit Essigsäure (Gesamtsäure 1,6 Proc. C_2H_4O vom nassen Blössengewicht) 47,8 Proc. und bei der Milchsäure (Gesamtsäure 1,6 Proc. $C_3H_6O_3$ vom nassen Blössengewicht) 51,4 Proc. Ledergewicht auf grüne Haut bezogen erhalten. Bei der Schwellung mit Schwefelsäure (Gesamtsäure 1,6 Proc. vom nassen Blössengewicht) ergaben sich 53,7 Proc:

Kohlensäure schwellt auch, wenn auch nur sehr wenig; da weiters nur in gesunden Gerbebrühen, in denen ein Bestandtheil der Nichtgerbstoffe nach Kohnstein¹⁾ in Säuren unter Bildung von Kohlendioxyd über-

¹⁾ Beitrag zur Kenntniss der säurebildenden Stoffe in den Gerbebrühen, „Gerber“, Bd. 12, No. 293, auch „Deutsche Gerberzeitung“ 1890, No. 67 ff.

geführt wird, sich beträchtliche Mengen davon vorfinden können, so ist die Menge derselben mit Vortheil zur Erkennung von guten, gährenden zum Unterschiede von abgestandenen Brühen zu benutzen. Aus 100 ccm frisch geschöpfter Brühe (selbstverständlich nicht filtrirt) wird durch Kochen CO_2 ausgetrieben und in vorgeschlagenen Peligotapparaten, die mit ammoniakalischer Bariumchloridlösung beschickt sind, aufgefangen. Der ausgeschiedene Ba CO_3 wird unter möglichstem Luftabschlusse auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen und bei 105°C . getrocknet. Neun aufeinanderfolgende gesunde Sohllederfarben enthielten:

No. 1	$\text{CO}_2 = 0,183$ g pro 100 ccm Brühe,
- 2	- = 0,163 - - - - -
- 3	- = 0,143 - - - - -
- 4	- = 0,144 - - - - -
- 5	- = 0,108 - - - - -
- 6	- = 0,164 - - - - -
- 7	- = 0,138 - - - - -
- 8	- = 0,150 - - - - -
- 9	- = 0,150 - - - - -

Durchgerbung. Betrachtet man den mit einem scharfen Messer hergestellten Schnitt (senkrecht zur Oberfläche des Leders erhalten), so muss derselbe gleichmässig gefärbt und nicht durch parallele Schichten zur Oberfläche ungleich sein. Aus gewissen Gründen (Festigkeit, Gewicht) ist es, und hier habe ich vorzugsweise die Sohlledergerberei im Auge, jedoch nöthig, die Leder noch weiter zu gerben, um einen „satten“, mit Gerbstoff gesättigten, daher möglichst dunklen Schnitt zu erhalten. Den Schnitt bei Sohlledern beobachtet man im Kern, auf dem Rücken, etwas vor dem Schweifende oder, wo dies nicht angeht, am Rande der Haut links und rechts der Schweifstelle (an den Kratzen); man schneidet ein beiläufig $\frac{1}{2}$ mm dickes, 2—3 cm langes Stückchen durch die ganze Lederdicke ab und legt dasselbe in 20 proc. Essigsäure¹⁾. Ist das Leder vollständig gar, so wird es zwar in der Richtung der Lederdicke etwas aufquellen, der Schnitt wird aber ein gleichmässiges Ansehen beibehalten, ist es noch nicht vollständig durchgerberbt, so quellen jene Partien, die noch nicht sattgerberbt sind, also normal die innersten auf und werden nach 15' durchscheinend, das trockene Leder zeigt dann einen ungleichen Schnitt, von der Aas- und Narbenseite dunklere Streifen, im Innern lichter. Aber auch Leder, das trocken gleichmässigen Schnitt aufweist, kann in der Essigsäure Ungare zeigen, besonders solche Leder, die in verhältnissmässig

¹⁾ W. Eitner: Ueber die Erkennung der Qualität des Transmissionsriemen-Leders, „Technische Blätter“ 1871, IV. Heft.

kurzer Zeit mit nicht oder wenig sauren Brühen gegerbt sind; solche Leder sind gewöhnlich, um ein halbwegs festes Product zu erzielen, tüchtig in der Dickenrichtung zusammengepresst (gerollt, gehämmert).

Untersuchung von Leder.

Bezüglich des Glacéleder muss ich auf die im „Gerber“ 1878 Bd. 4 erschienenen Artikel über die „sieben Rosen der Glacéledergerberei“ (1. Kern im Gegensatze zu Schwamm, 2. Saft und Kraft, 3. Glanz dagegen Blindheit, 4. Molligkeit — Blech, 5. Zähigkeit — Mürbe, 6. Zug — Steifheit und 7. Weisse — Graulichkeit) und die in den Bänden 5 und 6 1879 und 1880 veröffentlichten „sieben Rosen der Glacélederfärberei“ (1. Farbenfeuer — Mattigkeit, 2. Egalität und Unegalität, Flecken, 3. moderne und unmoderne Nüancirung, 4. Farbensattheit — Farbenhunger, 5. Narbenzähigkeit — Zäherblöcken, Reissen der Narben an zahlreichen Stellen beim Dehnen über einen scharfkantigen Gegenstand, 6. Narbenzartheit — Narbenrauhheit und 7. Reinheit der Fleischseiten — Durchschlagen der Farben) verweisen, in denen in einer erschöpfenden Weise alle jene Momente besprochen sind, die bei der Begutachtung eines guten weissen oder gefärbten Glacéleders massgebend und oben nur in Schlagworten wieder gegeben sind, da es nicht möglich ist, speciell bei dieser Ledersorte kurz richtige Kennzeichen der Güte anzugeben.

Sämischleder soll sich mollig, tuchartig angreifen, dabei bei einem gewissen Zuge grosse Zähigkeit aufweisen; man schneidet, wenn ich mich so ausdrücken darf, tangentiell mit einem scharfen Messer oder einer Schere beiläufig 5—6 cm links oder rechts der Schweifstelle ein und versucht dieses Stückchen abzureissen.

Für Oberleder gelten im Allgemeinen dieselben Regeln bezüglich Weichheit und Zähigkeit, wie bei den vorher erwähnten Ledern. Fettgehalt soll nicht über 25 Proc. sein. — Riemenleder muss mit einer gewissen Geschmeidigkeit und Biegsamkeit grosse Zähigkeit verbinden, die Geschmeidigkeit muss um so grösser sein, je kleinere Riemenscheiben passirt werden. Leder, welche beim Reissen langfaserigen Bruch zeigen, sind nach dem Gesagten besser zu Riemen zu gebrauchen, als solche, welche dabei kurze Fasern aufweisen, satt durchgegerbte Leder sind weniger gut geeignet als etwas mager in der Gerbung gehaltene. Riemenleder soll sich nicht zu stark dehnen, beziehungsweise sollen Riemen vor dem Gebrauche gestreckt werden, wozu eigene Maschinen verwendet werden. — Blankleder soll gewisse Standhaftigkeit, dabei doch eine gewisse Biegsamkeit zeigen, nicht zu weich sein. Ueber Wasserbestimmung (durch Trocknen von 10 g bei 100—105° erhalten, schwankt um 12 Proc.)

und Aschenbestimmung (Einäschern von 10 g, einige zehntel Procente) wäre nichts zu sagen.

Bestimmung des Fettgehaltes. In einem Soxhlet'schen o. dergl. Extractionsapparate werden 25 g Leder mit Petroläther ausgezogen und das Fett gewogen. Dabei ist zu bemerken, dass für den Fall, als echter Dégras zum Schmieren der Leder (Oberleder, Riemenleder) genommen wurde, der Gehalt etwas zu gering gefunden wird, da sich Dégrasbildner oder dessen im Dégras vorkommende Verbindung nach und nach an die Lederfaser bindet; im extrahirten Fette findet man aus diesem Grunde auch selten grössere Mengen Dégrasbildner; derselbe kann bezüglich seiner Herkunft nach früher angegebenen Kennzeichen, so weit dies hier überhaupt möglich ist, auf seine Zusammensetzung untersucht werden.

Von allen Sorten Unterleder (Sohlleder im weitesten Sinne des Wortes) verlangt man bei grosser Festigkeit einen gewissen Grad von Elasticität, dabei soll Wasser sehr langsam und in geringen Mengen aufgenommen werden; die Abnutzung durch Reibung soll nicht unverhältnissmässig gross sein¹⁾.

Wassergehalt liegt zwischen 10—16 Proc. (10 g werden bei 100—105° C. getrocknet) und zwar ist bei jenen Ledern, die bei höherer Temperatur getrocknet werden (z. B. österreichischen Terzen) derselbe 10 bis 13 durchschnittlich 12 Proc, bei an der Luft ausgetrockneten Ledern 14—16 Proc.

Der Aschengehalt schwankt, je nachdem geschwitztes, mit Schwefelnatrium-Kalkbrei behandeltes oder geäschertes Leder, je nachdem Leder ohne allen Belag oder mit einem Belag aus Pfeifenthon etc., der übrigens selten viel mehr als ein halbes Procent ausmacht, vorliegt, je nach der Gerbart (Asche aus den Gerbmaterien) etc. zwischen 0,3—1,7 Proc. 12—57 Proc. dieser Asche entfallen auf Ca O und man kann aber nur ganz allgemein sagen, dass den gekälkten Ledern auch der grössere Kalkgehalt der Asche entspricht; Mg O enthält die Lederasche 7—17,5 Proc. (wegen Beschwerung mit Magnesiumsalzen wichtig). Man verascht 10 g Leder im Porzellantiegel.

Bestimmung des Volumgewichtes. Je grösser bei gleicher Zu- richtung (gewalzt oder ungewalzt) und sonst gleichem Verhalten das Gewicht der Volumeinheit Leder (nicht Lederfasern) ist, desto besser, dies ist praktische Erfahrung, hat sich das Sohleleder bewährt. Man schneidet sich mit einem scharfen Messer aus dem gleichstarken Kerne genau rechteckige Stücke von beiläufig 8 : 9 cm Seitenlänge und bestimmt, indem man

¹⁾ Wie die Amerikaner in Philadelphia die Sohleleder prüfen wollen, „Gerber“, Bd. 2 No. 41, und W. Eitner: Ueber die Experimente mit Sohleleder auf der Weltausstellung zu Philadelphia, „Gerber“, No. 53—55.

an 3—4 Stellen mittelst einer Schubleere mit Nonius misst, Länge und Breite; die Dicke ermittelt man an 8—10 Stellen des Umfanges mit einem Mikrometer. Die Volumgewichte gewalzter Leder, auf gleichen Wassergehalt bezogen, liegen zwischen 0,900—1,078. Taucht man oftmals Lederstücke, jedesmal kurze Zeit (10 Sekunden) in Wasser, so nehmen sie eine gewisse Menge Wasser an; lässt man sodann die Leder längere Zeit (48 Stunden) in Wasser liegen, so haben sie die Maximalmenge an Wasser aufgenommen, dabei wurden die aus den Ledern sich lösenden Stoffe vernachlässigt. Folgende kleine Tabelle nach W. Eitner¹⁾ zeigt diese Verhältnisse.

Ledersorte	Volumgewicht	Spec. Gew. der Lederfasern	Wasser-aufnahme nach 20 Eintauchungen	Totale Wasser-aufnahme
Secunda Hemlock, gewalzt	0·8821	1·415	38·99%	47·84%
do.	0·9805	1·409	38·99	46·50
Prima Hemlock, gewalzt	1·0323	1·401	32·09	41·71
Amerikan. Eichen, gewalzt	0·9256	1·428	47·81	63·84
Amerikan. Vache, gewalzt	0·8701	1·428	62·55	65·45
Deutsches Eichen-Zahmsohlleder, gewalzt	1·0346	1·438	32·35	39·18
do. ungewalzt	0·9346	1·438	44·16	47·03
Deutsches Eichen-Wildsohlleder, gewalzt	0·9756	1·453	29·68	41·71
Oester. Valonea-Terzen, ungewalzt . . .	1·0937	1·471	26·21	44·87
Oester. Pfundleder, gehämmert	1·1643	1·473	8·31	24·34
Oester. Fichten-Vache, ungewalzt . . .	0·7969	1·413	66·43	66·43

Legt man gemessene und gewogene Lederstücke 4 Tage in destillirtes Wasser von Zimmertemperatur, das man oftmals wechselt, so giebt der Gewichtsverlust, selbstverständlich auf trockenes Leder bezogen, den Auslaageverlust; übergiesst man Lederstückchen (gefettete Leder müssen vorher mit Petroläther entfettet werden) vom beiläufigen Gewichte 0,2 bis 0,3 g mit warmem Wasser von 60° C., bis keine nennbaren Stoffe sich mehr lösen, so bezeichnet man die Menge dieser als Auswaschverlust. 30 g fettfreies Leder werden 6—7 mal, jedesmal mit warmem Wasser 1—2 Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen und die Flüssigkeit in einen halben Liter abgegossen. Von der filtrirten Lösung werden 100 ccm eingedampft und eingeschert. Der Auswaschverlust beträgt von 4—16½ Proc.; der Auslaageverlust von 2½—15 Proc. Liegen beide Zahlen nahe aneinander und sind beide dabei ziemlich gross, z. B. Auswaschverlust = 16,49 Proc., Auslaageverlust 15,16 Proc., so ist in dem Leder nur unnützer, das Gewicht vermehrender Gerbstoffextract enthalten. Versetzt man 300 ccm der den Auswaschverlust enthaltenden Brühe mit 3—4 g Mg O, erhitzt zum beginnenden Kochen und dampft nach dem Erkalten und Filtriren wieder

¹⁾ „Gerber“, Bd. 2, No. 55.

100 ccm ein, so erhält man nach dem Einäschern jene Stoffe, die von Mg O nicht niedergeschlagen werden (von 1,7—6,5 Proc.). Auf 100 Th. des aschenfreien Auswaschverlustes entfallen 25—50 Th. dieser von Mg O nicht fällbaren Stoffe und zwar ist dieses Verhältniss bei vorzugsweise Fichtengerbung 100 aschenfreier Auswaschverlust zu 40—50, bei Eichen- gerbung 100 : 30—40¹⁾, bei der Gerbart der österreichischen Valonea knoppfern - Terzen 100 : 35—45, bei vorherrschend Quebrachogerbung 100 : 20. Unter diesen sind die natürlich vorkommenden zuckerähnlichen und die etwa absichtlich dem Leder einverleibten Mengen Traubenzucker etc. enthalten. Nimmt man 25 ccm alkalische Seignettesalz- und 25 ccm Kupfersulfatlösung, erhitzt zum Kochen und giebt 50 ccm der von Gerbstoff etc. befreiten Lösung zu und kocht 5 Minuten, so wird durch das ausgeschiedene Kupferoxydul, welches wegen mit niedergeschlagenem Mg(OH)₂, das aus dem durch Säuren der ursprünglichen Auslaugebrühe entstandenen Magnesiumsalz stammt, nochmals in HCl aufgelöst, mit H₂S gefällt und als Cu₂S bestimmt werden muss, die Menge der Fehling'sche Lösung redu- cirenden Körper angegeben; sie beträgt von 0,2—1,3 Proc. auf Trauben- zucker gerechnet. 100 Th. von Mg O nicht fällbare Stoffe enthalten sonach 9—21 Proc. Traubenzucker.

Ein Sohlleder ist nach Obigem um so besser, je grösser, wie schon erwähnt, bis zu einer gewissen Grenze dessen Volumgewicht ist, dabei darf die Volumsänderung des lufttrockenen Leders gegenüber dem kalt ausgelaugten und ebenfalls lufttrocken gemachten nicht bedeutend und zwar soll das Volumen in letzterem Falle immer etwas kleiner sein (bis zu 7 Proc. des ursprünglichen Volumens). 4—5 Proc. Volumsänderung zeigen die besten Leder. Besteht die Volumsänderung in einer Vergrößerung des ausgelaugten Leders, so kann man überzeugt sein, dass das Volum- gewicht, ebenso Festigkeit durch übermässiges Walzen, Hämmern erhalten wurde, das Leder trotzdem schwammig ist. Die Dicke des Leders nimmt beträchtlich, 10 Proc. und mehr zu. Auswasch- und naturgemäss der Aus- laugeverlust sollen nicht bedeutend sein, höchstens 14 bezw. 12 Proc. bei mit Früchten etc. gegerbten Ledern (Valoneaknoppernterzen) und 12 bezw. 8—9 Proc. bei mit Rinden hergestellten Ledersorten (Eichensohlleder, Fichtenterzen).

Beschwerung von Sohlleder, Blankleder, Riemenleder, auch Ziegenleder. Dazu wird verwendet: 1. Chlorbarium, schwefel- saure Magnesia und erst im Leder durch Umsetzung gebildeter schwefel-

¹⁾ Diese Verhältnisse werden bestätigt durch seinerzeit veröffentlichte Zahlen: („Gerber“, Bd. 13, No. 310) auf 100 Gewichtstheile kalt erhaltenen Fichtenrinden- extract wurden 39,46—48,66, auf 100 Theile ebensolchen Eichenrindenextract 31,67—39,25 gefunden.

saurer Baryt (Beschwerung nach Wallo). Erkennung und Bestimmung aus der Asche, wobei zu bemerken, dass bei Gegenwart von $\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{ aq.}$ auch etwas Ba SO_4 durch schwefelsaure Salze des Leders vorkommt. 2. Traubenzucker, häufiger Stärkesyrup (= Glucose, Gullôche, Krystallsyrup, Lederappretur etc). Der Nachweis geschieht entweder mit Fehling'scher Lösung, wobei zu beachten, dass beinahe jedes Leder, beziehungsweise jedes Gerbematerial in den mit Mg O nicht fällbaren Stoffen Fehling'sche Lösung reducirende Körper enthält, oder nach H. Molisch¹⁾ mit α -Naphtol oder Thymol (siehe auch S. 218). „Werden beispielsweise 0,5 ccm einer Zuckerlösung mit 2 Tropfen einer 15—20 proc. alkoholischen α -Naphtol-lösung versetzt und hierauf concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugefügt (dieselbe Menge), so entsteht beim Schütteln sofort eine prachtvolle tiefviolette Färbung. Verdünnt man mit Wasser, so fällt nach einiger Zeit ein blavioletter Niederschlag heraus. Verwendet man anstatt α -Naphtol bei sonst gleichem Verfahren Thymol, so entsteht eine zinnober-rubin-carminrothe Färbung und bei nachheriger Verdünnung mit Wasser ein carminrother, flockiger Niederschlag.“ Die Empfindlichkeit ist eine ganz ausserordentliche. Quantitativ²⁾ bestimmt man die reducirenden auf Traubenzucker zu rechnenden Körper, wie oben angegeben, mit alkoholischer Kupferlösung³⁾. Die Menge des im Leder enthaltenen Syrups, die natürlich, nachdem nur Glucose mit im Mittel $\frac{1}{3}$ Traubenzucker zur Verwendung gelangt, beträchtlich grösser als die gefundene Traubenzuckermenge sein wird, findet man nach folgenden Betrachtungen: Auf je 100 aschenfreien Auswaschverlust kommen im Maximum 50 Th. von Mg O nichtfällbare Stoffe (bei 5 Proc. Beschwerung mit Stärkesyrup ist dieses Verhältniss schon 100:63) oder Gerbstoff etc. ist mit den letzteren in gleichen Mengen vorhanden; schlägt man sonach zu den fällbaren Körpern die gleiche Menge oder, wenn man die Gerbung deutlich erkannt, die denselben entsprechenden, von Mg O nicht fällbaren Körper dazu und zieht diese Summe von dem gesammten Auswaschverlust ab, so ist der Rest mindestens die Beschwerung mit Traubenzucker. Weiter muss man bedenken, dass jedes Leder Fehling'sche Lösung reducirende Körper enthält, im Mittel 0,75 Proc.; vermindert man die ohnehin schon etwas zu niedrige Traubenzuckerzahl um diese Con-

1) Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Wien, 1886; „Zeitschr. des allgem. österr. Apotheker-Vereins 1886, 24. Jahrg. No. 28, Bd. 93, Abth. II.; „Gerber“, Bd. 12, No. 292.

2) „Gerber“, Bd. 11, No. 267.

3) MgO reissst aus Stärkesyruplösung kleine Mengen nieder; so fand ich, dass bei der gewöhnlichen Stärke (0,3 g in 100 ccm) und je 1 g Mg O für 100 ccm, 4,28, 5,96 und 6,42% von dem Syrup niedergeschlagen wurden, die Zuckermengen nahmen ab von 34,92 auf 32,73, von 52,78 auf 50,18 und von 35,78 auf 32,74%, der dadurch entstehende Fehler ist jedoch zu vernachlässigen.

stante und verdreifacht den Rest, so giebt das Product auch die Beschreibung an. Liegen beide Zahlen nahe aneinander (letztere ist gewöhnlich etwas grösser), so war das Leder mit Traubenzuckersyrup beschwert (das Mittel aus beiden Zahlen stellt man in Rechnung); ist letztere Zahl beträchtlich grösser, so enthielt das Leder entweder festen Traubenzucker oder einen Syrup mit beträchtlich mehr Gehalt an Traubenzucker. Zu entscheiden, ob ein Leder beschwert ist oder nicht, ist nach dem Vorstehenden nicht schwer; schwieriger ist es zu entscheiden, wieviel Beschreibung ein Leder enthält, bei einiger Uebung wird man jedoch auf 1—2 Proc. genau die wirkliche Beschwerungsmenge angeben können.

Liegt eine Beschreibung mit Mineralsalzen ($\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{ aq.}$, $\text{Mg SO}_4 + 7 \text{ aq.}$) und Zucker vor, wie es in der Mehrzahl der Fälle ist, so bestimmt man aus der Asche die Mineralsalze im Auswaschverlust. Eine Beschreibung mit Extract, wie sie neuester Zeit geübt wird, zeigt sich bei grossem Volumgewicht des Leders durch einen übergrossen Auswaschverlust und damit beinahe gleichen Auslaugeverlust (kalt).

Art der Gerbung. Zu unterscheiden, mit welchen Gerbmaterien ein Leder gegerbt, ist für den Nichtfachchemiker schwer, mit Sicherheit lässt sich nur erkennen, ob ein Leder mit Fichtenrinde gegerbt ist. Beim Behandeln des Auswaschverlustes mit Mg O (wie oben) zeigt sich die Flüssigkeit an der Oberfläche intensiv grün, die Farbe verschwindet, wenn aller Gerbstoff etc. ausgefällt ist¹⁾. War das Leder nur mit Fichtenrinde gegerbt, so zeigt sich die Flüssigkeit kurze Zeit nach dem Zugeben von Mg O und Umschütteln hellgrau, silbergrau gefärbt, welche Färbung bald in ein Gelbbraun übergeht; ist Fichtenrinde nur zur Angerbung benützt worden, so tritt die grüne Färbung erst nach einiger Zeit auf, nachdem schon ein mehr oder weniger gefärbter Niederschlag sich ausgeschieden. Die übrigen gebräuchlichen Gerbmaterien zeigen im Allgemeinen Niederschläge mit Mg O , die die Farben der gepulverten Gerbmaterien, besser die Farbe der getrockneten zerriebenen Extracte derselben zeigen, also gelbbraun bei Valonea, mehr braun bei Knoppfern, braungelb mit grünlichem Stich bei Myrobalanen, bei denen übrigens auch der Geruch charakteristisch ist, rothbraun bei Eiche, braun bis braunroth bei Fichte. Natürlich ist die Farbe der Leder auch dem entsprechend.

Anhang. Verwerthung der Abfälle der Gerberei.

¹⁾ Versetzt man reine Fichtenbrühe aus einer Gerberei mit Bleizucker so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, entfernt den Ueberschuss von Blei mit H_2S , engt ein und schüttelt mit Aether aus, so erhält man neben Milchsäure den erwähnten, ziemlich schwierig in Wasser löslichen Körper, der mit Alkalien intensiv dunkelgrün wird; lässt man diese alkalische Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so erscheint beim Ansäuern eine kirschrothe Färbung; die neutralisirte Lösung kann man als Wächterflüssigkeit benützen.

Weichwässer zur Berieselung von Wiesen und Feldern.

Hautabfälle (Streckfleisch etc.) mit Stalldünger gemischt ($\frac{1}{3}$) und mit ausgebrauchter Lohe ($\frac{2}{3}$) abwechselnd zu Composthaufen geschichtet, mit Aschenbrühe, auch Weichwasser begossen für schwere Böden.

Lederabfälle zu Kunstleder, indem sie durch Zusammenkleben zu Platten gearbeitet werden, die ein Muster aufgedrückt erhalten können; Sohllederabfälle an Drähten aufgereiht zu Thürvorlegern; verkleinert als Dungmaterial (10 und mehr Procent Stickstoff).

Fette Lederabfälle werden mit Benzin extrahirt, das gewonnene Fett für Lederzurichtung oder, wo es grösstentheils aus Unschlitt besteht, für Seifensiederzwecke benützt, der Rückstand auf Dünger verarbeitet.

Abstossfett wird ebenfalls am praktischesten extrahirt und das Fett wieder verwendet.

Futterstoffe.

Von

Dr. A. Stutzer,

Vorsteher der agriculturchemischen Versuchsstation zu Bonn.

I. Untersuchung von Samen und Früchten, von gewerblichen Producten und Abfällen.

1. Probenahme. Die richtige Ausführung der Probenahme der zur Untersuchung bestimmten Substanz ist wie bei allen Untersuchungen von Handelswaaren und Rohstoffen von ganz besonderer Wichtigkeit.

Die Probenahme findet in nachstehend beschriebener Weise statt und zwar in Gegenwart von zwei unparteiischen Zeugen, entweder (soweit es Handelsfuttermittel betrifft) auf der Eisenbahnstation beim Ausladen der Waare, oder spätestens zwei Tage nach Empfang derselben.

a) Bei **Oelkuchen** sind von verschiedenen Stellen mindestens 12 ganze Kuchen zu entnehmen. (Wurden die Kuchen im zerbrochenen Zustande geliefert, so ist eine 12 Kuchen ungefähr entsprechende Menge zu verwenden.) Diese Kuchen werden durch den vollkommen gereinigten Oelkuchenbrecher oder auf sonst geeignete Weise in etwa wallnussgrosse Stücke zerschlagen und ist aus dieser zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung ein Muster von $1\frac{1}{2}$ bis 2 kg zu entnehmen.

Eine weitergehende Zerkleinerung der Probe soll nicht stattfinden.

b) Bei **Körnern, Mehlen, Kleien, Schrot** und dergl. sind mittelst eines geeigneten Probeziehers, welcher in der Längsrichtung der liegenden Säcke einzuführen ist oder, falls ein solcher nicht vorhanden ist, mittelst eines Löffels oder einer kleinen Schaufel (nicht mit der Hand) aus 15 Proc. der Säcke oder mehr, mindestens aber aus 5 Säcken (bei weniger als 5 Säcken aus jedem Sack) Probe zu ziehen und zwar aus verschiedenen Schichten (nicht lediglich aus der Mitte).

Sollten diese Einzelproben 1—2 kg wesentlich überschreiten, so müssen dieselben auf einem reinen, horizontal ausgebreiteten Papierbogen sorgfältig gemischt, die Mischung in eine etwa 2—3 cm hohe Schicht ausgebreitet und ein entsprechender Ausschnitt im Gewicht von 1—2 kg aus der aus-

gebreitete Masse zur Probe herangezogen werden. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass auch die feineren Theile, welche, wie z. B. Sand, nach der Durchmischung sich weniger in den obersten Schichten der ausgebreiteten Probe, dagegen mehr in den untersten, direct das Papier berührenden vorfinden, nicht zurückgelassen werden. In der Probe vorkommende Klumpen und Zusammenballungen sind nicht zu zerdrücken.

Nasse oder beschädigte Säcke müssen von dieser Probenahme ausgeschlossen werden, aus denselben ist eine gesonderte Probenahme zu bewerkstelligen. Es ist auch zulässig, die vorgeschriebene Anzahl Säcke zu stürzen, auf einer reinen Unterlage den Inhalt zu mischen, die Mischung in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus an verschiedenen, mindestens 20 Stellen (nicht vom Rande) mittelst einer Schaufel in der oben beschriebenen Weise Probe zu ziehen.

In wichtigen Differenzfällen empfehlen wir diese Art der Probenahme.

Liegt die Waare in losen Haufen, so ist sie ebenfalls zunächst in eine ca. 1 Fuss hohe Schicht zu formen und daraus wie oben angegeben, Probe zu ziehen.

Die entnommene Durchschnittsprobe wird in 3 Th. getheilt, jede mindestens $\frac{1}{2}$ kg schwer. Bei allen Handelsfuttermitteln empfängt eine der Proben diejenige landwirtschaftliche Versuchsstation, welche die Analyse ausführen soll. Eine zweite Probe wird auf Verlangen des Verkäufers diesem zugeschickt. Die dritte bleibt im Besitz des Käufers, um bei etwaigen späteren Meinungsverschiedenheiten als Beweismittel dienen zu können.

Der Verschluss der Proben hat jedenfalls unter dem Siegel eines der Zeugen und möglichst in Blechdosen oder Glasflaschen zu erfolgen, letzteres namentlich, sofern die Bestimmung der Feuchtigkeit, wie z. B. in Körnern, Kleien von Belang sein kann. Unter allen Umständen muss über diese Probenahme ein Protokoll aufgenommen werden, welches von dem Käufer der Waare und den zwei Zeugen zu unterschreiben ist. Die meisten landwirtschaftlichen Versuchsstationen geben auf Verlangen besondere gedruckte Probenahmeformulare, um die Aufnahme des Protokolls möglichst zu erleichtern.

Dieses Attest über die richtige Probenahme empfängt ebenfalls die Versuchsstation.

2. Vorbereitung der Proben im Laboratorium. Nachdem die angekommene Probe unter Vermerk des Siegels, der Verpackung etc. in's Analysenbuch eingetragen ist, wird zunächst das Gewicht der gesammten Probe ermittelt und notirt. Die Hälfte der Probe schüttet man in saubere, trockene, luftdicht verschliessbare Flaschen, und bewahrt diesen Theil der Probe 3 Monate lang an einem kühlen, trocknen Orte auf, damit,

wenn nöthig die Untersuchung mit dem unveränderten Material wiederholt werden kann. Die andere Hälfte dient zur sofortigen Untersuchung.

Zunächst wandert die Probe zum Botaniker. In vielen Fällen ist die botanisch-mikroskopische Untersuchung der Handelsfuttermittel von grösserem Werth für den Käufer, wie eine chemische Analyse, und beschäftigt alle grösseren Versuchsstationen besondere Botaniker. Kleineren Versuchsstationen und den Handelschemikern ist es durchaus anzurathen, bei Untersuchung verdächtig erscheinender Futtermittel die Ansprache solcher speciell eingeübter Botaniker bei grösseren Versuchsstationen nicht zu unterlassen. Der Botaniker besichtigt zunächst die unveränderte Probe und entnimmt, wenn nöthig, einzelne kleine Theile derselben. Nachdem die Probe gemahlen ist, wird auch das Mehl zur mikroskopischen Prüfung benutzt.

Zum Mahlen dient eine gute Gewürzmühle. Für grössere Laboratorien kann ich Excelsiormühlen, welche von Michael Flürscheim in Gaggenau (Baden) oder vom Grussonwerk in Buckau-Magdeburg geliefert werden, empfehlen. Für Substanzen, die besonders fein gemahlen werden müssen, leistet die Reibmaschine von H. Dreefs in Halle a. S. sehr gute Dienste.

Als Siebe benutze man gelochte Bleche. Die Lochweite betrage 1 mm. Für gewisse Futtermittel ist eine Lochweite von 0,5 mm erforderlich. Die käuflichen Siebe sind ziemlich theuer und oft reparaturbedürftig. Zweckmässiger ist es, grössere gelochte Bleche von der erforderlichen Lochweite aus einer Fabrik zu kaufen und nach Bedarf vom Klempner geeignete Siebe daraus herstellen zu lassen.

Die von den Einsendern gewünschten Bestimmungen umfassen in der Regel die Ermittlung des Gehaltes an Fett, Rohprotein, stickstofffreien organischen Stoffen, Feuchtigkeit und Mineralstoffen. Bisweilen wird aus der Gruppe der stickstofffreien organischen Stoffe speciell die Ermittlung der sogen. Rohfaser (Holzfaser, Rohcellulose) gefordert, auch wird zuweilen nach dem Gehalte der Futtermittel an verdaulichem Eiweiss, Fett und Kohlehydraten gefragt, andere Bestimmungen, z. B. von einzelnen Mineralstoffen, kommen dagegen selten vor.

3. Fett. Fett oder Rohfett werden alle durch Aether extrahirbaren Bestandtheile der Futtermittel genannt ohne Rücksicht auf ihre chemische Constitution, weil es leider bisher an einer zuverlässigen Methode fehlt, um die neben den eigentlichen Fetten gleichzeitig mit extrahirten Farbstoffe etc. quantitativ von den Fetten zu trennen. Selbstverständlich hat für die Ernährung ein solches „Fett“, je nachdem mehr oder weniger wirkliche Fette darin enthalten sind, einen sehr verschiedenen physiologischen Werth und lässt sich nur durch Fütterungsversuche feststellen, wieviel von dem Aetherextract eines Futtermittels vom thierischen Organismus verwerthet und resorbirt werden kann.

a) Das Abwägen und Trocknen der Substanz. Zum Abwägen des Untersuchungsobjectes wählt man, wie bei anderen analytischen Arbeiten, zweckmässig kleine Uhrschaalen, auf denen die Tara bis auf 3 Decimalen mittelst eines Diamanten eingeschrieben ist; die 4. Decimale wird bei jeder einzelnen Wägung ermittelt und zur Fettbestimmung stets 5 g Substanz abgewogen. Diese 5 g werden bei einer Temperatur von 95 bis 99° C. 2 Stunden lang getrocknet. Das Trocknen geschieht in einem mit Wasser geheizten Trockenofen, damit die Temperatur niemals über + 100° C. steigen kann. Leinkuchen und andere Futterstoffe, welche trocknende (verharzende) Oele enthalten, müssen unbedingt in einer Atmosphäre von Wasserstoff (oder trockner Kohlensäure oder gereinigtem Leuchtgas) erwärmt werden. Für andere Futtermittel ist die Anwendung indifferenten Gase nicht durchaus nöthig. Als Trockenapparate wählt man luftdicht verschliessbare kupferne Behälter, welche so gross sind, dass später auch das Trocknen des in kleinen Kolben befindlichen extrahirten Fettes darin vorgenommen und eine Anzahl Extractionskolben von der unten beschriebenen Grösse darin bequem Platz finden können. Für diese Zwecke sind verschiedene Apparate in den Versuchstationen im Gebrauch. Beispielsweise verweise ich auf den Apparat von Foerster (Landw. Versuchstationen Bd. 37, S. 57). Die abgewogene Substanz trocknet man in kleinen tarirten Bechergläschen von ungefähr 30 ccm Rauminhalt, ermittelt den Gewichtsverlust und verbindet auf diese Weise mit der Fettbestimmung die Feststellung des Wassergehaltes. Falls eine Wasserbestimmung nicht erforderlich ist, wird die abgewogene Substanz in kleine Papierhülsen gebracht und in diesen getrocknet. In den unteren Theil der Papierhülse stopft man eine geringe Menge entfetteter Baumwolle, schüttet die Substanz ein und verschliesst die Hülse wieder lose mit Baumwolle, um ein Herausfallen der Substanz beim Niederlegen der Hülse zu vermeiden. Die letztere wird aus entfettetem Filtrirpapier hergestellt, indem man ungefähr 15 cm lange und 10 cm breite Papierabschnitte über ein Glasrohr von annähernd 20 mm Durchmesser in der Weise wickelt, dass an der einen Seite des Glasrohrs ein Theil des Papiers über das Rohr hinausragt. Die Papierrolle wird in einen Halter eingeklemmt, mittelst eines dünnen Bindfadens das überragende Papier fest zusammengebunden und nun das Glasrohr herausgezogen.

b) Der Extractionsapparat. Zur Extraction der getrockneten Substanz dient der Apparat auf S. 565.

No. 1 ist ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, für die Aufnahme des Aethers bestimmt, 25—35 g schwer, 75—90 ccm fassend.

No 2. Ein Glasrohr von 35—38 mm innerem Durchmesser und bis zum Ansatzrohr 20—22 cm lang. Das Ansatzrohr ist unten schief abgeschnitten, 7 cm lang, innerer Durchmesser = 6 mm.

No. 3. Ein wie No. 2 geformtes Glasrohr, welches zur Aufnahme der zu extrahierenden Substanz dient, frei in einem spiralförmig gewundenen Draht von verzinnem Eisen hängend und bis zum Ansatz 12 cm lang, bei einem inneren Durchmesser von 26—28 mm. Das Ansatzrohr ist 3 cm lang, von 3 mm innerem Durchmesser.

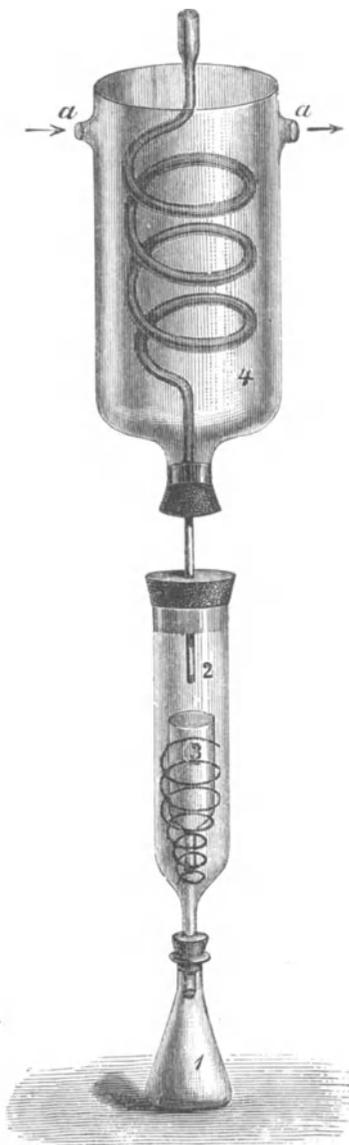
No. 4 ist ein gläserner Kühler mit Kühlschlange 20 cm hoch, von 9 cm innerem Durchmesser.

Ganz unerlässlich ist es, die aus dem Kühlwasser herausragende Öffnung des Glasrohrs mit einem seitlich gebogenen Chlorcalciumrohr in der Weise zu verbinden, dass jeder Eintritt von Wasserdunst in den Kühler absolut vermieden, und das im Laufe der Zeit am unteren Ende sich etwa verflüssigende Chlorcalcium nicht in den Kühlapparat gelangen kann. Selbstverständlich ist eine öftere Erneuerung des Chlorcalciums unerlässlich.

Glas 1 und 2 sind mit Korkstopfen, Glas 4 mit einem Gummistopfen verschlossen. Der Apparat wird auseinander genommen, indem man 1 von 2 und 3 von 4 in der Weise trennt, dass der Korkstopfen am Rohr von 2, resp. von 4 bleibt. Der Kühler hängt in einem mit einem runden Ausschnitt versehenen Brett und kann man eine beliebige Anzahl Kühler in dieser Weise auf dem an einer Wand oder an einem Gestell befestigten Brette in einer Reihe aufstellen, verbindet die oberen Tubi (a) mittelst Gummirohr mit den nächstfolgenden. Die Kühlung geschieht in der Weise, dass man in den ersten Kühler kaltes Wasser einleitet und das Wasser fortwährend durch sämtliche Apparate hindurchfließen lässt. Sind häufig eine grössere Anzahl von Fettextraktionen vorzunehmen, so ist die

Aufstellung eines grossen gemeinschaftlichen Kühlers aus starkem Eisen-

Fig. 65.



blech vorzuziehen, welcher Kühler an den Seiten sorgfältig vernietet und mit Mennigekitt verstrichen ist. Im Boden des Kühlers befinden sich eine Anzahl runder, mit Tubus versehener Oeffnungen. In letztere werden in gleicher Weise wie bei dem Glaskühler die Gummistopfen und Kühl-schlangen befestigt. Das Erwärmen des auf einem Drahtnetz stehenden Kölbchens 1 geschieht durch kleine leuchtende Gasflammen und werden die je mit einem Hahn versehenen kurzen Brenner an einem gewöhnlichen, von kurzen Füßen getragenen eisernen Gasleitungsrohr angebracht.

Der beschriebene Apparat hat sich beim Verfasser durch vieljährigen Gebrauch bewährt und zeichnet sich durch möglichste Einfachheit, geringe Zerbrechlichkeit und Billigkeit aus. Am theuersten sind die mit 3 Tubulatoren versehenen Kühler (Glocke 3 Mk., Schlange 1,75 Mk., Gummistopfen und Verbindungsschlauch 0,25 Mk.), die Gläser 2 und 3 sind einfach und billig. Der Fettapparat oder einzelne Theile desselben werden von der bekannten Firma C. Gerhardt in Bonn geliefert.

Bei der Beschickung des Apparates wird die getrocknete Substanz mit der Papierhülse in das Glasrohr No. 3 gebracht, das Gewicht von No. 1 ermittelt, in letzteres Glasgefäß 50—60 ccm Aether (welcher völlig frei von Wasser und Alkohol und zu diesem Zweck zuvor mit Natrium behandelt sein muss) hineingegossen, Glas 1 mit 2 verbunden, der Aether erhitzt, so dass ein lebhaftes Sieden stattfindet und diese Extraction ungefähr 14 Stunden lang fortgesetzt. Wir pflegen in unserem Laboratorium von Nachmittags 6 Uhr bis zum andern Morgen 8 Uhr zu extrahiren, und können auf diese Weise durch Zuhülfenahme der Nacht die Analysen verhältnissmässig schnell ausführen.

Die Reinigung des Aethers muss jeder Chemiker selbst vornehmen und sich nicht auf die Beschaffenheit der Handelswaare verlassen. Man nehme Aether vom spec. Gewicht 0,722 und lasse so lange Natriummetall darauf einwirken, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird und das Metall blank bleibt. Sehr zweckmässig ist es, Natrium in Drahtform zu verwenden. Natriumpressen bewährter Construction liefert C. Gerhardt in Bonn zum Preise von 75 Mk. Der mit Natrium behandelte Aether muss selbstverständlich vor dem Gebrauch durch Destillation gereinigt werden.

c) Die Behandlung des Aetherextractes. Kölbchen 1 wird vom Rohr 2 getrennt, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, das Kölbchen 2 Stunden lang bei $+ 90^{\circ}$ bis 95° getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Bei Untersuchung von Leinmehl und ähnlichen Substanzen, welche trocknende, an der Luft sich verändernde Oele enthalten, muss das Trocknen des Aetherextractes unbedingt in einem mit trockenem Wasserstoff (oder mit trockener Kohlensäure oder gereinigtem Leuchtgas) gefüllten Behälter geschehen. Hierzu dient der vorhin er-

wähnte kupferne Topf. Die gefundene Gewichtszunahme des Glases 1 mit 20 multiplicirt, giebt den Procentgehalt des Futtermittels an Fett. Das trockene Aetherextract soll in wasserfreiem Aether schnell und klar sich lösen. Zum Abdestilliren des Aethers kann ich einen vom Klemperer Adam Müller in Darmstadt angefertigten Destillationsapparat sehr empfehlen. Dieser kaum 50 ccm Raum beanspruchende Apparat hat eine sehr praktische, gefällige Form. Es kann der Aether aus 3 Extractionskölbchen gleichzeitig abdestillirt werden. (Preis incl. Wasserbad, Kühlschlange etc. 34½ Mk.) Alle Korke, die man bei der Extraction und Destillation verwendet, müssen von bester Qualität sein und empfiehlt es sich, die in den Korken enthaltene, durch Aether extrahirbare Substanz soweit zu entfernen, dass dieselbe bei der Fettbestimmung nicht störend einwirken kann. Man lässt zu diesem Zweck im Glase 1 des zusammengesetzten Apparates vor dem eigentlichen Gebrauch 36 bis 48 Stunden lang Aether sieden, ohne in No. 3 eine Substanz hineingebracht zu haben. Gute Korke bleiben auch bei häufigen Extraktionen länger als ein Jahr brauchbar, ohne undicht zu werden.

4. Die Bestimmung der freien Fettsäuren. Das Aetherextract, welches man in der soeben beschriebenen Weise gewinnt, enthält neben Neutralfetten (und geringen Mengen von Farbstoff, Harz u. dergl.) fast immer freie Fettsäuren. Dieselben werden in folgender Weise durch $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge titirt.

Bereitung der Titerflüssigkeit. 5,6 g chemisch reines Kalihydrat wird in reinem 96proc. Aethylalkohol (oder besser in reinem Methylalkohol, welcher haltbarer ist) gelöst, die Lösung mit demselben Alkohol zu 1 Liter verdünnt und in dieser Flüssigkeit durch Titiren mit irgend einer Säure von genau bekanntem Gehalt der Neutralisationswerth der ersteren festgestellt. Selbstverständlich müssen hierbei alle benutzten Flüssigkeiten genau dieselbe Temperatur haben, am besten möglichst annähernd $+ 15^{\circ}$ C. Bei der weiter unten erwähnten Bestimmung der Esterzahl ist eine alkoholische Halbnormalkalilauge nöthig, welche man in analoger Weise bereitet (28 g KOH pro Liter).

Das in einem kleinen Kölbchen befindliche, gewogene Aetherextract wird in ungefähr 25 ccm reinem Aether und 25 ccm Alkohol gelöst und einige Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung als Indicator zugesetzt. Ist alles Fett gelöst, was sofort geschehen muss, so titirt man mit der alkoholischen Kalilösung bis zur bleibenden Rosafärbung. Aus der Menge des verwendeten KOH und der Menge des Aetherextractes wird die „Säurezahl“ und die Menge der „freien Fettsäure“ berechnet. Unter Säurezahl versteht man diejenige Anzahl von Milligrammen KOH, welche zur Neutralisation von 1 g Aetherextract erforderlich war. Ferner ist es üblich, die Fettsäure als „Oelsäure“ ($C_{18}H_{34}O_2$)

anzugeben; 0,0056 g KOH ($\frac{1}{10}$ -Normal.) entsprechen = 0,0282 g Oelsäure. Berechnet wird die gefundene Oelsäure in Procenten

- a) auf 100 Th. des betreffenden Futtermittels
- b) - - - Fett (Aetherextract).

In seltenen Fällen ist ausserdem eine Ermittlung der in Futtermitteln enthaltenen flüchtigen, freien Fettsäuren nöthig. Um diese zu finden, werden 10 g des nicht getrockneten Futtermittels in einem Kolben mit 100 ccm wasserfreiem Aether übergossen, der Kolben gut verschlossen, die Flüssigkeit häufiger geschüttelt, nach Verlauf von 3 Stunden 25 ccm derselben mit einer Pipette herausgenommen und nach Zusatz von 25 ccm Alkohol mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge titrirt. Die Berechnung auf Säuregehalt ist die gleiche wie vorhin angegeben. Die Menge der flüchtigen Säuren ergibt sich nun aus der Differenz zwischen dieser und der vorigen Bestimmung der Fettsäuren im getrockneten Aetherextracte.

5. Die Ermittlung der Esterzahl des Fettes. Unter „Ester“-Zahl eines Fettes versteht man die Angabe derjenigen Menge Kalihydrat, in Milligrammen KOH ausgedrückt, welche zur völligen Verseifung von 1 g Neutralfett erforderlich ist. 1 Molecül Fettsäureglycerid hat bekanntlich zur Verseifung 3 Molecüle KOH nöthig. Zur Bestimmung benutzt man die bei der Ermittlung der freien Fettsäuren des Aetherextractes vorhin erhaltene, durch $\frac{1}{10}$ -Normalkali neutralisirte Flüssigkeit, spült diese, wenn nöthig, in einen grösseren Kolben über und setzt 25 ccm alkoholische Halbnormalkalilösung hinzu. Diese Mischung verbleibt eine Viertelstunde lang in einem Wasserbade, in welchem das Wasser in vollem Sieden sich befindet. Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung wird die alkalische Flüssigkeit mit Halbnormalsalzsäure titrirt, bis die Rosafärbung verschwunden ist. Aus dem Verbrauch beider Titerflüssigkeiten berechnet man, wieviel KOH zur Verseifung von 1 g Neutralfett nöthig war.

Die „Verseifungszahl“ der Fette ergibt sich durch Addition der Säurezahl + Esterzahl. Erst in neuerer Zeit hat man begonnen, in den Futtermitteln diese Zahlen zu ermitteln und lassen sich vorläufig zuverlässige Durchschnittswerthe für eine grössere Reihe von Futtermitteln noch nicht angeben. Nicht in allen Fällen decken sich diese Zahlen mit den bei Untersuchung reiner Oele ermittelten Ziffern.

6. Die Ermittlung der Jodzahl des Fettes. Die Bemerkung am Schluss des vorigen Abschnittes gilt auch bezüglich der Jodzahl. In den Aetherextracten der Futtermittel sind bisher verhältnissmässig selten die Jodzahlen bestimmt. Man wird in Zukunft ihnen mehr Aufmerksamkeit widmen müssen, da es scheint, dass die Jodzahl in vielen Fällen uns einen Maassstab für die Beurtheilung der Frische eines Futtermittels zu geben im Stande ist.

Die Ermittlung der Jodzahl in den Aetherextracten der Futtermittel geschieht in derselben Weise wie bei der Untersuchung fetter Oele, und müssen wir demgemäss auf den Abschnitt „Fette“ S. 452 dieses Buches verweisen.

7. Rohprotein. Die Bestimmung des Rohproteins geschieht allgemein in der Weise, dass man in den Futtermitteln nach der modificirten Methode Kjeldahl den Stickstoff ermittelt und die gefundene Zahl mit dem Factor 6,25 multiplicirt, indem man annimmt, dass die Proteinstoffe 16 Proc. Stickstoff enthalten. Durch neuere Untersuchungen wurde constatirt, dass diese Annahmen nicht ganz richtig sind, da die Vegetabilien neben Proteïn häufig andere stickstoffhaltige Stoffe enthalten und wurde andererseits nachgewiesen, dass es Proteinstoffe mit einem Gehalt von 14,7 bis 18,4 Proc. Stickstoff giebt. Für manche Samen und Kraftfutter würde der Factor 6 richtiger als 6,25 sein, indess ist es kaum durchführbar, für jedes Futtermittel einen besonderen Factor der Berechnung des Proteingehaltes zu Grunde zu legen und empfiehlt es sich, dem allgemeinen Gebrauche zu folgen, bis eine grössere Anzahl von Proteinstoffen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung genauer untersucht sind. Dagegen ist es möglich, die Proteine von anderen, in Futtermitteln vorkommenden stickstoffhaltigen Verbindungen (Alkaloiden, Amiden, Nitraten, Glycosiden etc.) zu trennen und erlaube ich mir weiter unten ein als brauchbar anerkanntes Verfahren mitzuthemen.

Die Bestimmung des in Futtermitteln enthaltenen Stickstoffs geschieht nach der modificirten Kjeldahl'schen Methode, indem man 1 g der Untersuchungssubstanz in einen Kochkolben von 350 ccm Rauminhalt bringt, 25 ccm reine (salpeterfreie!) Schwefelsäure von 66° Bé., sowie 2 Tropfen metallisches Quecksilber hinzugiesst, den Kolben mit einem leichten Glasstopfen verschliesst und die Flüssigkeit kocht, bis sie farblos geworden ist. Das Verfahren und die Apparate, welche beim Abdestilliren des gebildeten Ammoniaks in Anwendung kommen, sind in dem Abschnitt „Handelsdünger“ näher beschrieben.

8. Trennung der Proteinstoffe von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Futtermittel. Die im vorigen Abschnitt beschriebene und früher allgemein übliche Bestimmung des Rohproteins ist als fehlerhaft anerkannt, weil wir auf diese Weise manche stickstoffhaltigen Bestandtheile der Futtermittel als Proteïn in Anrechnung bringen, welche zu den Proteinstoffen in gar keiner Beziehung stehen und einen ganz anderen physiologischen Werth besitzen. In neuerer Zeit hat ein vom Referenten in Vorschlag gebrachtes Verfahren zur Trennung der wirklichen Proteinstoffe vom stickstoffhaltigen „Nichtproteïn“ sich bewährt, welches darauf beruht, dass die Proteinstoffe mit Kupferoxydhydrat in neutralen oder sehr schwach sauren Flüssigkeiten unlösliche Verbindungen bilden und gleich-

zeitig andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Futtermittel in Lösung gebracht werden können.

Die Bereitung eines haltbaren Kupferoxydhydrates geschieht in folgender Weise: 100 g Kupfersulfat werden in 5 l Wasser gelöst und 2,5 ccm Glycerin zugesetzt. Dann fällt man das Kupferoxydhydrat mit soviel verdünnter Natronlauge, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, filtrirt den Niederschlag ab, zerreibt ihn in einer Schale mit Wasser, welches pro Liter = 5 g Glycerin beigemischt enthält und entfernt durch wiederholtes Filtriren und Decantiren die letzten Spuren von Alkali. Der zuletzt wieder auf ein Filter gebrachte Niederschlag wird endlich mit Wasser, dem man 10 Proc. Glycerin zugesetzt hat, verrieben, so dass derselbe eine dickflüssige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet.

Zur Bestimmung des Proteinstickstoffs dient 1 g der zu untersuchenden Substanz. Dieselbe wird in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt, beziehungsweise bei stärkemehlhaltigen Substanzen 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, dann 10—15 ccm $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ im aufgeschlammten Zustande mittelst einer Pipette hinzugefügt und nach dem Erkalten filtrirt. Zum Filtriren benutze ich mit Flusssäure ausgewaschenes Papier von Schleicher und Schüll No. 589 oder schwedisches Papier. Beide Sorten Filtrirpapier enthalten nur äusserst geringe Mengen Stickstoff, welche man in Abzug zu bringen hat. Häufig ist der N-Gehalt so gering, dass man ihn vollständig vernachlässigen kann. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, gut getrocknet und sammt dem Filter mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben von circa 350 ccm Rauminhalt aufgeschlossen. Bei Untersuchung von Samen, Oelkuchen und allen denjenigen Objecten, welche reich an phosphorsauren Alkalien sind, werden der Abkochung vor dem Zusatz von $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ einige Cubikcentimeter concentrirter Alaunlösung zugefügt. Die Alaunlösung bewirkt eine Zersetzung der phosphorsauren Alkalien in unlösliche phosphorsaure Thonerde und schwefelsaures Alkali, während ohne Beigabe von Alaun aus den phosphorsauren Alkalien in Gegenwart von $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ phosphorsaures Kupfer und freies Alkali, resp. ein alkalisch reagirendes Kaliphosphat entsteht, welches in Folge der alkalischen Beschaffenheit die vollständige Ausfällung der Proteinstoffe durch $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ hindert. Proteinkupfer ist nur in neutralen oder schwach sauren Flüssigkeiten unlöslich.

In den meisten Fällen dürfte es zweckmässig sein, die Menge der nicht dem Protein angehörnden N-Verbindungen (Amide etc.) aus der Differenz zwischen Gesamt-N und dem in vorstehender Weise ermittelten Protein-N zu bestimmen. Man kann selbstverständlich auch das Filtrat vom $\text{Cu O}_2 \text{H}_2$ -Niederschlage zur Bestimmung des Stickstoffs in Form von „Nichtprotein“ verwenden, indem man die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen eindampft und dann mit Schwefelsäure aufschliesst.

9. Feuchtigkeit. 5 g des Futtermittels werden in einem kleinen Becherglase abgewogen und mehrere Stunden bei 100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

10. Ermittlung der Gesamtmenge an Mineralstoffen. (Aschenbestimmung.) Ein ungefähr 30 ccm fassender Platintiegel wird bis zu $\frac{1}{3}$ seines Volumens mit reinem Sand gefüllt, geglüht, nach dem Erkalten mit dem Sand tarirt, dann 5 g, resp. bei voluminösen Futtermitteln 2 g der zu untersuchenden Substanz hineingebracht, mittelst eines Stäbchens die Substanz mit dem Sand möglichst innig gemischt und zuerst bei sehr mässiger, nach dem Verkohlen bei stärkerer Hitze verascht. Um im Anfang eine gelinde Wärme erzeugen zu können, bedient man sich eines auf einem Bunsen'schen Brenner angebrachten Flammenverbreiters (sog. Sternbrenners). Sobald der Gehalt des Tiegels grau geworden ist, lässt man erkalten, mischt etwas reines salpetersaures Ammon hinzu und erhitzt nun nochmals mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Diese Methode ist dem sonst üblichen Verfahren, nach welchem man das Futtermittel, ohne Sand und ohne salpetersaures Ammoniak zuzufügen, glüht und Kohlensäure und unverbrannte Kohle besonders bestimmt, vorzuziehen, da durch die Beimischung von Sand die Luft grösseren Zutritt zu der Kohle hat, das Veraschen also schneller geschieht und andererseits durch das schmelzende Ammonitrat die bei dem Verkohlen sich bildenden Carbonate zersetzt und sonst kaum zu entfernende Reste von Kohle schnell verbrannt werden. Man hat nun eine von Kohlenstoff und Kohlensäure freie Asche. Durch das nach Zusatz von salpetersaurem Ammoniak stattfindende halbstündige Erhitzen werden die gebildeten Nitate so vollständig zerstört, dass beim späteren Auflösen des Glührückstandes sich keine Spur Salpetersäure nachweisen lässt.

Nach einer anderen Methode werden 2 g Substanz in ein grosses tarirtes Platinschiffchen gebracht, dasselbe in eine weite Verbrennungsröhre geschoben und die Röhre unter fortwährendem, langsamem Durchleiten von Sauerstoff auf dem Verbrennungsofen erhitzt. Man erhält sehr schnell eine weisse, aber noch CO₂-haltige Asche, in welcher die CO₂ bestimmt werden muss. Wendet man ein Verbrennungsrohr an, in welchem mehrere Schiffchen Platz haben, so lassen sich in verhältnissmässig kurzer Zeit eine grosse Anzahl von Veraschungen ausführen, im Allgemeinen dürfte jedoch dem ersteren Verfahren zur Bestimmung der gesammten Mineralstoffe bei Handelsanalysen der Vorzug zu geben sein.

11. Die einzelnen Mineralstoffe. Das im vorigen Abschnitt zur Bestimmung „der Asche“ angegebene Verfahren lässt sich nicht anwenden, um einzelne Bestandtheile dieser Asche quantitativ zu ermitteln, da bei Anwendung starker Hitze die Gefahr nahe liegt, dass geringe Mengen von Chloralkalien sich verflüchtigen, ein Theil der Sulfate durch die Kohle zu Sulfiden reducirt und saure Phosphate in Pyrophosphate umgewandelt

werden können. Die hierdurch entstehenden Fehler sind zwar so gering, dass man sie bei Ermittlung des Gesamtgehaltes eines Futtermittels an Mineralstoffen nicht zu berücksichtigen pflegt, indem es hierbei meist nicht darauf ankommt, wenn der Aschengehalt einige hundertstel Procent zu niedrig gefunden wird, da man durch die Bestimmung der Gesamtmenge an Mineralstoffen in der Regel nur constatiren will, ob dieser Gehalt normal ist, dagegen muss zur Bestimmung einzelner Mineralstoffe bei der Veraschung selbstverständlich die grösste Sorgfalt angewendet und auch die kleinsten Fehlerquellen zu vermeiden gesucht werden.

Die Pflanzenstoffe und die zur Fütterung benutzten thierischen Abfallstoffe (Blutmehl, Fleischfuttermehl) enthalten in grösserer Menge: Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kali, Natron, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Chloride, — in geringer Menge auch stets Phosphor und Schwefel in Form organischer Verbindungen, ausserdem sind sehr selten vorkommende Bestandtheile einiger Pflanzen: Mangan, Kupfer, Thonerde, Zink, Strontian, Baryt, Rubidium, Lithium, Brom, Jod, Borsäure. Die letzteren Stoffe pflegt man bei der gewöhnlichen Futtermittelanalyse nicht zu berücksichtigen und werden sie erforderlichen Falls nach den allgemein bekannten Methoden quantitativ bestimmt.

Zur Untersuchung und quantitativen Bestimmung der zuerst genannten elf Stoffe sind von dem lufttrocknen Futtermittel nöthig: 10 g zur Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Kieselsäure, 5 g für Phosphorsäure, 10 g für Schwefelsäure und Chlor.

a) Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Kieselsäure und Sand. 10 g werden in einer geräumigen Platinschale auf einem Sternbrenner gelinde erhitzt, so dass eine ganz allmähliche Verkohlung stattfindet. Sobald sich keine Dämpfe mehr entwickeln und die ganze Masse schwarz geworden ist, lässt man erkalten, extrahirt die Kohle wiederholt mit heisser, sehr verdünnter Salzsäure, bringt den Rückstand auf ein grosses, zuvor mit Salzsäure extrahirtes Filter, wäscht gut aus, breitet dann das Filter auf einer Glasplatte aus und bringt theils mit einem Löffel, theils mit Hilfe einer Spritzflasche die ausgewaschene Kohle in die Platinschale zurück. Nach dem auf dem Wasserbade vorgenommenen Trocknen erhitzt man den Rückstand, bis er weiss geworden ist, übergiesst nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure, vermischt die Flüssigkeit mit dem zuerst erhaltenen Auszuge, bringt sie in eine Porzellanschale, dunstet auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Trockene ab, erwärmt eine Stunde lang im Luftbade auf 110°, übergiesst mit heissem Wasser, welches mit wenig Salzsäure angesäuert ist, filtrirt, wäscht den aus Sand, Kieselsäure und wenig Kohle bestehenden Rückstand aus und trocknet das Filter. Nach dem Trocknen lässt sich der Inhalt des Filters ohne Verlust an Substanz und nur mit Zurück-

lassung von wenig Kohle in eine Platinschale schütten; daselbst übergiesst man ihn mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natron und mit wenig kieselsäurefreier Natronlauge, erwärmt eine halbe Stunde lang im Wasserbade, verdünnt mit Wasser, filtrirt die Flüssigkeit durch das bereits benutzte Filter und wäscht gut aus. Im Filtrat befindet sich die in der Pflanzensubstanz vorhanden gewesene **Kieselsäure**, welche nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure und dem Verdunsten zur Trockne wieder abgeschieden und quantitativ bestimmt werden kann, während auf dem Filter die dem Untersuchungsobject zufällig etwa anhängenden Sandkörnchen, die sich oft schwer vor der Untersuchung von der Substanz trennen lassen, nebst etwas Kohle zurückbleiben. Die Sandkörner können beispielsweise in Getreideabfällen durch die zum Mahlen dienenden Mühlsteine in das Futter hineingelangt sein. — Das Filter wird getrocknet, in einem Platintiegel durch Glühen Kohle und Filter verbrannt und das Unverbrennliche nach dem Erkalten und Wägen als **Sand** in Anrechnung gebracht.

Die vorhin nach Abscheidung von Sand, Kieselsäure und Kohle erhaltene Lösung wird auf 200 ccm aufgefüllt. Die Hälfte dient zur Bestimmung von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia (Flüssigkeit I), die andere Hälfte zur Ermittlung des Gehaltes an Kali und Natron (Flüssigkeit II).

Flüssigkeit I wird mit Ammoniak alkalisch, darauf mit Essigsäure sauer gemacht, das Eisenphosphat abfiltrirt (Filtrat a), auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst und die in ein besonderes Becherglas zu filtrierende Eisenlösung nochmals mit Ammoniak alkalisch und mit Essigsäure sauer gemacht; das Eisenphosphat wieder abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen (Filtrat b), getrocknet, mit dem Filter in einer Silberschale mit kohlen-saurem Natronkali geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser extrahirt, das zurückbleibende Eisenoxyd in ein Becherglas gebracht, in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak **Fe₂O₃** ausgefällt. Die beiden Filtrate (a und b) werden vereinigt, zum Sieden erhitzt, resp. wenn nöthig die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und durch allmählichen Zusatz von oxalsaurem Ammoniak der Kalk gefällt, der oxalsaure Kalk abfiltrirt, ausgewaschen und der **Kalk** als schwefelsaure Verbindung oder als Calciumoxyd bestimmt. Das Filtrat vom Kalkniederschlage wird mit Ammoniak und Ammoniumphosphatlösung versetzt (bei Samenuntersuchungen ist Zusatz von Ammoniumphosphat unnöthig, da die Samen genügend Phosphorsäure enthalten!). Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird abfiltrirt und aus der nach dem Glühen erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia durch Multiplication mit 0,36 der Gehalt an **Magnesia** berechnet.

Die Flüssigkeit II wird heiss mit Chlorbariumlösung, etwas Eisenchlorid und soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt,

der aus Ba SO_4 , Fe PO_4 und $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ bestehende Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt, ausgewaschen, das Filtrat nach Zusatz von kohlen-saurem und oxalsau-rem Ammoniak längere Zeit im Wasserbade erwärmt, filtrirt, der aus Calciumoxalat und Bariumcarbonat bestehende Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in einer Platinschale ganz schwach ge- glüht, um Ammoniaksalze zu vertreiben, nach dem Erkalten in wenig Wasser gelöst, etwas reines Quecksilberoxyd zugefügt, die Flüssigkeit ab- gedunstet, der Rückstand wieder schwach ge- glüht, in Wasser gelöst, durch Filtriren Magnesia, geringe Mengen noch vorhandenen Bariumcarbonats und event. Quecksilberoxyd abfiltrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit Salz- säure sauer gemacht, in einer Platinschale abgedampft und der Rückstand eine Stunde lang bei 110° getrocknet. Nach dem Erkalten wird das Ge- menge von $\text{Na Cl} + \text{K Cl}$ gewogen, in Wasser gelöst, die Lösung in eine Glas- oder Porzellanschale gebracht, mit einer genügenden Menge Platin- chlorid zur Trockne verdunstet, dann mit einer reichlichen Quantität 80proc. Alkohol übergossen, filtrirt, ausgewaschen und nun der auf dem Filter befindliche Rückstand durch heisses Wasser gelöst, die Lösung in einem tarirten Becherglase oder einer tarirten Glasschale auf dem Wasser- bade zur Trockne gebracht, der Rückstand $\frac{1}{2}$ Stunde bei 100° im Luftbade getrocknet und gewogen. Aus dem $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_6$ wird durch Multiplication mit 0,307 das K Cl berechnet, dieses letztere von der Gesamtmenge der Chloralkalien abgezogen, aus dem nun bekannten Gehalte an Na Cl durch Multiplication mit 0,53 das **Natron** und aus der gefundenen Menge $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_6$ durch Multiplication mit 0,194 das **Kali** berechnet.

b) Bestimmung von Schwefelsäure und Chlor. In den meisten analytischen Büchern findet sich die Angabe, dass man die Schwefelsäure in der veraschten Pflanzensubstanz bestimmen soll und ist dies die Ur- sache, dass der grösste Theil der in den veröffentlichten Aschenanalysen mitgetheilten Zahlen für Schwefelsäure falsch ist, indem beim Erhitzen nicht unerhebliche Mengen SO_3 zu S-Metallen (z. B. Schwefelcalcium) reducirt und diese beim Uebergiessen mit Säuren in flüchtigen Schwefel- wasserstoff und ein Metallsalz zerlegt werden. Die Bestimmungen von SO_3 und Cl in vegetabilischen Stoffen sind beispielsweise von Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, zu constatiren, ob in der Nähe von che- mischen Fabriken oder Hütten die Pflanzen durch saure Gase beschädigt wurden (vgl. Bd. I, Abschnitt Brennmaterialien, Anhang „Hüttenrauch“).

Man verfährt dabei in folgender Weise:

30 g der getrockneten, gepulverten Pflanzenmasse werden in einer grossen Platinschale mit 30 ccm einer zehnprocentigen Sodalösung befeuchtet, wenn nöthig noch soviel Wasser zugefügt, dass ein dicker Brei entsteht, dieser getrocknet und die Substanz bei nicht zu starker Hitze verkohlt.

Das Erhitzen darf nicht auf einer Gasflamme geschehen, da das Leuchtgas fast immer schwefelhaltig ist, sondern über einer Spirituslampe. Die verkohlte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Kohle vollständig verascht, diese mit der Lösung vereinigt, durch Salzsäure die Flüssigkeit angesäuert, eingedampft und in üblicher Weise die Kieselsäure bei 110° C. abgeschieden. Den Rückstand nimmt man mit wenig stark verdünnter Salpetersäure auf, filtrirt, fällt durch salpetersauren Baryt die Schwefelsäure und in dem Filtrat dann durch salpetersaures Silber das Chlor.

Der ausgewaschene schwefelsaure Baryt wird mit dem Filter verascht, durch Salpetersäure befeuchtet, getrocknet, mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt nochmals gefällt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gleiche Reinigung des gefällten Chlorsilbers durch Schmelzen mit Soda ist nicht erforderlich, wenn die Flüssigkeit vollkommen frei von organischen Substanzen war. Durch Multiplication der gefundenen Menge $BaSO_4$ mit 0,343 erfährt man die Menge der SO_3 , während $AgCl$ mit 0,247 zu multiplizieren ist, um den Chlorgehalt zu finden.

c. Bestimmung der Phosphorsäure. 5 g Substanz werden in einer Platinschale mit 20 ccm einer zehnprocentigen Sodalösung befeuchtet, die Mischung getrocknet und in der unter b beschriebenen Weise verascht, die Kieselsäure abgeschieden, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und nach der Molybdänmethode die Phosphorsäure in üblicher Weise bestimmt. (Siehe Handelsdünger.)

12. Die stickstofffreien organischen Stoffe und die Rohfaser.

Die stickstofffreien organischen Stoffe der vegetabilischen Futtermittel (abgekürzte Bezeichnung dafür: Nfr.-Stoffe, im Gegensatz zu dem Rohprotein = Nh.-Stoffe) bestehen wesentlich aus Kohlehydraten und werden indirect bestimmt. Nachdem der Gehalt eines Futtermittels an Fett, Rohprotein, Feuchtigkeit und Mineralstoffen ermittelt und auf den Procentgehalt berechnet ist, wird das Fehlende als „Nfr. organische Stoffe“ in Ansatz gebracht.

Vielfach ist es üblich, in diesen letzteren noch den Gehalt an „Rohfaser“ besonders zu bestimmen, d. h. die in einer kochenden $1\frac{1}{4}$ procentigen Schwefelsäure und in kochender $1\frac{1}{4}$ procentiger Kalilösung, sowie in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Nfr. organischen Substanzen, welche aus einem Gemenge von Cellulose und incrustirenden ligninartigen Substanzen bestehen und wird dann der Gehalt eines Futtermittels an Nfr. organischen Stoffen minus Rohfaser als „Nfr. Extractstoffe“ bezeichnet.

Die Bestimmung der Rohfaser ist in folgender Weise auszuführen: 3 g Substanz werden im Extractionsapparate durch Aether vollständig entfettet und dann mit 200 ccm einer 1,25 proc. Schwefelsäure übergossen,

unter Ersatz des verdunstenden Wassers $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einer Porzellanschale gekocht. Man hat hierzu besondere Porzellanschalen mit Marke. Die Flüssigkeit wird durch ein glattes Filter von starkem, durchaus nicht filzigem Papier filtrirt, der Rückstand auf dem Filter sofort mit Hülfe einer Spritzflasche in die Porzellanschale zurückbefördert und zweimal mit Wasser ausgekocht. Darauf wird in gleicher Weise mit $1\frac{1}{4}$ proc. Kalilauge und zweimal mit Wasser ausgekocht, das in den Flüssigkeiten suspendirte wie vorhin auf einem Filter gesammelt, zunächst mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Alkohol durchfeuchtet. Den Rückstand bringt man nun in eine gewogene halbkugelförmige Glasschale oder grosse Platinschale, verdunstet das zum Abspritzen des Filters benutzte Wasser, trocknet bei 100° C. und wägt. Der aus Rohfaser, Mineralstoffen und stickstoffhaltigen Substanzen bestehende Rückstand wird verascht und die Asche von dem Gewicht des Rückstandes abgezogen. In einer zweiten, in gleicher Weise hergestellten Quantität Rohfaser bestimmt man nach dem Behandeln mit Aether den Stickstoff, multiplicirt die gefundene Zahl für N herkömmlich mit 6,25 (dem Factor für Proteïn) und zieht dieselbe von dem Gewicht der aschefreien Rohfaser ab. Die Benutzung eines durchaus glatten Filtrirpapiers ist bei dieser Rohfaser-Bestimmung eine unerlässliche Bedingung. Ist die Untersuchungssubstanz reich an Proteïn, so kann man die Bestimmung der Rohfaser wesentlich beschleunigen, wenn man die 3 g der entfetteten Substanz zunächst mit $\frac{1}{2}$ Liter saurem Magensaft (vergl. folgenden Abschnitt) einige Stunden bei $+ 40^{\circ}$ stehen lässt und auf diese Weise den grössten Theil der Proteïnstoffe in Lösung bringt.

13. Die Verdaulichkeits-Bestimmungen der Nährstoffe. Die Ermittlung des Gehaltes der Futtermittel an Fett, Proteïn und stickstofffreien organischen Stoffen dient dazu, um Anhaltspunkte über den Nährwerth der verschiedenen Futtermittel zu gewinnen; es können diese Anhaltspunkte indess nur auf eine annähernde Genauigkeit Anspruch machen, weil die durch die Analysen gefundenen Rohnährstoffe unter verschiedenen Verhältnissen in sehr ungleicher Weise von den Thieren verdaut und verwerthet werden können. Ganz abgesehen von individuellen Zuständen der das Futter verzehrenden Thiere und von der mehr oder weniger zweckmässigen Zubereitung des Futters scheint die Verdaulichkeit der Rohnährstoffe ganz besonders von den chemischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Componenten dieser Rohnährstoffe beeinflusst zu sein und ist es wichtig, die einzelnen Bestandtheile der 3 Gruppen: Fett, Proteïn und der Nfr. organischen Stoffe chemisch genau zu untersuchen und Trennungs-Methoden für diejenigen zu einer solchen Gruppe gehörenden chemischen Verbindungen, welche einen verschiedenen physiologischen Werth besitzen, aufzufinden. Hinsichtlich der sehr wichtigen Gruppe der Proteïnstoffe ist eine solche Trennung gelungen, indem die Proteïnstoffe

(nicht das „Rohprotein“, sondern die reinen Proteine, siehe S. 569) durch die Einwirkung der Verdauungsfermente des thierischen Organismus in zwei stickstoffhaltige Verbindungen, resp. in zwei Gruppen stickstoffhaltiger Stoffe gespalten werden, von denen die eine verdaulich, die andere unverdaulich ist, und gebe ich nachstehend eine Methode zur quantitativen Trennung dieser beiden Bestandtheile der Proteinstoffe an. Es sei hierbei bemerkt, dass durch die vom Referenten ermittelte Methode der „künstlichen“ Verdauung diejenige Menge an verdaulichem Protein gefunden wird, welche unter möglichst günstigen Verhältnissen durch den thierischen Organismus verdauungsfähig ist. Dagegen sind wir in Bezug auf das Fett und die Nfr. organischen Stoffe bis jetzt noch nicht in der Lage eine analytische Methode zur genauen Beurtheilung des physiologischen Werthes ihrer Componenten zu besitzen. Wir müssen uns in dieser Beziehung lediglich an die Ergebnisse von Fütterungsversuchen halten. (Siehe die Wolff'schen Tabellen am Schluss des Artikels „Futtermittel“.)

Die Proteinstoffe werden durch sauren Magensaft (Pepsinlösung) und den alkalisch reagirenden Saft der Bauchspeicheldrüse in einen verdaulichen und in einen unverdaulichen Theil zerlegt und findet diese Zerlegung in solcher Weise statt, dass es möglich ist, die verdaulichen Stickstoff-Verbindungen von den unverdaulichen mit grosser Schärfe zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Den verdaulichen Antheil der Proteinstoffe, berechnet aus dem gefundenen verdaulichen $N \times 6,25$ (Factor für Protein), nennt man: „verdauliches Eiweiss“, den unverdaulichen Theil, in gleicher Weise berechnet, unverdauliche Nh. Stoffe. Man behandelt die Untersuchungssubstanz zunächst mit saurem Magensaft, dann mit alkalischem Bauchspeichel.

Nachstehende Vorschriften über die Verdauung der Proteinstoffe entnehme ich meiner diesbezüglichen Publication in Z. phys. Chem., Bd. XI:

a) Die Vorbereitung der Untersuchungssubstanz.

Von sehr voluminösen Futtermitteln (Heu, Stroh und dgl.) wird genau 1 g, von weniger voluminösen Futtermitteln werden 2 g genau abgewogen, die abgewogene Substanz in eine aus Filtrirpapier gefertigte Papierhülse gebracht, welche unten mittelst Bindfaden fest zugebunden ist. Man bringt die Papierhülse in den Aether-Extractions-Apparat und extrahirt 5 bis 6 Stunden. Unterlässt man das Entfetten, so hat man bei der späteren Verdauung mit alkalischem Bauchspeichel ausserordentliche Schwierigkeiten betreffs der Filtration, indem die theilweise verdauten, theilweise verseiften Fette der Untersuchungssubstanz die Poren des Filters verstopfen und die Filtration eine übermässig lange Zeit in Anspruch nimmt.

Nach geschehener Extraction wird die Papierhülse aus dem Extractions-Apparat herausgenommen, getrocknet, geöffnet, und kann der Inhalt der

Hülse mit Hülfe eines Messers oder Federfahne ohne irgend welche Verluste in ein Becherglas von $\frac{1}{2}$ Liter Rauminhalt entleert werden.

b) Die Verdauung der Proteinstoffe durch Magensaft.

Die abpräparierte Schleimhaut frischer Schweinemagen wird mit einer Scheere in kleine Stücke zerschnitten und in einem Ballon oder einer weithalsigen Flasche mit Wasser und Salzsäure übergossen. Für jeden Schweinemagen verwende ich 5 Liter Wasser und 100 ccm einer Salzsäure, welche in 100 ccm = 10 g HCl enthält. Gleichzeitig werden zur Conservirung der Flüssigkeit pro Magen $2\frac{1}{2}$ g Thymol hinzugefügt, welches zuvor in Alkohol gelöst wird. Man lässt die Mischung unter bisweiligem Umschütteln 1 bis 2 Tage lang stehen, giesst sie dann durch ein Flanellsäckchen, ohne auszupressen, und filtrirt zunächst durch grobes und später nochmals durch möglichst dichtes Filtrirpapier. Der so zubereitete Magensaft bleibt monatelang unverändert wirksam. Es empfiehlt sich, die Schleimhäute mehrerer Magen (wir nehmen in der Regel 6) gleichzeitig zu extrahiren, da es vorkommen könnte, dass bei Verarbeitung eines einzelnen Magens dieser zufällig wenig Pepsin enthält.

Die zu untersuchende Substanz, welche in der vorhin angegebenen Weise zuvor entfettet wurde, wird mit $\frac{1}{4}$ Liter Magensaft übergossen und 24 Stunden lang auf + 37, bis 40° C. erwärmt, indem man gleichzeitig und zwar in Zwischenräumen von 1—2 Stunden je $2\frac{1}{2}$ ccm 10procentiger Salzsäure (jedesmal also 0,1 Proc. HCl) unter Umrühren hinzufügt, bis der Gehalt der Flüssigkeit an HCl auf 1 Proc. gestiegen ist. Nun wird durch Asbest filtrirt. In dem mit Wasser ausgewaschenen Rückstande kann der Stickstoff direct bestimmt werden, falls man zu wissen wünscht, wieviel Stickstoff nur durch Magensaft verdaulich ist. Andernfalls verwendet man die ungelöst gebliebene Substanz im feuchten Zustande sofort zur Verdauung mit Bauchspeichel.

c) Herstellung eines für die Protein-Verdauung wirksamen Pancreas-Auszuges.

Vom Fett möglichst befreites Rinds-Pancreas wird in einer Fleischhackmaschine zerkleinert, mit Sand gut zerrieben und die zerriebene Masse 24—36 Stunden lang an der Luft liegen gelassen. Sodann mischt man die zerriebene Masse in einer Reibschale mit Kalkwasser und Glycerin, fügt als Conservierungsmittel etwas Chloroform hinzu, lässt die Mischung unter bisweiligem Umrühren 4—6 Tage lang stehen, presst das Unlösliche ab, filtrirt die Flüssigkeit zunächst durch ein lockeres, schnell durchlassendes Filter, erwärmt das Filtrat 2 Stunden lang auf 40° und

giesst die Flüssigkeit nun durch ein dichteres Filter. Auf je 1000 g fettfreies Rinds-Pancreas nehme man 3 Liter Kalkwasser und 1 Liter Glycerin vom spec. Gew. 1,23. Die nach dieser Vorschrift hergestellte Flüssigkeit bleibt lange Zeit unverändert wirksam, namentlich wenn man die klare Flüssigkeit mit einigen Tropfen Chloroform versetzt hat.

d) Die Ausführung der Bauchspeichel-Verdauung.

I. Vorbereitung.

Zur Herstellung der alkalischen Verdauungsflüssigkeit werden 250 ccm des Pancreasauszuges mit 750 ccm einer Sodalösung, enthaltend $2\frac{1}{2}$ g wasserfreies kohlen-saures Natron, zusammengemischt. Man lässt diese Mischung im Wasserbade bei $+ 37$ bis 40° C. 1 bis 2 Stunden lang stehen, entfernt die bisweilen erfolgende geringe flockige Ausscheidung durch Filtriren der Flüssigkeit, welche nun zum Gebrauch fertig ist und beim längeren Erwärmen auf Bluttemperatur völlig klar und unverändert bleibt.

Da diese verdünnte alkalische Verdauungsflüssigkeit leicht zu Zersetzungen neigt, ist es nicht statthaft, dieselbe nach Verlauf von 24 Stunden noch zu verwenden, sondern es soll die verdünnte Flüssigkeit jedesmal unmittelbar vor dem Verdauungs-Versuch frisch bereitet werden.

II. Der Verdauungs-Versuch.

Die entfetteten und dann mit Magensaft behandelten Untersuchungs-objecte werden sammt dem Asbest-Filter, durch welches die saure Pepsinlösung abfiltrirt war, in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm der verdünnten alkalischen Verdauungsflüssigkeit übergossen. Zweckmässig bedient man sich hierbei einer kleinen Spritzflasche von cylindrischer Form, welche für je 100 ccm Rauminhalt markirt wurde. Die Dauer der Einwirkung bei 37 bis 40° C. ist auf ungefähr 6 Stunden zu bemessen, während welcher Zeit man die Flüssigkeit bisweilen umrührt. Dann wird filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, das Filter nebst Inhalt vollständig getrocknet und der Stickstoff nach Methode Kjeldahl bestimmt. — Wir beginnen in der Regel früh Morgens mit dem Filtriren der sauren Verdauungsflüssigkeit (Magensaft), stellen inzwischen die verdünnte alkalische Verdauungsflüssigkeit her, erwärmen dann 6 Stunden lang mit letzterer die Untersuchungssubstanz und haben Nachmittags genügend Zeit, die alkalische Flüssigkeit zu filtriren und auszuwaschen. Die Benutzung einer Saugpumpe war nur selten nöthig, beispielsweise bei Baumwollsaatkuchen, Rapskuchen, Fleischfuttermehl. Zum Filtriren benutzen wir schnell filtrirendes, ausgewaschenes Filtrirpapier No. 589 von Schleicher & Schüll in Düren und zwar solches von $12\frac{1}{2}$ cm Durchmesser. Der Stickstoff-Gehalt dieses Papiers schwankte von

0,00005 bis 0,00010 g, bei Anwendung von 2 g Untersuchungssubstanz entspricht der Stickstoff-Gehalt beider Filter demnach nur einigen Tausendstel Procent.

Die Erwärmung der Verdauungsflüssigkeiten geschieht in unserem Laboratorium in einfachen Wasserbädern aus starkem Eisenblech, 70 cm lang, 45 cm breit, 15 cm hoch, in welchen bequem 20 bis 25 Versuche gleichzeitig ausgeführt werden können.

II. Untersuchung von Grünfutter, Heu, Stroh und Spreu.

1. Probenahme. Ein grösserer Haufen des Futters wird mit Hülfe von Stangen, Rechen oder Schaufeln wiederholt durcheinander gemischt und von 10—15 verschiedenen Stellen je eine Handvoll entnommen, auf einer Häcksellade geschnitten und das Geschnittene mit der Hand gemischt. Von Grünfutter werden 2—3 Kilo sofort abgewogen und durch mehrtägiges Trocknen in einem grossen Trockenschranke soweit ausgetrocknet, dass sich das Futter ohne Schwierigkeit feiner zerkleinern lässt. Soll in dem Futter die Verdaulichkeit der Proteinstoffe ermittelt werden, so nehme man das Trocknen bei + 40 bis 50° C. vor. Bei Anwendung einer höheren Temperatur liegt die Gefahr vor, dass gewisse Eiweissstoffe coaguliren und schwerer verdaulich werden. Nachdem die Substanz aus dem Trockenschranke herausgenommen ist, lässt man sie 24 Stunden lang an der Luft liegen, bestimmt durch Wägen des lufttrocknen Futters den Wasserverlust, zerschneidet die Masse mit einer Scheere oder einer anderen Schneidvorrichtung und mischt nochmals gut durcheinander.

Von trocknen Futterstoffen (Stroh, Heu etc.) lässt man ca. $\frac{1}{2}$ Kilo der in der Häcksellade geschnittenen Substanz direct mit der Scheere zerkleinern und mischen und bewahrt das Futter in lufttrockenem Zustande auf.

Um diese zerschnittenen Futtermittel in eine zu den Bestimmungen geeignete Form zu bringen, wird ein Theil derselben in einer Mühle gemahlen, das Mehl durch ein Sieb mit 1 mm weiten Oeffnungen gebracht, dann in dünnen Schichten auf Papier ausgebreitet, 24 Stunden lang in einem trockenen, staubfreien Zimmer liegen gelassen, gut durcheinander gemischt und wird dieses zu den Analysen dienende lufttrockne Pulver in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt. Ist das Mahlen der Substanz schwierig auszuführen, so kann man nicht umhin die zerschnittene Durchschnittsprobe nochmals bei 40° C. zu trocknen, unter Beachtung der hierbei durch Verdunstung des Wassers entstehenden Gewichts-differenzen.

2. Bestimmung der Feuchtigkeit. Der Gehalt an Feuchtigkeit wird in vorstehender Weise und ausserdem in der gepulverten Substanz bestimmt und auf den ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt des Futters umgerechnet.

3. Die Bestimmung von Fett, Rohprotein, Trennung der Proteinstoffe von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Futtermittel, der Mineralstoffe und der verdaulichen Nährstoffe wird in derselben Weise vorgenommen wie unter I angegeben.

III. Untersuchung von Wurzeln und Knollen.

1. Probenahme. a) Rüben. Es werden 10—12 Stück von mittlerer Grösse ausgesucht, von anhängender Erde sorgfältig gereinigt, durch einen Längsschnitt und drei Querschnitte in 8 annähernd gleiche Theile zerlegt, von diesen je ein mittleres Stück (also weder der Kopf noch das Wurzelende) in dünne Scheiben geschnitten, dieselben gewogen und bei 40—50°C. getrocknet.

b) Von Kartoffeln nimmt man ebenfalls 10—12 Stück, reinigt dieselben gut und zerschneidet sie in Scheiben, welche in gleicher Weise getrocknet werden.

Die getrocknete Substanz wird gewogen, schnell gemahlen und in mit Kautschukstopfen verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

2. Bestimmung der Feuchtigkeit. Zur Ermittlung der Feuchtigkeit dienen 5 g der gepulverten Substanz, welche man, um das Austrocknen zu beschleunigen, zweckmässig mit einer geringen abgewogenen Menge ausgeglühten, trocknen Sandes mischt. Wie bei Grünfutter werden die ausgeführten Analysen schliesslich auf den ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt der saftreichen Rüben und Knollen umgerechnet.

3. Die Bestimmung von Fett, Rohprotein, Trennung der Proteinstoffe von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Futtermittel, der Mineralstoffe und der verdaulichen Nährstoffe wird in derselben Weise vorgenommen wie unter I angegeben.

4. Bestimmung der Salpetersäure. Die Rüben, Taback etc. enthalten oft erhebliche Mengen von Salpetersäure, welche man dadurch bestimmen kann, dass man die Salpetersäure in Ammoniak überführt und dann titrirt. 10 g Substanz werden mit Wasser längere Zeit im Wasserbade digerirt, nach Angabe von Abschnitt I 4 (Seite 570) Kupferoxydhydrat hinzugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und das Unlösliche gut ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale mit einem Stückchen Kalihydrat versetzt und durch Eindampfen concentrirt, wobei aus etwa vorhandenen Amiden Ammoniak sich abspaltet und mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Dann lässt man erkalten, spült die Flüssigkeit in einen Erlenmeyer-Kolben über, bringt einige Stücke Aluminiumblech hinzu, verbindet die Kochflasche sofort mit einem Destillationsapparat, welcher andererseits mit einer 25 ccm titrirter Schwefelsäure enthaltenden Vorlage in der Weise in Verbindung steht, dass der Vorstoss des Destillationsrohres

in die Flüssigkeit eintaucht. Nach zwölf- bis fünfzehnstündigem Stehen wird der Kochkolben gelinde erwärmt, bis das Aluminium gelöst ist, das entstandene Ammoniak abdestillirt, in der vorgelegten Schwefelsäure aufgefangen, titirt und auf Salpetersäure berechnet. Nicht jedes Aluminium ist zur Reduction geeignet, und verweise ich in dieser Beziehung auf meine Mittheilung in Z. angew. Ch. 1890, 695 („Zur Bestimmung des Nitrastickstoff mittelst Aluminium“).

5. Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln. 20 gut gereinigte, gewaschene und dann mit einem Tuche sorgfältig abgetrocknete Kartoffeln werden in ein ca. 5 l fassendes Glasgefäß gebracht und mit 2 l einer kalt gesättigten Kochsalzlösung übergossen. Man fügt nun soviel Wasser hinzu, bis die Hälfte der Kartoffeln an die Oberfläche gestiegen, die andere Hälfte zu Boden gesunken ist und bestimmt mit einem Aräometer oder einer Westphal'schen Wage das specifische Gewicht der Salzlösung, welche dem specifischen Gewichte der Kartoffeln entspricht. Eine andere einfache Methode, welche auf Messung des durch eine abgewogene Menge Kartoffeln verdrängten Wassers beruht, ist von Stohmann angegeben. Erforderlich sind dazu ein Glaszylinder von ungefähr $2\frac{1}{2}$ l Inhalt und zwei Metallplatten, welche man quer über den Glaszylinder legen kann. An der einen Metallplatte ist in der Mitte ein kurzes, an der anderen ein längeres Metallstäbchen angelöthet, dessen Spitze nadelförmig abgeschliffen ist. In den Glaszylinder bringt man zunächst soviel Wasser hinein, dass die nach unten zeigende Spitze des längeren Metallstäbchens eben von Wasser benetzt wird, welchen Punkt man mit grosser Schärfe beobachten kann. Dann werden 6 bis 8 abgewogene Kartoffeln in die Flüssigkeit gebracht, das längere Metallstäbchen durch das kürzere ersetzt und aus einer Bürette soviel Wasser zufließen gelassen, bis die Flüssigkeit die Nadelspitze berührt. Hat man vorher festgestellt, wieviel Cubikcentimeter Wasser erforderlich sind, um das Glasgefäß von dem durch die lange Nadelspitze angezeigten Niveau bis zur kürzeren Spitze zu füllen, so kann man aus dem absoluten Gewicht der Kartoffeln und dem Volumen des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers das specifische Gewicht der Kartoffeln berechnen.

In Spiritusfabriken und grösseren Gutswirthschaften wird das specifische Gewicht in der Regel vermittelst einer hydrostatischen Wage ermittelt.

6. Die Berechnung der Trockensubstanz und des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln aus dem specifischen Gewicht ist bei Landwirthen und in Spiritusfabriken vielfach üblich und verweise ich auf die Tabellen zur Berechnung S. 376, bemerke jedoch, dass diese Methode unzuverlässig ist, indem der auf diese Weise gefundene Gehalt an Trockensubstanz um ± 1 Proc. und der Gehalt an Stärkemehl um ± 2 Proc. schwanken und von der gewichtsanalytischen Bestimmung abweichen kann.

Es wird daher ein Chemiker sich stets zuverlässigerer Methoden bedienen müssen, um in Kartoffeln die Menge der Trockensubstanz und des Stärkemehls zu bestimmen; dagegen kann die Tabelle für den Landwirth und Spiritusfabrikanten immerhin von Nutzen sein, um annähernd zu erfahren, ob eine Kartoffelsorte viel oder wenig Stärkemehl enthält.

Für stärkemehlarme Kartoffeln, deren specifisches Gewicht geringer als 1,080 ist, ist die Methode ganz unbrauchbar und sind daher für derartige Kartoffeln keine Zahlen für Trockensubstanz und Stärkemehl angegeben.

7. Gewichtsanalytische Bestimmung des Stärkemehls in Kartoffeln (vgl. auch S. 391 und 398). Die Methode beruht darauf, dass man mit Wasser verkleistertes Stärkemehl durch Malzdiastase in lösliche Verbindungen überführt, die dem Stärkemehl beigemengte Cellulose etc. durch Abfiltriren entfernt, die gelösten Kohlehydrate durch Salzsäure invertirt, den entstandenen Zucker mit Fehling'scher Lösung behandelt, das erhaltene Kupferoxydul abscheidet, in metallisches Kupfer überführt, letzteres wägt und aus dem Gewichte des Kupfers die Menge vorhandener Stärke berechnet. Wer häufiger Stärkemehlbestimmungen auszuführen hat, bereite sich eine concentrirte Diastaselösung nach folgender Vorschrift: 1000 g Grünmalz werden zerstoßen oder besser in einer Fleischhackmaschine zu Brei zerrieben, mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser und $1\frac{1}{2}$ Liter concentrirtem Glycerin übergossen, gemengt und einige Tage lang unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Sodann wird die Flüssigkeit abgepresst und filtrirt.

Der Malzauszug muss an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. — Sind im Laboratorium nur selten Stärkemehlbestimmungen auszuführen, so bedient man sich besser eines aus Trockenmalz jedesmal frisch zu bereitenden Auszuges, indem man 100 g Malz mit 1 Liter kaltem Wasser extrahirt. Das Verfahren bei der Stärkemehlbestimmung ist folgendes:

3 g der feinst zerriebenen Substanz werden in eine Papierhülse gebracht und im Aetherextractionsapparat entfettet. (Siehe Bestimmung des Fettes.) Nach geschehener Extraction lasse man die Papierhülse trocken werden und schütte den Inhalt und soviel von dem umhüllenden Papier, wie mit der Substanz in unmittelbare Berührung gekommen sein kann, in ein Becherglas. Das entfettete Mehl und das Papier wird mit 100 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang im Wasserbade auf mindestens 90° C. erwärmt. Nun lasse man auf $60\text{--}65^{\circ}$ C. erkalten, füge 10 ccm der vorhin erwähnten Malzlösung hinzu, erwärme $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 60 bis 65° C. und erhitze wieder auf mindestens 90° (ungefähr eine Viertelstunde). Nachdem die Flüssigkeit auf $60\text{--}65^{\circ}$ erkaltet ist, fügt man abermals 10 ccm Malzlösung hinzu, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf $60\text{--}65^{\circ}$ C., kühlt nun ab, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, bis das Gesamtvolumen der Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Liter beträgt.

Hiervon werden 200 ccm (entsprechend 2,4g der ursprünglichen Substanz) in einen Halbliterkolben gebracht, 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 hinzugefügt und die Flüssigkeit 2 Stunden lang gekocht. Die Kochflasche verschliesst man mit einem durchbohrten Stopfen, in welchem ein 1 Meter langes Glasrohr eingefügt ist. Auf diese Weise wird die verdunstende Flüssigkeit grösstentheils wieder condensirt und ist die Anwendung eines besonderen Rückflusskühlers nicht durchaus erforderlich. Nun neutralisirt man mit Kalilauge, füllt nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Marke auf und gebraucht 50 ccm zur Zuckerbestimmung. Ist die Flüssigkeit erheblich gefärbt, so empfehlen wir, vor dem Auffüllen 7—8 ccm Bleiessig zuzusetzen, mit Wasser aufzufüllen, zu filtriren und 200 ccm des Filtrates mit 40 ccm 1 procentiger Schwefelsäure zu mischen, um das Blei zu fällen. Das schwefelsaure Blei lässt man absetzen und nimmt aus der überstehenden klaren Flüssigkeit 60 ccm mit einer Pipette heraus. Die 50 (bezw. 60) ccm entsprechen 0,24 g ursprünglicher Substanz.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden die beiden getrennt aufbewahrten Flüssigkeiten, aus welchen sich die Fehling'sche Lösung zusammensetzt, im Verhältniss von 1 Vol. : 1 Vol. gemischt, hiervon 100 ccm in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, 50 bis 100 ccm der Zuckerlösung hinzugefügt, die Flüssigkeit einmal aufgeköcht und dann sofort durch ein gewogenes Rohr mit Asbestfilter filtrirt, das ausgeschiedene Kupferoxydul mit Wasser ausgewaschen, das Wasser durch Alkohol und Aether verdrängt. Beim Filtriren benutze man eine Saugpumpe. Die Filtrirröhrchen bereite man wie S. 392 angegeben, wo auch die weitere Behandlung des abfiltrirten Kupferoxyduls beschrieben ist.

Da die verwendete Malzlösung ebenfalls lösliche Kohlehydrate enthält, ist der Gehalt der Malzlösung an Kohlehydraten festzustellen und die entsprechende Menge bei Berechnung des Analysenresultates in Abzug zu bringen.

Das früher vielfach übliche Titriren der Zuckerlösung mit Fehling'scher Lösung giebt durchaus unzuverlässige Zahlen und sind auch die durch die gewichtsanalytische Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd (indem man das Kupferoxydul auf ein Filter bringt, die Flüssigkeit abfiltrirt, auswäscht, trocknet, glüht und wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und mehrmals glüht) erhaltenen Zahlen weniger genau als die nach der beschriebenen Methode ausgeführte Bestimmung.

Zur Umrechnung des gefundenen Kupfers auf Zucker, beziehungsweise Stärkemehl bedient man sich der Allihn'schen Tabelle. Wir theilen umstehend diese für Dextrose berechnete Tabelle mit und bemerken, dass der Stärkemehlgehalt durch Multiplication der betreffenden, für Dextrose angegebenen Ziffer mit 0,9 gefunden wird.

8. Die Bestimmung des Zuckers in Rüben ist in einem besonderen Abschnitt dieses Buches ausführlich beschrieben. (Siehe S. 226.)

9. Topinambur wird in ähnlicher Weise wie Kartoffeln untersucht. Ausserdem ist specielle Rücksicht auf die in Wasser lösliche Zuckerart der Topinambur-Knollen zu nehmen.

IV. Untersuchung von Sauerfutter, Schlempe, Träber etc.

Ueber die zur Untersuchung abzuwägende Menge lässt sich eine allgemeine Angabe nicht machen, da dieselbe sich nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalt des Futters richten muss. Ein Theil der Untersuchungsprobe wird zunächst mit Wasser extrahirt, in der Flüssigkeit der Gehalt an Säure durch Titiren bestimmt und auf Milchsäure berechnet. Sodann wird die wässrige Futtermasse bei 40—50° C. getrocknet, gemahlen und in gewöhnlicher Weise untersucht. Bei dünnen Schlempen ermittelt man das Litergewicht und giebt die durch die Analysen gefundenen Zahlen pro Liter und pro Kilo an.

Ermittelung des Dextrosezuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen. Nach Allihn.

Kupfer	Dextrose												
mg	mg												
10	6.1	30	16.0	50	25.9	70	35.8	90	45.9	110	56.0	130	66.2
11	6.6	31	16.5	51	26.4	71	36.3	91	46.4	111	56.5	131	66.7
12	7.1	32	17.0	52	26.9	72	36.8	92	46.9	112	57.0	132	67.2
13	7.6	33	17.5	53	27.4	73	37.3	93	47.4	113	57.5	133	67.7
14	8.1	34	18.0	54	27.9	74	37.8	94	47.9	114	58.0	134	68.2
15	8.6	35	18.5	55	28.4	75	38.3	95	48.4	115	58.6	135	68.8
16	9.0	36	18.9	56	28.8	76	38.8	96	48.9	116	59.1	136	69.3
17	9.5	37	19.4	57	29.3	77	39.3	97	49.4	117	59.6	137	69.8
18	10.0	38	19.9	58	29.8	78	39.8	98	49.9	118	60.1	138	70.3
19	10.5	39	20.4	59	30.3	79	40.3	99	50.4	119	60.6	139	70.8
20	11.0	40	20.9	60	30.8	80	40.8	100	50.9	120	61.1	140	71.3
21	11.5	41	21.4	61	31.3	81	41.3	101	51.4	121	61.6	141	71.8
22	12.0	42	21.9	62	31.8	82	41.8	102	51.9	122	62.1	142	72.3
23	12.5	43	22.4	63	32.3	83	42.3	103	52.4	123	62.6	143	72.9
24	13.0	44	22.9	64	32.8	84	42.8	104	52.9	124	63.1	144	73.4
25	13.5	45	23.4	65	33.3	85	43.4	105	53.5	125	63.7	145	73.9
26	14.0	46	23.9	66	33.8	86	43.9	106	54.0	126	64.2	146	74.4
27	14.5	47	24.4	67	34.3	87	44.4	107	54.5	127	64.7	147	74.9
28	15.0	48	24.9	68	34.8	88	44.9	108	55.0	128	65.2	148	75.5
29	15.5	49	25.4	69	35.3	89	45.4	109	55.5	129	65.7	149	76.0

Kupfer	Dextrose														
mg	mg														
150	76·5	200	102·6	250	129·2	300	156·5	350	184·3	400	212·9	450	242·2		
151	77·0	201	103·1	251	129·7	301	157·1	351	184·9	401	213·5	451	242·8		
152	77·5	202	103·7	252	130·3	302	157·6	352	185·4	402	214·1	452	243·4		
153	78·1	203	104·2	253	130·8	303	158·2	353	186·0	403	214·6	453	244·0		
154	78·6	204	104·7	254	131·4	304	158·7	354	186·6	404	215·2	454	244·6		
155	79·1	205	105·3	255	131·9	305	159·3	355	187·2	405	215·8	455	245·2		
156	79·6	206	105·8	256	132·4	306	159·8	356	187·7	406	216·4	456	245·7		
157	80·1	207	106·3	257	133·0	307	160·4	357	188·3	407	217·0	457	246·3		
158	80·7	208	106·8	258	133·5	308	160·9	358	188·9	408	217·5	458	246·9		
159	81·2	209	107·4	259	134·1	309	161·5	359	189·4	409	218·1	459	247·5		
160	81·7	210	107·9	260	134·6	310	162·0	360	190·0	410	218·7	460	248·1		
161	82·2	211	108·4	261	135·1	311	162·6	361	190·6	411	219·3	461	248·7		
162	82·7	212	109·0	262	135·7	312	163·1	362	191·1	412	219·9	462	249·3		
163	83·3	213	109·5	263	136·2	313	163·7	363	191·7	413	220·4	463	249·9		
164	83·8	214	110·0	264	136·8	314	164·2	364	192·3	414	221·0				
165	84·3	215	110·6	265	137·3	315	164·8	365	192·9	415	221·6				
166	84·8	216	111·1	266	137·8	316	165·3	366	193·4	416	222·2				
167	85·3	217	111·6	267	138·4	317	165·9	367	194·0	417	222·8				
168	85·9	218	112·1	268	138·9	318	166·4	368	194·6	418	223·3				
169	86·4	219	112·7	269	139·5	319	167·0	369	195·1	419	223·9				
170	86·9	220	113·2	270	140·0	320	167·5	370	195·7	420	224·5				
171	87·4	221	113·7	271	140·6	321	168·1	371	196·3	421	225·1				
172	87·9	222	114·3	272	141·1	322	168·6	372	196·8	422	225·7				
173	88·5	223	114·8	273	141·7	323	169·2	373	197·4	423	226·3				
174	89·0	224	115·3	274	142·2	324	169·7	374	198·0	424	226·9				
175	89·5	225	115·9	275	142·8	325	170·3	375	198·6	425	227·5				
176	90·0	226	116·4	276	143·3	326	170·9	376	199·1	426	228·0				
177	90·5	227	116·9	277	143·9	327	171·4	377	199·7	427	228·6				
178	91·1	228	117·4	278	144·4	328	172·0	378	200·3	428	229·2				
179	91·6	229	118·0	279	145·0	329	172·5	379	200·8	429	229·8				
180	92·1	230	118·5	280	145·5	330	173·1	380	201·4	430	230·4				
181	92·6	231	119·0	281	146·1	331	173·7	381	202·0	431	231·0				
182	93·1	232	119·6	282	146·6	332	174·2	382	202·5	432	231·6				
183	93·7	233	120·1	283	147·2	333	174·8	383	203·1	433	232·2				
184	94·2	234	120·7	284	147·7	334	175·3	384	203·7	434	232·8				
185	94·7	235	121·2	285	148·3	335	175·9	385	204·3	435	233·4				
186	95·2	236	121·7	286	148·8	336	176·5	386	204·8	436	233·9				
187	95·7	237	122·3	287	149·4	337	177·0	387	205·4	437	234·5				
188	96·3	238	122·8	288	149·9	338	177·6	388	206·0	438	235·1				
189	96·8	239	123·4	289	150·5	339	178·1	389	206·5	439	235·7				
190	97·3	240	123·9	290	151·0	340	178·7	390	207·1	440	236·3				
191	97·8	241	124·4	291	151·6	341	179·3	391	207·7	441	236·9				
192	98·4	242	125·0	292	152·1	342	179·8	392	208·3	442	237·5				
193	98·9	243	125·5	293	152·7	343	180·4	393	208·8	443	238·1				
194	99·4	244	126·0	294	153·2	344	180·9	394	209·4	444	238·7				
195	100·0	245	126·6	295	153·8	345	181·5	395	210·0	445	239·3				
196	100·5	246	127·1	296	154·3	346	182·1	396	210·6	446	239·8				
197	101·0	247	127·6	297	154·9	347	182·6	397	211·2	447	240·4				
198	101·5	248	128·1	298	155·4	348	183·2	398	211·7	448	241·0				
199	102·0	249	128·7	299	156·0	349	183·7	399	212·3	449	241·6				

Mittlerer Nährstoffgehalt der gebräuchlichsten Handelsfuttermittel.
Nach Prof. Dr. Wolff.

(Siehe landwirtsch. Kalender von Mentzel & Lengerke.)

Art der Futtermittel	Wasser	Asche	Rohprotein	Rohfaser	Stickstofffreie Extractstoffe	Rohfett	Verdauliche Stoffe			
							Eiweiß	Koble- hydrat	Rohfaser	Fett
Diffusionsrückst., frisch . . .	89.8	0.6	0.9	2.4	6.1	0.2	0.6	5.1	2.0	0.2
„ gesäuert . . .	88.5	0.9	0.9	2.3	7.2	0.2	0.5	6.0	1.9	0.2
Rübenmelasse	18.0	10.3	11.8	—	59.9	—	11.8	59.9	—	—
Melasseschlämpe	90.0	3.1	2.8	—	4.1	—	2.8	4.1	—	—
Kartoffelschlämpe	94.4	0.7	1.4	0.6	2.7	0.2	1.4	2.6	0.6	0.2
Roggenschlämpe	91.0	0.5	2.3	0.9	4.8	0.5	1.8	4.6	0.5	0.4
Maisschlämpe	90.6	0.4	2.0	0.8	5.2	1.0	1.6	4.7	0.4	0.9
Bierträber	76.1	1.1	5.3	3.9	12.9	1.5	3.9	8.3	1.6	1.3
„ getrocknet	9.3	4.2	20.2	15.0	43.6	7.7	14.9	27.9	6.0	6.4
Malzkeime	11.8	7.6	23.3	12.4	42.8	2.1	19.1	37.7	11.8	1.0
Maiskeime	11.9	5.5	12.4	6.8	46.0	17.4	10.5	40.5	6.5	14.8
Grünmalz mit Keimen	47.5	1.7	6.5	4.3	38.5	1.5	5.2	34.7	2.2	1.2
Darrmalz, ohne Keime	7.5	2.3	9.4	8.7	69.8	2.3	7.5	62.8	4.4	1.8
Weizenkleie, feine	12.1	4.1	14.1	7.3	58.2	4.2	11.0	44.8	2.4	2.9
Weizenkleie, grobe	13.6	5.6	13.6	18.9	54.9	3.4	10.6	42.3	2.1	2.4
Roggenkleie	12.4	4.8	14.7	6.2	58.7	3.2	11.5	45.2	2.1	2.2
Buchweizenkleie	20.9	2.6	11.6	28.3	33.8	2.8	7.7	23.7	8.5	2.0
Erbsenkleie (Schalen)	12.3	3.0	8.0	43.7	30.5	2.5	5.6	24.4	21.9	2.0
Erbsenmehl	11.4	3.5	23.7	4.5	54.5	3.5	20.9	52.5	2.9	2.8
Erbsenkleienmehl	12.3	4.2	13.1	31.1	37.8	1.5	9.2	30.2	15.6	1.2
Gerstkleie	12.0	4.1	14.8	19.4	45.6	4.1	11.5	34.2	9.0	3.6
Graupenabfall	12.1	6.9	11.1	15.7	50.7	3.5	8.8	42.5	7.8	2.3
Reisfuttermehl	11.5	5.3	9.9	2.7	63.3	7.9	7.6	63.2	1.8	6.4
Rapskuchen	12.4	7.3	28.3	16.8	24.3	10.9	22.6	18.2	1.7	8.7
Leinkuchen	11.8	7.3	28.7	9.4	32.1	10.7	24.7	25.7	4.1	9.6
Leindotterkuchen	11.8	6.9	33.1	11.6	27.4	9.2	26.5	21.9	4.7	8.3
Mohnkuchen	10.7	11.2	35.4	11.3	21.6	9.8	30.4	17.3	4.5	8.8
Hanf Kuchen	11.9	7.8	29.8	24.7	17.3	8.5	20.9	10.4	6.2	7.2
Buchelkuchen	16.1	5.2	18.2	23.9	28.3	8.3	13.5	17.0	5.2	6.6
„ geschält	12.5	7.7	37.1	5.5	29.8	7.5	31.2	23.5	2.0	6.8
Erdnusskuchen	10.0	4.6	47.5	5.2	24.9	7.8	43.2	24.4	0.8	6.7
Sonnenblumenkuchen	10.8	6.7	32.8	13.5	27.1	9.1	27.9	21.0	4.1	8.1
Palmkuchen	10.2	4.0	16.1	18.3	41.9	9.5	15.3	39.4	15.0	9.0
Entöltes Palmmehl	10.5	4.0	17.5	20.2	44.0	3.8	16.6	41.4	16.6	3.6
Cocosnusskuchen	10.3	5.9	19.7	14.4	38.7	11.0	15.0	31.4	8.9	11.0
Sesamkuchen	11.1	10.9	37.2	7.5	20.5	12.8	33.5	13.2	2.3	11.5
Baumwollensamenkuchen, ger. „ geschält	9.8 8.9	6.8 7.2	28.3 43.6	18.4 5.7	29.0 19.7	7.7 14.9	21.2 36.9	15.7 18.7	2.2 —	6.7 13.1
Fleischfuttermehl	10.8	4.6	71.0	—	0.5	13.1	67.5	0.5	—	12.8

Die Nahrungsmittel.

Von

Dr. O. Mertens.

Milch.

Die Milch, ihren Bestandtheilen nach aus Wasser, Fett, Milchzucker, Casein, Albumin und Salzen bestehend, gehört zu den wichtigsten Nahrungsmitteln der Menschen, in Folge dessen aber auch zu den am häufigsten verfälschten.

Die am leichtesten auszuführende und deshalb auch am häufigsten vorkommende Verfälschung der Milch besteht in dem Verdünnen derselben mit Wasser. Hierzu wird nicht nur normale (ganze Milch), sondern auch theilweis oder ganz entrahmte (blaue) Milch benutzt. Sehr häufig wird ganze Morgenmilch mit halb entrahmter Abendmilch versetzt und als ganze Milch verkauft, ein Verfahren, das immerhin auch zu den Verfälschungen gerechnet werden muss. Alle sonstigen Substanzen, die noch zur Verfälschung der Milch angewandt werden sollen, wie Stärke, Zucker, Gyps, Kreide, Kalbsgehirn gehören wohl ganz oder wenigstens zum grössten Theil in das Reich der Fabel, dagegen sind Kalk und Ultramarin in letzter Zeit in der Milch nachgewiesen worden. Sollte wirklich das eine oder andere dieser Verfälschungsmittel angewandt werden, so würde es sich theils durch den vermehrten Rückstand resp. Aschengehalt zu erkennen geben, theils sich in der Ruhe am Boden der Gefässe abscheiden. Dagegen werden öfters Conservierungsmittel, wie Soda, Natron bicarbonicum, Benzoësäure und Borax benutzt, deren Nachweis am Schluss besprochen werden wird.

Die mittlere Zusammensetzung der Milch ist:

	nach J. König	nach Dietzsch
Wasser	87·41 Proc.	87·5
Casein und Albumin	3·41 -	4·0
Fett	3·66 -	3·0
Milchzucker	4·82 -	4·0
Salze	0·70 -	0·7
	<hr/> 100·00 Proc.	<hr/> 100·0

Das spec. Gewicht der normalen Kuhmilch schwankt von 1,029—1,034 und wird sich selten unter 1,027 resp. über 1,035 belaufen. Man ermittelt dasselbe entweder mit dem Pyknometer oder der Mohr-Westphal'schen Wage bei 15° C., am gewöhnlichsten aber mittelst des von Soxhlet construirten Normalröometers, bei welchem die einzelnen Grade 8 mm von einander abstehen und in Folge dessen auch die Bestimmung der 4. Decimale gestatten. Ein sehr weit verbreitetes Instrument, das jedoch wegen des geringeren Abstandes seiner Grade nicht so genaue Resultate liefert, wie das oben erwähnte, ist das Quevenne-Müller'sche Lactodensimeter, dessen Einrichtung aus beistehender Zeichnung (Fig. 66) ersichtlich ist.

Die auf demselben rechts und links angegebenen Grade geben das specifische Gewicht für nicht abgerahmte (ganze) Milch und für abgerahmte (blaue) Milch und hieraus etwaige Verfälschungen mit Wasser an.

Die Zahlen bedeuten die 2 letzten Decimalen (von dreien), so dass also das spec. Gew. direct abgelesen werden kann. Da das Lactodensimeter für 15° C. justirt ist, so muss man entweder die Milch auf diese Temperatur bringen oder das bei anderer Temperatur ermittelte spec. Gewicht nach umstehenden von Müller berechneten Tabellen auf ersteres zurückführen.

Da in der Milch zuweilen Verdichtungserscheinungen auftreten, so empfiehlt es sich, einerseits die Bestimmung des spec. Gew. stets bei 15° C. auszuführen, andererseits dasselbe nach Ablauf von 12 Stunden nochmals zu controliren, vorausgesetzt, dass die Milch inzwischen nicht geronnen ist.

Das specifische Gewicht ganzer Milch soll 1,029—1,033, höchstens 1,034 (34 Grade des Lactodensimeters) betragen. Halb abgerahmte Milch soll ein spec. Gewicht von 1,0305 bis 1,035, centrifugirte Magermilch ein solches von 1,035—1,037 bei 15° C. haben.

Lässt man circa 100 ccm Milch in einem geeigneten Cylinder (z. B. in dem jetzt wegen seiner unzuverlässigen Angaben aus den Laboratorien ziemlich allgemein verbannten Cremometer) 24 Stunden zur Abscheidung des Rahmes stehen und zieht die unter der gebildeten Rahmschicht befindliche blaue Milch mittelst eines Hebers ab, so muss ganze unverfälschte blaue Milch bei der Temperatur von 15° C. $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{3}$ Grade mehr als die ursprüngliche (also etwa $32\frac{1}{2}$ — $36\frac{1}{2}$ Grade), halb abgerahmte unverfälschte blaue Milch $1\frac{1}{3}$ —2 Grade mehr als die ursprüngliche (also durchschnittlich etwa 33— $35\frac{1}{2}$ Grade) am Lactodensimeter zeigen. Eine geringere Zunahme der Grade (oder bei halbabge-

Fig. 66.



rahmter Milch nahezu ein Gleichbleiben derselben) weist in beiden Fällen auf Wasserzusatz hin, welcher durch die Bestimmung der Trockensubstanz (siehe unten) sich in den meisten Fällen sicher feststellen lassen wird.

Als werthvolles Mittel zur Beurtheilung der Verfälschung einer Milch mit Wasser hat Radulescu (Chem. Z. Rep. 1890 19, 173) die Bestimmung des spec. Gewichts des Milchserums, sowie die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in demselben empfohlen.

Man verfährt hierbei folgendermaassen: 100 ccm Milch werden mit 2 ccm 20 procentiger Essigsäure, am besten in verschlossenen Flaschen, 5—10 Minuten im Wasserbade bei 75—85° C. erwärmt, während welcher Zeit sich das Casein bei ruhigem Stehen sehr gut compact abscheidet. Das Wasser im Bade darf nicht zum Sieden erwärmt werden, da sich dadurch das Casein in feinen Flocken ausscheidet, wodurch das Filtriren erschwert und das Serum milchig trübe wird. Die Bestimmung des spec. Gewichts im Serum wird mittelst des Pyknometers oder der Mohr-Westphal'schen Wage ausgeführt.

Die angestellten Versuchsreihen führten zu folgenden Resultaten: 1. Das spec. Gew. eines Serums oder einer Molke von normaler Milch sinkt nie unter 1,027. 2. Ein Wasserzusatz von je 10 Proc. zu normaler Milch erniedrigt das spec. Gewicht des Serums um 0,0005—0,001. 3. Neben der Bestimmung des spec. Gew. des Serums soll stets auch die Menge der Trockensubstanz resp. des Fettes in demselben festgestellt werden. 4. Das Serum oder die Molke von normaler Milch enthält 6,3 bis 7,5 Proc. Trockensubstanz und 0,22—0,28 Proc. Fett. 5. Mit dem Zusatze von je 10 Proc. Wasser zu normaler Milch tritt ein Herabsinken des Gehalts an Trockensubstanz im Serum um 0,3—0,5 Proc., an Fett um 0,02 Proc. ein.

Bei einer im Zustande des Gerinnens befindlichen Milch bewirkt man am besten vollständige Coagulation, indem man die Milch auf 60—65° C. erhitzt und dann unter beständigem Umrühren 20 procentige Essigsäure tropfenweise zugiebt, bis sich der Käse zu einem Kuchen zusammengeballt hat. Bei reiner Milch scheidet sich das Serum als klare hellgrüne Flüssigkeit ab, während dasselbe bei einer gewässerten Milch trübe ist und milchig filtrirt.

Ein weiteres Verfahren zur Prüfung einer Milch auf Wasserzusatz, welches sich auf den Nachweis eines Salpetersäuregehaltes des letzteren gründet, hat Soxhlet (Dingl. 262, 48) angegeben: 450 ccm Milch werden mit 6—7 ccm 20 proc. Chlorcalciumlösung aufgeköcht, das Filtrat (etwa 300 ccm) mit 2 ccm conc. Schwefelsäure versetzt und dann etwa 120—150 ccm abdestillirt. Das Destillat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und in einer Platinschale bis auf ca. 5 ccm eingedampft. Der Rest wird mit etwas Schwefelsäure, in der 2 Proc. Diphenylamin ge-

löst ist, versetzt, bis die Lösung milchig getrübt ist. Schichtet man diese Lösung über conc. Schwefelsäure, so bildet sich bei Gegenwart einer Stickstoffsäure eine blaue Begrenzungsschicht.

Ein einfacheres und ebenso empfindliches Verfahren beschreibt J. Szilasi (Repert. d. analyt. Chem. 6, 436): In eine kleine Porzellanschale, die etwa 1 ccm schwefelsaure Diphenylaminlösung enthält, werden mit einem Glasstabe einige Tropfen Milch gesetzt und ruhig stehen gelassen. War die Milch mit salpetersäurehaltigem Wasser verdünnt, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit je nach Beschaffenheit oder Menge des zugesetzten Wassers die bekannte blaue Färbung. Ein Nichteintreten dieser Erscheinung ist jedoch noch kein sicherer Beweis für Nichtzusatz von Wasser, da ein Zusatz von 25 Proc. eines guten Brunnenwassers durch diese Reaction nicht nachzuweisen ist.

Eine Verfälschung der Milch mit Wasser kann man auch mittelst des Mikroskops erkennen. Unverfälschte Milch zeigt sich dicht gefüllt mit unzähligen grösseren und kleineren runden Fettkügelchen, während mit Wasser versetzte oder halb abgerahmte Milch nur vereinzelte und meistens kleinere Fettkügelchen enthält.

Sollte eine der hier angeführten Proben die Verfälschung einer Milch nicht klar ergeben, sondern nur wahrscheinlich gemacht haben, so muss zur chemischen Untersuchung derselben geschritten werden. In den meisten Fällen begnügt man sich mit der Bestimmung der Trockensubstanz (resp. des Wassers) und des Fettes; unter Umständen kann jedoch auch eine vollständige Untersuchung der Milch nöthig werden, deren Methoden hier näher beschrieben werden sollen.

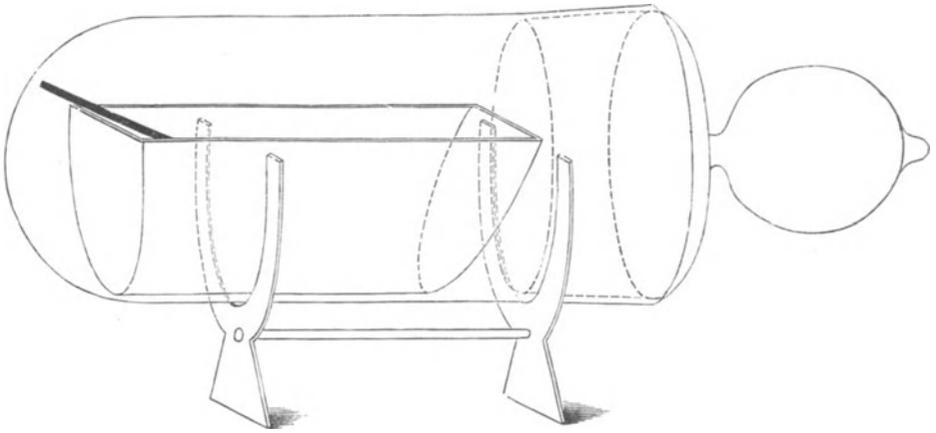
1. Bestimmung der Trockensubstanz (resp. des Wassers).

Von allen bis jetzt zur Bestimmung der Trockensubstanz bekannt gewordenen Methoden ist der von H. Vogel (Hilger's Vereinbarungen S. 14) entschieden der Vorzug zu geben, da eine Verdunstung der Milch resp. Wasseraufnahme beim Abwägen ausgeschlossen ist und der Abdampfrückstand im Falle einer gewichtsanalytischen Fettbestimmung direct in den Extractionsapparat gebracht werden kann. Der dazu verwandte Apparat ist aus Fig. 67 (S. 594) ohne jede Erklärung verständlich.

Das Nickelschiffchen wird mit 30—35 g ausgeglühtem Seesand und mit einem kleinen Glasstäbchen beschickt, mit dem luftdicht schliessenden Wägerohr gewogen, hierauf ca. 10 g Milch hinzugefügt und wieder gewogen. Das Schiffchen wird nun auf ein kochendes, mit passendem Ausschnitte versehenes Wasserbad gesetzt und der Inhalt desselben unter häufigem Umrühren eingedampft. Wichtig ist es, dass namentlich beim Schlusse

der noch feuchte Rückstand mit dem Glasstabe so lange umgerührt wird, bis Alles scharf sandig knirscht. Ist dies erreicht, so wird das Schiffchen im Luftbade bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und im

Fig. 67.



Wägerohr gewogen. Gute ganze Milch enthält durchschnittlich 12,5 Proc. Trockensubstanz. Halb abgerahmte wird etwa 11 Proc. und centrifugirte Magermilch durchschnittlich 9 Proc. Trockensubstanz zeigen.

2. Bestimmung des Fettes.

Zur Bestimmung des Fettes in der Milch stehen zwei Wege offen, die beide zu gleich guten Resultaten führen: die Bestimmung des Fettes in der eingedampften und in der flüssigen Milch.

a) Bestimmung des Fettes in der eingedampften Milch. Zur Bestimmung des Fettes nach ersterer Methode verwendet man den vorhin nach Vogel erhaltenen Abdampfungsrückstand (soll Magermilch auf ihren Fettgehalt untersucht werden, so müssen 35—40 g reiner geglähter Gyps (nicht Sand) beim Abdampfen verwendet werden). Das Schiffchen nebst Inhalt wird in eine Hülse von Filtrirpapier geschlagen und dasselbe unten zu einem gut schliessenden Boden umgebogen, alsdann so in den Tollens'schen Extractionsapparat (Fig. 68) gestellt, dass das schiefe Ende des Schiffchens unten zu liegen kommt. Der Apparat wird nun mit Aether derart beschickt, dass 25—30 ccm Aether in das Kochfläschchen kommen und die Patrone ausserdem zu $\frac{2}{3}$ im Aether steht, mit einem Rückflusskühler verbunden und der Aether zum Sieden erhitzt. Bei fetter Milch genügt eine Extractionsdauer von 3 Stunden, bei Mager-

milch muss dieselbe auf mindestens 5 Stunden ausgedehnt werden. Schliesslich wird der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Fett im Trockenschrank bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Gute Milch enthält im Durchschnitt mindestens 3—3,5 Proc. Fett; ganze Milch soll mindestens 3 Proc. Fett, halb abgerahmte 1,8—2 Proc. und centrifugirte Magermilch 0,2—0,5 Proc. Fett enthalten. In einigen Gegenden Norddeutschlands und Hollands zeigt bei schlechter Weidenfütterung die Milch oft nur 2,5 Proc. Fett.

Da der Seesand-(Gyps-)methode von verschiedenen Seiten der Vorwurf gemacht worden ist, zu niedrige Resultate zu geben, resp. eine zu lange Extractionsdauer zu gebrauchen, so sind in neuerer Zeit andere Aufsaugungsmittel in Vorschlag gebracht worden, von denen besonders die von F. Gantter (*Z. anal. Ch.* 26, 677) und von Th. Dietrich (*Z. angew. Ch.* 1889, 413) angeführten zu erwähnen sind. Ersterer wendet sogenannten Sulfitstoff, der von ihm zur Entfernung von Harzen mit Aether ausgezogen ist, letzterer extrahirte Verbandwatte an.

Gantter verwendet ca. 6—10 g Milch auf ca. 2 g Sulfitstoff, die in einer mit Glasstab beschickten und mit gut schliessendem Deckel versehenen Schale eingedampft werden, wobei man darauf zu achten hat, dass nicht Theile des Holzstoffes an der Schalenwand hängen bleiben und anbacken. Der getrocknete Rückstand wird dann unter Nachspülen des Schälchens mit Aether im Soxhlet'schen Apparate wie gewöhnlich extrahirt. Dietrich vermeidet das Eindampfen in einer Schale, indem er die Milch durch entfettete Watte aufsaugen und mit dieser trocknen lässt. Filtrirpapier wird in etwa 27 cm lange und 8 cm breite Streifen geschnitten und über einen Holzcylinder von 28 mm Durchmesser fest gewickelt und dadurch in bekannter Weise eine 5—6 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt. Darnach fertigt man in gleicher Weise eine Wattenhülse an, indem man entsprechend lange und breite Streifen Verbandwatte (von M. Küstermann's Nachf. Freiburg a. d. U.) um einen Cylinder von 20 mm Durchmesser sehr fest aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und nun diese Wattenhülse in die zuerst angefertigte Papierhülse mittelst des Holzcylinders als Handhabe einfügt und durch Aufstossen desselben die am Boden befindliche Watte zusammenpresst, wodurch ein dichter Boden von Watte gebildet wird. Die Dicke der Watteschicht soll 4—5 mm betragen. Den Hohlraum in der Hülse füllt man zur Hälfte lose mit Watte.

Von der Milch (sollte dieselbe sauer geworden sein, so wird sie mit einigen Tropfen starkem Ammoniak versetzt und so lange geschüttelt, bis sich wieder eine vollkommene homogene Flüssigkeit gebildet) werden 15

Fig. 68.



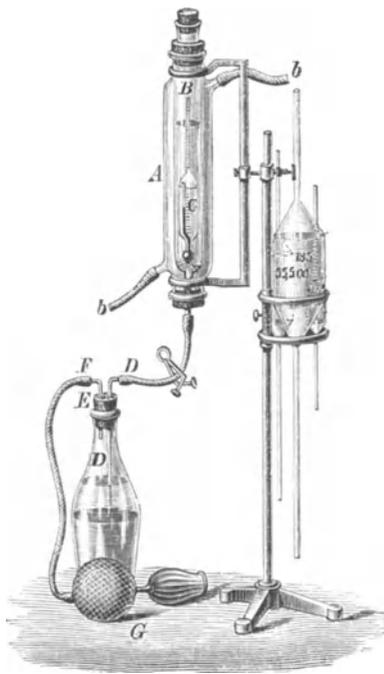
bis 20 g in einem mit Gummistopfen verschlossenen Wägeröhrchen abgewogen und die Milch in die Wattehülse eingegossen, worauf das Wägeröhrchen zurückgewogen wird. Die Hülse wird in ein kleines Glasschälchen mit flachem Boden gestellt und im Trockenschrank bei 60—80° getrocknet.

Die Watte saugt die Milch leicht auf und giebt derselben eine grosse Verdunstungsfläche und ist der Trockenrückstand der fettauflösenden Wirkung des Aethers leicht zugänglich.

Papier und Watte müssen vor dem Gebrauch entfettet werden.

Selbstredend kann man bei dieser, wie auch bei der von Gantter angegebenen Methode zugleich den Trockenrückstand mit bestimmen, wenn man die leere Hülse resp. Schale und Holzstoff vorher genau wägt und

Fig. 69.



den Gewichtsverlust nach dem Trocknen bestimmt. Dietrich hat den Soxhlet'schen Apparat dahin geändert, dass alle Theile mit einander durch Einschliff verbunden sind und daher die Verwendung von Korken gänzlich ausgeschlossen ist (von Ephraim Greiner in Stützerbach zu beziehen).

b) Bestimmung des Fettes in der flüssigen Milch. Da es nicht der Zweck dieses Buches ist, alle hierfür angegebenen Methoden anzuführen, so soll hier nur diejenige besprochen werden, die bei hinreichender Uebung entschieden die genauesten Resultate liefert, die von Soxhlet erfundene, sogenannte aräometrische (Z. anal. Ch. 20, 452 u. 21, 422).

Dieselbe gründet sich darauf, dass eine alkalisch gemachte Milch mit Aether ausgeschüttelt und aus dem spec. Gew. der ätherischen Fettlösung die Menge des in der Milch

enthaltenen Fettes nach beigegebenen Tabellen berechnet wird.

Zur Ausführung des Versuches sind ausser dem beistehend abgebildeten Apparate (Fig. 69) folgende Reagentien nothwendig:

Kalilauge von 1,26—1,27 spec. Gewicht, durch Auflösen von 400 g Aetzkali in 1 Liter Wasser erhalten.

Wasserhaltiger Aether. Käuflicher Aether wird mit 0,1—0,2 Raumtheilen Wasser kräftig geschüttelt und mittelst eines Scheidetrichters von demselben getrennt. Gewöhnlicher Aether.

Ein Gefäss von mindestens 4 Liter Inhalt, mit Wasser von 17 bis 18° C. gefüllt.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht nun wie folgt:

Von der gründlich gemischten, auf eine Temperatur von 17,5° C. gebrachten Milch werden 200 ccm abgemessen und in das 300 ccm fassende Schüttelfläschchen *D* gebracht. Hierzu fügt man 10 ccm Kalilauge und nach kräftigem Umschütteln vermittelt einer ebenfalls von Soxhlet construirten Pipette 60 ccm wassergesättigten Aether von 17,5° C. (16,5 bis 18° C.), verschliesst die Flasche mit einem Gummistopfen, schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute tüchtig durch und setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17–18° C. Darauf wird die Flasche eine Viertelstunde lang von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Minute ganz leicht durchgeschüttelt, indem man jedesmal 3 bis 4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem, ungefähr $\frac{1}{4}$ -stündigem ruhigen Stehen hat sich im oberen verjüngten Theile der Flasche die Aetherfettschicht angesammelt, welche vollkommen klar sein muss. Um die Abscheidung derselben zu beschleunigen, bedient man sich einer Soxhlet'schen Handcentrifuge, durch die man sehr hohe und scharf abgegrenzte Aetherfettlösungen erhält.

Man füllt nun das Kühlrohr *A*, dessen Träger um die wagerechte Axe drehbar ist, so dass dasselbe horizontal gelegt werden kann, mit Wasser von 16,5–18,5° C., entfernt den Stöpsel der Schüttelflasche *D*, steckt an dessen Stelle den Stopfen *E* in die Mündung desselben und schiebt das langschenkelige Knierohr soweit herunter, dass das Ende desselben bis nahe an die untere Grenze der Aetherfettschicht eintaucht. Vermittelt des Gummiblasebalges *G* drückt man nun soviel von der Aetherfettlösung durch den kurzen Verbindungsschlauch in die Röhre *B*, dass das Aräometer *C* schwimmt und schliesst dann den Quetschhahn des Verbindungsschlauches. Um Verdunstung des Aethers zu vermeiden, setzt man den Kork auf *B*, wartet, bis nach 1–2 Minuten Temperaturausgleichung eingetreten ist und liest, nachdem man die Spindel möglichst in die Mitte der Flüssigkeit gebracht hat, was durch Neigen des Kühlrohrs am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses sehr leicht gelingt, den Stand der Scala an der Stelle ab, welche mit dem mittleren Theile der vertieft gekrümmten unteren Linie der Flüssigkeitsoberfläche (Meniscus) zusammenfällt. Gleichzeitig notirt man die Temperatur, welche das im Schwimmkörper des Aräometers befindliche Thermometer bis auf $\frac{1}{10}$ ° C. anzeigt. Das im Rohre *B* (dasselbe ist 2 mm weiter als der Schwimmkörper des Aräometers und trägt an seinem unteren Ende 3 Buckeln (nach Vogel), um das Festklemmen des Aräometers zu verhindern) spielende Aräometer trägt auf der Scala des Stengels die Dichtigkeitsgrade 66–43, welche den specifischen Gewichten 0,766–0,743 bei 17,5° C. entsprechen, in halbe Grade getheilt, so dass

sich Zehntelgrade noch schätzen lassen. Zeigt das Thermometer eine andere Temperatur als $17,5^{\circ}\text{C.}$, so reducirt man die Scalenableung auf diese Normaltemperatur, indem man für jeden Grad Celsius über $17,5^{\circ}$ einen Scalengrad dem abgelesenen Aräometerstand addirt, bzw. für jeden Grad Celsius unter $17,5^{\circ}$ einen Aräometergrad subtrahirt. Die den so ermittelten Aräometergraden entsprechenden Fettprocente der Milch ergibt die nachstehende Tabelle.

Tabelle, angehend den Fettgehalt der ganzen Milch in Gewichtsprocenten nach dem specifischen Gewicht der Aetherfettlösung bei $17,5^{\circ}\text{C.}^1)$. Nach Soxhlet.

Specifisches Gewicht	Fett Proc.														
43	2 07	46·3	2·44	49·6	2·83	52·9	3·23	56·2	3·65	59·5	4·11	62·8	4·59		
43·1	2 08	46·4	2 45	49·7	2·84	53	3·25	56·3	3·67	59·6	4·12	62·9	4·61		
43·2	2 09	46·5	2 46	49·8	2·86	53·1	3·26	56·4	3·68	59·7	4·14	63	4·63		
43·3	2 10	46·6	2 47	49·9	2·87	53·2	3·27	56·5	3·69	59·8	4·15	63·1	4·64		
43·4	2 11	46·7	2 49	50	2·88	53·3	3·28	56·6	3·71	59·9	4·16	63·2	4·66		
43·5	2 12	46·8	2 50	50·1	2·90	53·4	3·29	56·7	3·72	60	4·18	63·3	4·67		
43·6	2 13	46·9	2 51	50·2	2·91	53·5	3·30	56·8	3·73	60·1	4·19	63·4	4·69		
43·7	2 14	47	2 52	50·3	2·92	53·6	3·31	56·9	3·74	60·2	4·20	63·5	4·70		
43·8	2 16	47·1	2 54	50·4	2·93	53·7	3·33	57	3·75	60·3	4·21	63·6	4·71		
43·9	2 17	47·2	2 55	50·5	2·94	53·8	3·34	57·1	3·76	60·4	4·23	63·7	4·73		
44	2 18	47·3	2 56	50·6	2·96	53·9	3·35	57·2	3·78	60·5	4·24	63·8	4·75		
44·1	2 19	47·4	2 57	50·7	2·97	54	3·37	57·3	3·80	60·6	4·26	63·9	4·77		
44·2	2 20	47·5	2 58	50·8	2·98	54·1	3·38	57·4	3·81	60·7	4·27	64	4·79		
44·3	2 22	47·6	2 60	50·9	2·99	54·2	3·39	57·5	3·82	60·8	4·29	64·1	4·80		
44·4	2 23	47·7	2 61	51	3 00	54·3	3 40	57·6	3 84	60·9	4 30	64·2	4 82		
44·5	2 24	47·8	2 62	51·1	3 01	54·4	3 41	57·7	3 85	61	4 32	64 3	4 84		
44 6	2 25	47 9	2 63	51 2	3 03	54 5	3 43	57 8	3 87	61 1	4 33	64 4	4 85		
44 7	2 26	48	2 64	51 3	3 04	54 6	3 45	57 9	3 88	61 2	4 35	64 5	4 87		
44 8	2 27	48 1	2 66	51 4	3 05	54 7	3 46	58	3 90	61 3	4 36	64 6	4 88		
44 9	2 28	48 2	2 67	51 5	3 06	54 8	3 47	58 1	3 91	61 4	4 37	64 7	4 90		
45	2 30	48 3	2 68	51 6	3 08	54 9	3 48	58 2	3 92	61 5	4 39	64 8	4 92		
45 1	2 31	48 4	2 70	51 7	3 09	55	3 49	58 3	3 93	61 6	4 40	64 9	4 93		
45 2	2 32	48 5	2 71	51 8	3 10	55 1	3 51	58 4	3 95	61 7	4 42	65	4 95		
45 3	2 33	48 6	2 72	51 9	3 11	55 2	3 52	58 5	3 96	61 8	4 44	65 1	4 97		
45 4	2 34	48 7	2 73	52	3 12	55 3	3 53	58 6	3 98	61 9	4 46	65 2	4 98		
45 5	2 35	48 8	2 74	52 1	3 14	55 4	3 55	58 7	3 99	62	4 47	65 3	5 00		
45 6	2 36	48 9	2 75	52 2	3 15	55 5	3 56	58 8	4 01	62 1	4 48	65 4	5 02		
45 7	2 37	49	2 76	52 3	3 16	55 6	3 57	58 9	4 02	62 2	4 50	65 5	5 04		
45 8	2 38	49 1	2 77	52 4	3 17	55 7	3 59	59	4 03	62 3	4 52	65 6	5 05		
45 9	2 39	49 2	2 78	52 5	3 18	55 8	3 60	59 1	4 04	62 4	4 53	65 7	5 07		
46	2 40	49 3	2 79	52 6	3 20	55 9	3 61	59 2	4 06	62 5	4 55	65 8	5 09		
46 1	2 42	49 4	2 80	52 7	3 21	56	3 63	59 3	4 07	62 6	4 56	65 9	5 11		
46 2	2 43	49 5	2 81	52 8	3 22	56 1	3 64	59 4	4 09	62 7	4 58	66	5 12		

¹⁾ Anstatt der vollständigen Zahlen für das spec. Gewicht sind entsprechend den Angaben der Special-Scala nur die drei letzten Decimalstellen hier angeführt und entspricht z. B. die Zahl 43,0 dem spec. Gew. 0,7430.

erwähnten Kalilauge so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis Alles klar gelöst ist, und mit Wasser zu 100 ccm auffüllt — setzt man 0,4—0,5 ccm zu 200 ccm in der Schüttelflasche befindlichen Magermilch, schüttelt gut durch und verfährt genau so, wie dies oben für die ganze Milch beschrieben worden. Auch hier muss man nach dem ersten kräftigen Schütteln $\frac{1}{4}$ Stunde nur ganz schwach schütteln, so dass sich die Aethertropfen in der Flüssigkeit vergrössern und sich nicht durch zu heftige Bewegung noch mehr vertheilen. In längstens 3—4 Stunden hat sich die Aetherfettschicht klar abgesetzt und aus dem spec. Gewicht derselben wird nach vorstehender, von Soxhlet berechneter Tabelle der gesuchte Fettgehalt gefunden. Natürlich ist für die Untersuchung der Magermilch ein besonderes Aräometer für niedrige specifische Gewichte erforderlich.

Die Fettbestimmung mittelst des ganz unzuverlässigen Cremometers oder nach optischen Methoden übergehe ich hier, da auch die letzteren nur approximative Zahlen geben.

3. Bestimmung des Caseïns und Albumins.

In den meisten Fällen wird man sich mit der Ermittlung der Gesamtmenge der Eiweissstoffe begnügen, die in bekannter Weise durch Verbrennen von 20 ccm in einem Hofmeister'schen Glasschälchen eingedampfter Milch mit Natronkalk und Auffangen des sich entwickelnden Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure bestimmt werden. Aus dem berechneten Stickstoffgehalt erhält man durch Multiplication mit 6,25 die Menge der in der Milch enthaltenen Eiweissstoffe.

Will man dieselben gesondert bestimmen, so verdünnt man nach Hoppe-Seyler 20 ccm Milch mit der 20fachen Menge Wasser, setzt tropfenweise Essigsäure bis zur eben sauren Reaction hinzu und leitet dann Kohlensäure¹⁾ ein, wodurch Caseïn und Fett in Flocken abgeschieden werden. Hat sich die Flüssigkeit geklärt, so filtrirt man durch ein gewogenes Filter und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. Das Filtrat wird zur Bestimmung des Albumins bis zum Kochen erhitzt, das sich ausscheidende Albumin auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Auf gleiche Weise wird das vorher erhaltene Caseïn mit Alkohol und Aether bis zur völligen Entfettung ausgewaschen, getrocknet und gewogen (s. Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse 1883 S. 4).

¹⁾ Nach Frenzel und Weyl, Zeitschr. f. Physiologie 1885, 246, soll man an Stelle der Kohlensäure 0,1 g Schwefelsäure hinzusetzen, wodurch ein schnelleres und ebenso genaues Arbeiten erzielt würde.

Im Anschluss an die Methode von Hoppe-Seyler soll noch die von Ritthausen (Z. anal. Ch. 17, 241) erwähnt werden:

20 ccm Milch werden mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupferlösung (63,5 krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd im Liter enthaltend) versetzt und hierzu sofort Kali- oder Natronlauge (14,2 g KOH oder 10,2 g NaOH im Liter) in solcher Menge hinzugefügt, dass sie gerade hinreicht, die angewendete Menge Kupfersalz zu zersetzen. 10 ccm hiervon entsprechen den 10 ccm Kupferlösung. Da die Milch aber Triphosphate und freies Kali enthält, so wird ein Theil des Kupfersalzes hierdurch zersetzt und sind daher in der Regel nur $\frac{7}{10}$ des berechneten Kali erforderlich, um die gesammte Menge des Kupferoxyds in die Fällung überzuführen. Die über demselben stehende Flüssigkeit darf auf keinen Fall alkalisch reagiren, sondern neutral oder eben wahrnehmbar sauer. Beim geringsten Ueberschuss von Alkali bleibt die Flüssigkeit trübe. Der sich rasch absetzende Niederschlag wird von der darüber stehenden klaren, fast farblosen Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter abfiltrirt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser aufgerührt, auf das Filter gebracht, zuerst mit etwas absolutem Alkohol zur Verdrängung des Wassers übergossen, dann mit Aether entfettet, nochmals mit absolutem Alkohol übergossen, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 125° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen. Hierauf wird der hellblaue, leicht zerreibliche Rückstand vorsichtig gegläht, wieder gewogen und aus dem Gewichtsverlust die Menge der in der Milch enthaltenen Eiweisskörper berechnet. Die Ritthausen'sche Methode soll beträchtlich höhere Zahlen liefern als die ersterwähnte von Hoppe-Seyler.

Dieser letzteren Methode ist von Palm (Z. anal. Ch. 26, 319) der Vorwurf gemacht worden, dass sie ebenfalls zu niedrige Resultate liefere, und ist von ihm ein Verfahren zur genauen quantitativen Bestimmung der Milchproteine ausgearbeitet worden, dessen kurze Beschreibung hier folgt:

Der 1,0—1,4 g betragende Trockenrückstand von 10 g Milch wird mit 0,2—0,3 g möglichst fein gepulverter, vorher ausgeglühter Bleiglätte und Wasser innigst zum dünnen Brei angerührt, zur Trockne verdampft, mit Wasser behandelt und filtrirt. Mit dem Milchzucker geht viel Bleioxyd in Lösung, während das Bleioxydprotein auf dem vorher gewogenen Filter zurückbleibt. Dasselbe wird mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Rückstand verbrannt und das regulinische Blei wieder mit Salpetersäure oxydirt. Die Gewichts-differenz desselben vor und nach dem Verbrennen mit Abzug des Papierfilters ergiebt die Gesammtmenge der in der Milch enthaltenen Proteine.

4. Bestimmung des Milchzuckers.

Die nach einer der obigen Methoden vom Kupfer- resp. Bleinieder-
schlage abfiltrirte klare Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und hiervon
100 ccm (= 4 ccm Milch) zur Milchzuckerbestimmung verwendet. Man
vermischt dieselbe in einem Becherglase mit 25 ccm Kupfervitriollösung
(34,639 g in 500 ccm Wasser) und 25 ccm alkalischer Seignettesalzlösung
(173 g Seignettesalz werden in 400 ccm Wasser gelöst und hierzu 100 ccm
Natronlauge, die 500 g Natronhydrat im Liter enthält, hinzugefügt), bedeckt
das Becherglas und erhitzt zum Sieden. Nach 6 Minuten langem Kochen
filtrirt man das ausgeschiedene Kupferoxydul durch ein Asbestfilter ab,
wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet und reducirt das Kupferoxydul
im Wasserstoffstrome unter Anwendung mässiger Hitze. Nach dem Er-
kalten wird das Kupfer gewogen und der Milchzuckergehalt nach nach-
stehender, von Soxhlet angegebener Tabelle berechnet:

Gewogenes Kupfer in Milligrammen	dem Kupfer entsprechender Milchzucker in Milligrammen
392,7	300
363,6	275
333,0	250
300,8	225
269,6	200
237,5	175
204,0	150
171,4	125
138,3	100

Vieth (The Anal. XIII, 63) empfiehlt für die polarimetrische Bestim-
mung des Milchzuckers die Anwendung von Quecksilbernitrat an Stelle
von essigsaurem Bleioxyd, wodurch selbst bei sehr fettreichem Rahm eine
ganz klare Molke erhalten wird. Der Gehalt an Milchzucker beträgt 4 bis
5 Proc.

5. Bestimmung der Asche.

20—25 g Milch werden in einem geräumigen Platintiegel auf dem
Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand möglichst vorsichtig
erhitzt, um ein Schmelzen der Asche zu vermeiden. Auf diese Weise er-
hält man die Asche kohlefrei und rein weiss. Da dieselbe sehr hygros-
kopisch ist, so verwendet man beim Wägen zweckmässig das von Vogel
angegebene, in einer leichten Messingfassung aufrecht stehende Wägeg-
las (s. Fig. 70). Jede Milchasche reagirt alkalisch; ihre Menge beträgt durch-
schnittlich 0,6—0,8 Proc.

6. Nachweis von Conservierungsmitteln.

Schliesslich soll hier noch der Nachweis der gewöhnlichsten Conservierungsmittel wie Soda, Natron bicarbonicum, Borax und Benzoësäure beschrieben werden.

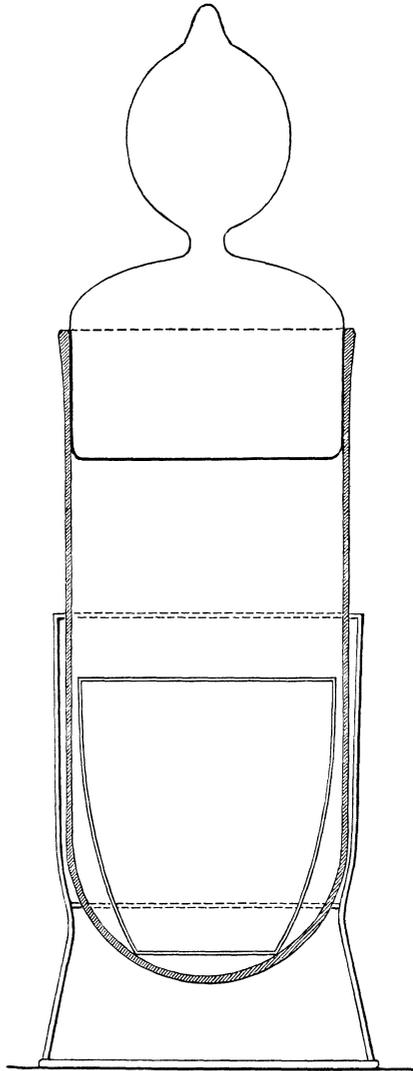
Zur Prüfung auf kohlen-saures resp. doppeltkohlen-saures Natron werden nach E. Schmidt (Vereinbarungen S. 56) 10 ccm Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) gemischt. Reine Milch nimmt dadurch eine bräunlich gelbe Farbe an; enthält sie einen der erwähnten Zusätze, so erscheint sie mehr oder minder rosaroth gefärbt. Ein Zusatz von 0,1 Proc. NaHCO_3 lässt sich durch diese Reaction namentlich dann noch mit grosser Schärfe erkennen, wenn gleichzeitig die nämliche Probe mit normaler Milch zum Vergleich ausgeführt wird.

Eine annähernde quantitative Bestimmung obiger Zusätze kann man nach Soxhlet durch die quantitative Bestimmung der Kohlensäure in der Milch ausführen. Die Asche normaler Kuhmilch enthält 1,5–2,0 Proc. Kohlensäure, kohlen-saures Natron 41,5 Proc., doppeltkohlen-saures Natron 52,3 Proc.

Zum Nachweis der Bor-säure in der Milch werden nach Meissl (Z. anal. Ch. 21, 531) 100 ccm Milch mit Kalkmilch alkalisch gemacht und verascht. Die Asche löst man

in möglichst wenig conc. Salzsäure, filtrirt von der Kohle ab und dampft das Filtrat völlig zur Trockne ein. Hierauf befeuchtet man mit wenig

Fig. 70.



stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinctur (bereitet nach Fresenius, Qual. Analyse 14. Aufl. S. 90) und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der trockne Rückstand deutlich zinnober- bis kirschroth. 0,0005—0,001 g Borsäure in der Asche oder 0,001—0,002 Proc. in der Milch lassen sich auf solche Weise mit grösster Sicherheit nachweisen. Der Rückstand kann noch mit Alkohol und Schwefelsäure zur bekannten Flammenreaction verwendet werden.

Kretzschmar (Pharm. Centralbl. 1889 XXX, 525) weist die Borsäure in der Milch wie folgt nach: 5—6 ccm Milch werden nach starkem Umschütteln der Probe (wegen Absetzens von Calciumborat) in einem Platintiegel auf ca. $\frac{1}{3}$ eingedampft, 5—6 Tropfen rauchender Salzsäure zugesetzt und weiter eingedampft, wobei zugleich die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners wagerecht über die Oeffnung des Tiegels gebracht wird. Bei Gegenwart von Borsäure erscheint nach einiger Zeit die bekannte grüne Färbung der Flamme.

Benzoësäure in der Milch wird nach M. F. Horn (Zeitschr. f. chem. Ind. 1887 II, 329) nach folgender Methode bestimmt.

10—15 g Milch werden mit 10—15 ccm destillirtem Wasser versetzt und unter Erwärmen der Flüssigkeit verdünnte Salz- oder Essigsäure (1:100) tropfenweise bis zur Gerinnung hinzugefügt. Nach dem Aufkochen wird filtrirt, der Niederschlag mit warmem Wasser gut ausgewaschen und das erhaltene klare Filtrat zur Abscheidung des Eiweisses in einer Schale bis fast zur Trockne eingedampft, mit 40—50 proc. Alkohol vermischt, filtrirt und mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen. Die Lösung wird genau mit Ammoniak neutralisirt und durch tropfenweises Zusetzen von Kupfersulfatlösung das benzoësaure Kupfer als lichtblauer Niederschlag gefällt. Letzterer wird auf einem gewogenen Filter mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Es kann auch das Kupfer als Metall bestimmt und auf Benzoësäure berechnet werden. Zum qualitativen Nachweis der Benzoësäure kann man das alkoholische Filtrat mit Aether ausschütteln, die ätherische Lösung verdunsten und den Rückstand sublimiren.

Condensirte Milch.

Die condensirte Milch, gewöhnlich durch Eindampfen von Milch im Vacuum bis zur Honigconsistenz unter Zusatz einer mehr oder weniger grossen Menge Rohrzucker dargestellt, enthält mit Ausnahme des Wassers alle Milchbestandtheile in noch unverändertem Zustande. Dieselbe enthält nach Analysen von Fleischmann im Mittel:

	a) Mit Rohrzuckerzusatz.	b) ohne Zuckerzusatz.
Wasser	26,62 Proc.	48,59 Proc.
Stickstoffsubstanz	12,32 -	17,81 -
Fett	10,98 -	15,67 -
Milchzucker . .	16,29 -	15,40 -
Asche	2,61 -	2,53 -
Rohrzucker . .	31,18 -	
	100,00	100,00

Aus dem Verhältniss der stickstoffhaltigen Stoffe zum Fett, die sich zu demselben wie 10 : 10—11 verhalten, kann man nach Soxhlet schliessen, ob zur Darstellung der condensirten Milch ganze oder abgerahmte Milch verwendet worden ist. Da sich die condensirte Milch wegen ihrer zähen Beschaffenheit direct nicht gut zur Untersuchung eignet, so verdünnt man 20 g derselben mit dem 4 fachen Gewicht Wasser und verwendet von dieser gut gemischten Flüssigkeit je 20 ccm zu den einzelnen Bestimmungen. Man führt dieselben nach den unter Milch angegebenen Methoden aus, wobei zu bemerken ist, dass die Bestimmung des Fettes stets gewichtsanalytisch ausgeführt wird. Erfolgt die Bestimmung der Albuminate nach der Ritthausen'schen Methode (S. 601), so soll man nach Dietzsch den fetthaltigen Kupfercaseinniederschlag nicht mit Alkohol und Aether vom Fette befreien, sondern denselben mit dem Fette wiegen, verbrennen und von der Gesamtmenge der fetthaltigen Albuminate das oben direct bestimmte Fett abziehen. Auf diese Weise soll man Verluste, die durch das Auswaschen mit Alkohol und Aether entstehen, vermeiden. Der Rohrzucker wird gewöhnlich nach Bestimmung aller anderen Bestandtheile aus der Differenz berechnet. Soll er direct bestimmt werden, so kann dies nicht auf gewichtsanalytischem Wege geschehen, sondern nach der maassanalytischen Methode von Soxhlet (s. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Auflage S. 593). 5 g Milch werden in 100 ccm Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und so lange verdünnte Essigsäure tropfenweise hinzugefügt, bis die Flüssigkeit, eben sauer geworden, in Gerinnung eingetreten ist. Man filtrirt nun vom Niederschlage ab, versetzt das Filtrat mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction und erhitzt die Flüssigkeit 1—2 Stunden am Rückflusskühler auf lebhaft kochendem Wasserbade, wodurch der Milchzucker in Lactose, der Rohrzucker in Invertzucker übergeführt wird. Hierauf lässt man erkalten, versetzt mit kohlen-saurem Natron bis zum Verschwinden der sauren Reaction, verdünnt auf 500 ccm und verwendet von dieser Flüssigkeit einen aliquoten Theil zur Titrirung nach Soxhlet. Von dem so ermittelten Gesamtzuckergehalt zieht man den früher erhaltenen Milchzucker (0,0475 g Milchzucker = 0,05 g Lactose) ab und berechnet den Rest auf Rohrzucker. 95 Theile Rohrzucker entsprechen 100 Theilen Invertzucker.

Butter.

Die Butter, eines der wichtigsten aus dem Rahm oder aus der Milch durch mechanische Bewegung dargestellten Kunstproducte, besteht zum grössten Theile (85—90 Proc.) aus Butterfett, der Rest ist Wasser, Casein, Milchzucker und Salze, die zusammen 10—15 Proc. betragen. In neuerer Zeit wird in den grösseren Molkereien die Butter mit der Centrifugmaschine bereitet, wodurch ein Ranzigwerden derselben verhütet wird, da durch das Centrifugiren sämtliche Buttermilch aus der Butter entfernt wird. Die quantitative Bestimmung der angeführten Butterbestandtheile bietet keine Schwierigkeit.

1. Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes.

Die Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes wird in der unter „Milch“ angegebenen Weise ausgeführt; man verwendet ca. 5 g Butter auf 20 g ausgeglühten Seesand oder 3 g extrahirten Holzstoff.

2. Bestimmung des Caseins, des Milchzuckers und der Asche.

12—15 g Butter werden in einem Bechergläschen abgewogen und dasselbe unter häufigem Umschütteln bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Von der so getrockneten Butter bringt man 3—4 g auf ein geräumiges Filter von bekanntem Gewicht, entfernt das Fett vollständig durch Aether, trocknet und wägt den Casein, Milchzucker und Salze enthaltenden Rückstand. Zur Bestimmung der Salze verascht man den Rückstand in einem gewogenen Platintiegel, ermittelt den Gehalt an Asche, zieht denselben von der eben erhaltenen Menge ab und erfährt so den Gehalt an Casein und Milchzucker. Zur Trennung der beiden letzten wird eine gleiche Probe der entwässerten Butter entfettet und der Rückstand mit schwach essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Milchzucker geht in Lösung, während Casein und ein Theil der Salze auf dem Filter zurückbleiben und nach dem Trocknen gewogen werden. Hierauf wird der Rückstand eingäschert, die gewogene Asche in Abzug gebracht und so der Caseingehalt ermittelt. Zieht man denselben von der vorhin erhaltenen Menge Casein und Milchzucker ab, so erhält man aus der Differenz den in der Butter enthaltenen Milchzucker.

Zur Bestimmung des Kochsalzes in der Butter löst man die oben erhaltene Asche in Wasser, füllt sie auf 100 ccm auf und bestimmt in einem Theile derselben das Chlornatrium durch Titriren mit salpetersaurem Silberoxyd.

Im Durchschnitt enthält gute ungesalzene Butter von obigen Bestandtheilen folgende Mengen:

Wasser	11,7 Proc.
Fett	87,0 -
Casein	0,5 -
Milchzucker	0,5 -
Salze	0,3 -

Die Butter wird häufig verfälscht und zwar entweder durch Zusatz von Substanzen, die ihr Gewicht ungebührlich erhöhen oder durch Beimengung geringwerthigerer Fettarten. Zu den ersteren Verfälschungen, deren Nachweis keine Schwierigkeiten bietet, gehört ein allzu hoher Wasser- (Buttermilch-) Zusatz, ferner die Beimischung von stärkemehlhaltigen und anorganischen Substanzen, wie Kartoffelmehl, Kartoffelbrei, Getreidemehl, Salz, Kreide, Gyps, Hefe etc.; zu den letzteren, die viel schwieriger zu erkennen sind, der Zusatz von Schweinefett, Cocosfett, Palmkernfett etc. Die vorstehend angeführten Verfälschungen ergeben sich bei der quantitativen Untersuchung der Butter beinahe von selbst. Ein allzu hoher Wasser- resp. Buttermilchzusatz ergibt sich aus der Wasserbestimmung, während sonstige Verfälschungen wie Stärke und mineralische Substanzen sich theils in dem entfetteten Rückstand, theils in der Asche durch ein allzu hohes Gewicht derselben zu erkennen geben werden. Ist dies der Fall, so prüft man mittelst Jodlösung auf stärkemehlhaltige Zusätze, resp. die Asche auf mineralische Beimengungen. So leicht wie der Nachweis der oben erwähnten Stoffe zu führen ist, so schwierig ist unter Umständen ein Zusatz fremder Fette zu ermitteln. Einigen Aufschluss über die Reinheit einer Butter erhält man durch die Bestimmung des spec. Gewichtes, bei 100° mittelst eines von Königs construirten Aräometers (Z. anal. Ch. 18, 619), sowie des Schmelz- und Erstarrungspunktes des Butterfettes, über welche die Angaben allerdings ungemein schwanken. Das spec. Gewicht des reinen Butterfettes bei 100° beträgt nach Königs 0,866—0,868, das von Mischungen von Butter mit fremden Fetten 0,859 bis 0,865, das der Kunstbutter 0,859, das von Rinder- und Hammelfett 0,860, das von Schweine- und Pferdefett 0,861. Wolkenhaar (Rep. an. Ch. 1885, 236) bestimmt das spec. Gewicht mit der Westphal'schen Wage und erhielt für reines Butterfett ein spec. Gewicht von 0,901—0,904, für Talg 0,893—0,894. Der Schmelzpunkt reinen Butterfettes liegt nach Bensemann zwischen 34—36° C., der des Schweinefettes zwischen 45—46, des Hammeltalgs zwischen 50—51, des Rindertalgs zwischen 45—46, des holländischen Kunstbutterfettes zwischen 21—22° C.

Den Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Fette benutzt Scheffer (Z. anal. Ch. 28, 728) zur Untersuchung von Butterfett. Sein Verfahren beruht darauf, dass eine Mischung von 40 Volumtheilen rectificir-

cirtem Fuselöl und 60 Volumtheilen Aether (0,725 spec. G.) bei 15° C. Butter leicht, mehr Stearin enthaltende Fette dagegen schwer löst. So ist 1 g Butterfett in 3 ccm obiger Mischung, 1 g Rindstalg dagegen erst in 50 ccm derselben bei 26—28° C. klar löslich. Zur Ausführung einer Untersuchung bringt man 1 g (ca. 0,5 g) Fett in ein Reagensglas von 12 ccm Inhalt, fügt 3 ccm des Lösungsmittels aus einer Bürette zu, setzt das gut verkorkte Glas in ein Wasserbad von ca. 18° C., bringt die Temperatur unter öfterem Umschütteln auf 28° C. und hält sie constant. Reine Butter löst sich bei dieser Temperatur klar auf. Ist der Inhalt des Reagensglases bei 28° C. nicht klar geworden, so fügt man von dem Lösungsmittel noch soviel hinzu, bis Alles klar gelöst ist. Je grösser die Menge des hierzu erforderlichen Lösungsmittels, um so grösser ist die Menge der im Butterfett enthaltenen Beimischung.

Einen charakteristischen Unterschied zwischen Natur- und Kunstbutter giebt C. J. van Lookeren-Campagne (Milchztg. 1888 17, 362) an. Auf destillirtes Wasser, das in einem Uhrglase zum Sieden erhitzt worden, lässt man einen Tropfen der geschmolzenen heissen Butter fließen. Ist die Butter rein, so bilden sich plötzlich Hunderte von Tröpfchen, die sich schnell nach der Peripherie des Wassers begeben, während Margarinbutter, Oleomargarin, pflanzliche Oele etc. nur einige grosse Tropfen bilden, die über der ganzen Oberfläche des Wassers vertheilt bleiben. Zum sicheren Gelingen des Versuches muss das Wasser ganz rein und das Butterfett sehr heiss sein.

Zur weiteren Prüfung der Butter kann man sich des Mikroskops bedienen. Ein kleines Stück der frischen Probe, welches aus der Buttermasse entnommen ist, wird auf ein Glas gebracht, mit einem Tropfen Speiseöl vermischt, dann mit einem Deckglase versehen und mikroskopisch untersucht. Reine frische Butter zeigt weder Krystalle noch gefärbte Streifen, was gewöhnlich bei anderen Fetten der Fall ist, die nach dem Schmelzen und Erkalten mit Naturbutter gemischt sind. (Z. angew. Ch. 1888, 211.)

Eine quantitativ genaue Bestimmung der Menge des zugesetzten fremden Fettes zur Butter existirt bis jetzt nicht, da selbst die von Reichert-Meissl angegebene Methode (s. Abschnitt Fett) nur zur annähernden Bestimmung des Fettzusatzes dienen kann. 8—10 Proc. können nach dieser Methode nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ueber die Anwesenheit färbender Substanzen wie Orleans, Curcuma, Safran oder Safran-surrogate (Dinitrokresolcalcium) und Möhrensaft in der Butter erhält man sofort Gewissheit, wenn man ca. 5 g Butterfett mit Alkohol von 60 bis 70 Proc. bei mässiger Wärme unter Umschütteln behandelt, wobei die Farbstoffe in Lösung gehen. Orleans wird in dem conc. Auszuge durch die Blaufärbung nachgewiesen, die auf Zusatz von conc. Schwefelsäure

eintritt, Curcuma wird durch Alkalien gebräunt, Dinitrokresolcalcium wird durch Salzsäure zersetzt und Dinitrokresol abgeschieden. Zur Prüfung auf die Färbung mit Mohrrübensaft wurden nach Moore (*The Analyst* 11, 663) ca. 10 g Butter mit einer gerade genügenden Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, ca. 20 ccm Alkohol hinzugefügt und kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen bilden sich 2 Schichten, von denen die eine aus der mehr oder weniger dunkelgefärbten Lösung des Fettes in Schwefelkohlenstoff, die andere aus völlig farblosem Alkohol besteht. Fügt man nun einen Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu und schüttelt wieder kräftig durch, so nimmt der Alkohol den Farbstoff unter Gelbfärbung auf, während der Schwefelkohlenstoff farblos wird. Bei dem natürlichen Farbstoff der Butter ist dies nicht der Fall. Orleans würde sich der Butter durch verdünnte Kalilauge entziehen lassen, während der Farbstoff der Möhren durch dieselbe nicht gelöst wird. Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff ist zu vermeiden und die Prüfung des ersteren für sich unter denselben Verhältnissen nothwendig.

Seit 1872 kommt unter dem Namen **Kunstbutter** ein nach dem Verfahren des französischen Chemikers Mège-Mouriès aus Rindstalg dargestelltes Fabrikat im Handel vor, dessen Bereitungsweise darin besteht, dass Rindstalg zerkleinert, gereinigt und zur Trennung des festen Stearins vom leichter flüssigen Oleo-Margarin in hydraulischen Pressen einem starken Drucke ausgesetzt wird. Das bei 20—22° schmelzende Oleo-Margarin wird dann mit Milch verbuttert und das Kunstproduct gefärbt und parfümirt. Da dasselbe sich im Geschmack nur wenig von Kuhbutter unterscheidet und ausser seiner grösseren Billigkeit noch den Vorzug hat, weniger leicht ranzig zu werden, so ist natürlich gegen den Verkauf desselben als „Kunstbutter“ nichts einzuwenden. Wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Kuhbutter mag sie jedoch häufig als solche verkauft werden; ein solcher Betrug kann theils nach dem Reichert-Meissl'schen Verfahren, theils aus dem spec. Gewicht bei 100°, das für Kuhbutter 0,867, für Kunstbutter 0,859 beträgt, theils aus dem Schmelz- und Erstarrungspunkt erkannt werden. Kunstbutter schmilzt bei 27—30° und erstarrt bei 16—20°.

Schweineschmalz.

Im Anschluss an die Butter soll das Schweineschmalz kurz behandelt werden, welches besonders in neuester Zeit Gegenstand der weitgehendsten Verfälschungen geworden ist.

Eine häufige Verfälschung desselben besteht im Zusatz von Wasser, der nach der bei Butter (s. S. 606) angegebenen Methode leicht ermittelt werden kann. Reines Fett enthält kein Wasser, dagegen findet man in

verfälschtem Fette oft bis zu 40 Proc. Wasser, zu dessen besserer Bindung etwas Aetznatron und Aetzkalk dem Fette beigemischt wird, ein Zusatz, der leicht an der alkalischen Reaction des Wassers resp. durch oxalsaures Ammon erkannt werden kann.

Die in neuester Zeit gebräuchlichste Verfälschung des Schweineschmalzes besteht im Zusatz von fetten Oelen, besonders von Baumwollsamensöl, dem häufig noch Rindsstearin zugesetzt wird, um die Mischung entsprechend steif zu machen. Zur Prüfung auf einen Zusatz desselben dienen die von Bechi-Hehner, Maumené, Labiche und Hübl angegebenen Methoden, die hier kurz angeführt werden sollen.

Das zu prüfende Fett wird nach Bechi-Hehner mit dem halben Volum einer sehr schwach mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Silbernitrat in Alkohol und Aether versetzt und auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt. Reines Schweinefett bleibt stets völlig unverändert, während Mischungen mit Baumwollsamensöl sich mehr oder weniger schnell schwärzen. Diese Prüfung ist auch für Butter und Margarine anwendbar, indem reine Butter Silberlösung nicht reducirt, während durch das fast stets baumwollöhlhaltige Margarine eine starke Reduction eintritt.

Einen weiteren Nachweis des Baumwollsamensöls bietet die Methode von Maumené. Hierbei ist es wesentlich, dass das zu prüfende Fett frei von Wasser ist; schmilzt es nicht ganz klar, so ist durch Erhitzen über einer sehr kleinen Flamme alles Wasser zu vertreiben. 50 g reines Schweinefett geben mit 10 ccm conc. Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung von 24—27,5° C., Baumwollsamensöl von 70° (nach Ambühl ersteres 12—15°, letzteres 50—52° C.). Ein Schweinefett, welches Silberlösung reducirt, giebt stets eine über 27,5° C. hinausgehende Temperaturerhöhung.

Nach dem Verfahren von Labiche werden 25 g des geschmolzenen klaren Fettes mit 25 ccm einer auf 35° C. erwärmten Lösung von neutralem essigsäurem Blei (50 g Bleiacetat : 100 ccm Wasser) versetzt und nach Zugabe von 5 ccm Ammoniak gut durcheinander gemischt, bis sich eine gleichmässige Emulsion gebildet hat. Mischungen aus Schweinefett und Baumwollsamensöl zeigen schon nach kurzer Zeit eine gelbrothe Färbung, die nach eintägigem Stehen noch intensiver wird.

Wird in irgend einem zweifelhaften Falle ein weiterer Beweis für die Gegenwart von Baumwollsamensöl gefordert, so erweist sich Salkowski's Verfahren (Z. anal. Ch. 1887, 557—583) sehr nützlich. Thierische Fette enthalten stets eine kleine Menge Cholesterin, vegetabilische Phytosterin. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in platten, bei 146° schmelzenden Täfelchen, letzteres in langen, bei 132° schmelzenden Nadeln.

50 g Fett werden mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit Aether gut ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand noch-

mals mit alkoholischem Kali und Aether behandelt und der so erhaltene gereinigte Rückstand auf einem Uhrglase in einigen Tropfen heissen Alkohols gelöst. Wird diese Lösung zur Trockene verdunstet, der Rückstand in Chloroform gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, so giebt das Cholesterin eine schön rothe Chloroformlösung, Phytosterin eine bläuliche. Der Unterschied tritt besonders hervor, wenn man die Lösung einige Tage in gut verkorkten Reagensgläschen stehen lässt.

So leicht wie der qualitative Nachweis des Baumwollsamensöls mit den hier angeführten Proben zu führen ist, so schwierig, ja unmöglich ist unter Umständen der quantitative. Für denselben benutzt Jones (The Analyst 1888 13, 170) die Jodabsorption mittelst Hübl's Reagens (siehe Fette S. 452).

Von dem geschmolzenen Fette werden höchstens 0,5 g in eine mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene, tarirte Flasche eingewogen und zu der nahezu erkalteten Masse 10 ccm reines Chloroform gesetzt. Nach völligem Erkalten fügt man genau 20 ccm Hübl's Reagens hinzu, lässt 3 Stunden stehen und bringt den deutlich braunen Flascheninhalt (ein Zeichen für den nothwendigen Ueberschuss von Jod) in ein geräumiges Becherglas, spült mit Jodkaliumlösung nach und verdünnt auf 150—200 ccm. Das freie Jod wird mit $\frac{1}{10}$ Normal-Hyposulfidlösung und Stärke ermittelt. Das Aequivalent von 20 ccm Hübl's Reagens muss vor jedem Versuche festgestellt werden.

Die Formel ist:

$$\frac{100 (\text{absorb. Jod} - 60)}{45}$$

Reines Schweinefett absorbiert nicht viel über 60, Baumwollsamensöl dagegen 105—110 Jod.

Dieses Verfahren ist jedoch nicht anwendbar, wenn noch ein Zusatz von Rindsstearin vorliegt, der, wie schon angegeben, sehr häufig ist. Denn da die Jodzahl des Schweinefettes 60—62, die des Rindsstearins 71 und die des Baumwollsamensöls 105—110 ist, so liegt auf der Hand, dass bei Mischungen dieser beiden Fette Jodzahlen erhalten werden können, die nicht wesentlich höher als die des reinen Schweinefettes sind.

Den sicheren Nachweis von Rindsstearin im Schweineschmalz erbringt man nach Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889 VIII, 30) durch eine mikroskopische Untersuchung der aus einer Lösung in Aether erhaltenen Krystalle. Entstehen im verschlossenen Reagensgläschen keine Krystalle, so ersetzt man den Stopfen durch einen losen Baumwollpfropfen und lässt den Aether freiwillig verdunsten. Die abgeschiedenen Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Krystalle von Rindsstearin bilden gekrümmte Büschel, die in der Form dem kurzen Schweif eines Pferdes ähneln.

Käse.

Der Käse, das zweite aus der Milch bereitete Kunstproduct, besitzt, zumal in frischem Zustande, im Grossen und Ganzen die Bestandtheile der Butter, allerdings in wesentlich anderem Verhältniss. Die Untersuchung hat sich daher wie bei dieser auf die Ermittlung des Gehalts an Wasser, Fett, stickstoffhaltigen Substanzen, Milchzucker und Asche zu erstrecken.

Zur **Bestimmung der Feuchtigkeit und des Fettes** werden nach Alexander Müller (Z. anal. Ch. 12, 111) 2—5 g Käse in dünne Scheiben zerschnitten und in einem weithalsigen Kölbchen mehrere Tage über Schwefelsäure, am besten im luftverdünnten Raume getrocknet. Der trockene Käse wird mit 30 ccm absolutem Aether übergossen, nochmals zerkleinert und im wohlverschlossenen Kölbchen einige Tage kalt digerirt. Der fetthaltige Aether wird in ein gewogenes Bechergläschen gegossen und das Kölbchen mehrere Male mit Aether nachgespült. Je nach dem Wassergehalt der Käsestückchen wiederholt man das Trocknen über Schwefelsäure oder schreitet sogleich zu einer zweiten resp. dritten Digestion mit Aether. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden nach Verdunsten des Aethers bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die entfetteten Käsestückchen werden nun ebenfalls bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur getrocknet und gewogen und aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Gewicht und der Summe von Fett und Rückstand der Wassergehalt berechnet. Der entfettete trockene Käserückstand dient zur Bestimmung der Asche und der Proteinsubstanz resp. des Milchzuckers. Erstere wird durch vorsichtiges Einäschern in einer gewogenen Platinschale erhalten, letztere durch Verbrennen der fein gepulverten Substanz mit Kupferoxyd oder Natronkalk und Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit 6,25. Der Gehalt an Milchzucker ergibt sich aus der Differenz. Die Käse theilt man je nach ihrer Bereitungsweise aus ganzer, halb abgerahmter oder ganz abgerahmter Milch in Fettkäse, halbfette Käse und magere Käse ein. Die Zusammensetzung ist nach J. König im Mittel folgende:

	Fette Käse	Halbfette Käse	Magere Käse
Wasser	35,75 Proc.	46,82 Proc.	48,02 Proc.
Stickstoffhaltige Substanz . .	27,16 -	27,62 -	32,65 -
Fett	30,43 -	20,54 -	8,41 -
Milchzucker und sonstige Stoffe	2,53 -	1,97 -	6,72 -
Salze	4,13 -	3,05 -	4,20 -
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Als Verfälschungen des Käse sollen stärkemehlhaltige (zerkleinerte und gekochte Kartoffeln) und mineralische Substanzen (Gyps und Kalk, mit denen der Käse abgerieben wird, um ihn trockener zu machen und die Milben abzuhalten) vorkommen; erstere erkennt man mittelst Jodlösung, letztere durch Untersuchung der Asche.

Behandlung des Käse mit Urin, wie sie bei Schweizerkäsen vorgekommen ist, ermittelt man nach Griessmayer durch die Murexidprobe. 100 g krustenreicher Käse werden mit verdünnter Natronlauge zerrieben, filtrirt, erwärmt und in heisse verdünnte Schwefelsäure gegossen. Die sich abscheidende Harnsäure wird mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, der zwiebelrothe Rückstand mit Ammoniak, dann mit Kalilauge befeuchtet. Ersteres ruft eine purpurrothe, letzteres eine violette Färbung hervor. Oder man befeuchtet die Käserinde mit Salpetersäure und wetzt daran eine blanke Messerklinge. Abscheidung von Berlinerblau zeigt einen Zusatz von Urin an.

Mehl.

Die Untersuchung des Mehles, die bei den zahlreichen Verfälschungen desselben sehr wichtig ist, wird sich wohl nur in den wenigsten Fällen auf alle Bestandtheile (Fett, Stärke, Stickstoffsubstanz, Zucker, Gummi, Dextrin, Holzfaser und Asche) erstrecken, sondern nur auf die Bestimmung des Wasser-, Asche- und Klebergehalts, sowie auf den Nachweis des Zusatzes mineralischer Bestandtheile (als Magnesit, Kreide, Gyps, Schwerspath, Alaun, Thon etc.) und schlechteren, geringwerthigeren Mehlsorten.

Die Mehlsorten, die hier in Betracht kommen und besonders zur Ernährung des Menschen dienen, sind Weizen- und Roggenmehl, deren mittlere Zusammensetzung nach J. König folgende ist.

Weizenmehl

	a) feines	b) gröberes
Wasser	14,86 Proc.	12,18 Proc.
Stickstoffsubstanz	8,91 -	11,27 -
Fett	1,11 -	1,22 -
N-freie Extractstoffe	74,18 -	73,65 -
	{ Zucker 2,32 Proc.	{ Zucker 1,88 Proc.
	{ Gummi 6,03 -	{ Gummi 4,16 -
	{ Stärke 65,83 -	{ Stärke 67,61 -
Holzfaser	0,22 -	0,84 -
Asche	0,61 -	0,84 -
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Roggenmehl.							
Wasser	14,24 Proc.						
Stickstoffsubstanz	10,97 -						
Fett	1,95 -						
N- freie Extractstoffe	69,74 -						
	<table style="border: none; margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black;">Zucker</td> <td style="text-align: right;">3,88 Proc.</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black;">Gummi</td> <td style="text-align: right;">7,13 -</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black;">Stärke</td> <td style="text-align: right;">58,73 -</td> </tr> </table>	Zucker	3,88 Proc.	Gummi	7,13 -	Stärke	58,73 -
Zucker	3,88 Proc.						
Gummi	7,13 -						
Stärke	58,73 -						
Holzfaser	1,62 -						
Asche	1,48 -						
100,00 Proc.							

Zur Bestimmung des **Feuchtigkeitsgehalts** werden 10—20 g Mehl im Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust giebt den Wassergehalt an. Gutes Weizenmehl enthält 12 bis 15 Proc. Wasser, Roggenmehl 13—15 Proc.

Der **Klebergehalt im Weizenmehle** wird auf folgende Weise bestimmt: 100 g Mehl werden mit wenig Wasser zu einem steifen Teig angerührt, derselbe in ein Stück feinen Musselin eingeschlagen und nach einstündigem Liegen unter einem laufenden Wasserstrahl so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser ganz klar abläuft. Die zurückbleibende feuchte, elastisch zähe, gelbliche Masse ist der Kleber, der bei 100° C. getrocknet ca. 9—15 Proc. beträgt. Je elastischer und zäher der Kleber ist, desto besser war das Mehl, aus dem er abgeschieden worden. Der aus verdorbenem Weizenmehl abgeschiedene Kleber hat eine dunklere, fast braune Farbe und häufig einen unangenehmen Geruch.

Aus Roggenmehl kann man den Kleber nicht in der Weise auskneten, wie aus dem Weizenmehl; man verfährt hierbei wie folgt: 100 g Mehl werden mit 12,5 Proc. Essigsäure längere Zeit in der Kälte oder bei gelinder Wärme behandelt. Der Kleber wird hierbei gelöst, während das Stärkemehl unverändert zurückbleibt. Von demselben wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat mit Soda neutralisirt, wodurch der Kleber in Flocken abgeschieden wird. Derselbe wird, wie vorhin beschrieben, auf einem feuchten Stück Musselin gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen; seine Menge beträgt durchschnittlich 8,12 Proc. Der Kleber des Roggenmehls ist weniger elastisch und zähe, wie der des Weizenmehls.

Selbstverständlich kann man die stickstoffhaltige Substanz auch direct durch Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer nach der Methode von Dumas ermitteln. Durch Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge der im Mehle enthaltenen Stickstoffsubstanz.

Zur annähernd quantitativen **Bestimmung des Weizenmehls im Roggenmehl** resp. umgekehrt kann man sich des von Danckwort (Z. anal. Ch. 10, 366) angegebenen Verfahrens bedienen.

10 g Mehl werden mit 1 g reiner ausgegorener und völlig ausgewaschener Weizenkleie gemischt, in ein doppeltes seidenes Beutelchen aus Müllertuch No. 12 gebracht und unter fließendem Wasser so lange ausgewaschen, als das Wasser noch Stärkemehlkörnchen absondert. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. 10 g reines Roggenmehl geben nach Abzug des Gewichts der Kleie und des Beutels 0,5—0,8 Proc. Rückstand, reines Weizenmehl ebenso behandelt 7,0—8,0 - -
 Mischungen von 7,5g Roggenmehl u. 2,5g Weizenmehl 1,0—2,0 - -
 Mischungen von 5 g Roggenmehl mit 5 g Weizenmehl 3,0—3,5 - -

Wie man sieht, kann man hieraus annähernd die Menge von Roggenmehl im Weizenmehl resp. umgekehrt berechnen.

Zur Erkennung von sehr geringen Mengen von Weizenmehl im Roggenmehl oder umgekehrt ist von Wittmack folgender sehr empfehlenswerther Vorschlag gemacht worden: 1 g Mehl wird mit 50 ccm Wasser bis auf 62° C. erwärmt und hierauf mikroskopisch untersucht, ob zahlreiche Stärkekörner nicht geplatzt, nicht verkleistert sind. Roggenmehlstärkekörner verkleistern fast sämmtlich bei dieser Temperatur, Weizenstärkekörner nicht. (Vereinbarungen S. 278.)

Zum Nachweis betrügerisch zugesetzter mineralischer Substanzen dient am besten eine quantitative Bestimmung der Asche. Gutes Weizenmehl enthält durchschnittlich 0,7 bis höchstens 1,5 Proc. Asche, gutes Roggenmehl 1—2 Proc. Die Veraschung des Mehles geschieht wie folgt:

10 g des bei 100° C. getrockneten Mehles werden in einem gewogenen flachen Porzellanschälchen bei ganz kleiner Flamme verkohlt und nach vollkommener Verkohlung bei ganz allmählich gesteigerter Hitze weiss gebrannt. Der Rückstand wird gewogen und auf feuchtes Mehl umgerechnet.

Um den stets vorhandenen Sand (von den Mühlsteinen), der 0,2 Proc. nicht überschreiten soll, zu bestimmen, löst man die Asche in Salzsäure, filtrirt durch ein gewogenes Filter ab, wäscht den Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit heissem Wasser aus, dann mit einer heissen verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und Natronlauge, wäscht wiederum mit Wasser aus, trocknet und wägt. Sollte der Rückstand noch Kohlepartikelchen enthalten, so wird er eingeäschert, die Asche gewogen und aus der Differenz der Sand berechnet.

Uebersteigt die Quantität der Asche die oben angeführten Zahlen bedeutend, so ist damit die Verfälschung mit mineralischen Substanzen nachgewiesen.

Eine häufig vorkommende Verfälschung des Mehles besteht im Zusatz von Alaun. Eine solche wird nach Herz (Repert. analyt. Chem. 1886, 359) in folgender Weise nachgewiesen. Das zu untersuchende Mehl wird in einem Reagensglase mit etwas Wasser und Alkohol durchfeuchtet, einige Tropfen Campechetinctur (5 g Blauholz : 100 ccm 96procentigem Alkohol) hin-

zugefügt, hierauf gut umgeschüttelt und mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, nach welchem Zusatz ein weiteres Schütteln zu vermeiden ist. Bei einem Alaungehalte von 0,05—0,1 Proc. nimmt die überstehende Salzlösung eine deutlich blaue, tagelang anhaltende Färbung an, während bei einer solchen von 0,01 Proc. die Flüssigkeit sich violettroth färbt. Die Färbung wird mit ebenso behandelten reinen Mehlsproben, denen 0,01, 0,05 und 0,1 Proc. Alaun zugesetzt ist, verglichen.

Zur **schnellen Prüfung auf mineralische Beimengungen** kann man sich auch der sogenannten Chloroformprobe bedienen. 3—5 g des getrockneten, in einem Spitzglase befindlichen Mehles schüttelt man mit der 10fachen Menge Chloroform tüchtig durch, setzt zu der milchigen Flüssigkeit 30—40 Tropfen Wasser und schüttelt dann nochmals durch. Das Mehl steigt nun als specifisch leichter ganz allmählich in die Höhe und sammelt sich an der Oberfläche, während mineralische Beimengungen sich zu Boden senken. Da Theile derselben gewöhnlich mit dem Mehl in die Höhe gerissen werden, so muss man zu ihrer völligen Abscheidung die Mehlschicht öfters umrühren. Hat sich alles abgeschieden, so vermischt man die letztere mit 10—15 Tropfen Salzsäure, wodurch sie in eine gelatinöse Masse übergeführt wird, die mit Leichtigkeit abgehoben werden kann. Das Chloroform wird dann verdunstet und der Rückstand event. weiter untersucht.

Weit schwieriger als mineralische Beimengungen lassen sich betrügerisch zugesetzte geringwerthigere Mehlsorten nachweisen. Als Verfälschung für Weizenmehl dient wohl am häufigsten Kartoffelmehl und Kartoffelstärke. Reisstärke dürfte als zu theuer wohl kaum angewandt werden und Roggenmehl würde sich durch die dunklere Farbe zu erkennen geben.

Während beim Weizenmehl, wie wir gesehen, nur wenige Mehle als Verfälschungsmittel dienen können, ohne sich schon durch die Färbung zu verrathen, ist dies beim **Roggenmehl** nicht der Fall; dasselbe kann mit allen billigen Mehlen ohne irgend welche wahrnehmbare Veränderung der Farbe versetzt werden. Wohl aber giebt sich ein Zusatz von Hülsenfruchtmehlen deutlich bei der Darstellung des Klebers zu erkennen, der, in reinem Zustande grauweiss, bei Gegenwart obiger Mehle eine graurothe bis grünlich graue Färbung besitzt und den Geruch der frischen Hülsenfrüchte entwickelt.

Wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung eines Mehles kann ausser der Wasser- und Aschebestimmung noch diejenige des Stickstoffs, Fetts, der Rohfaser und Kohlenhydrate liefern, die nach den üblichen Methoden (s. unter „Futterstoffe“) bestimmt werden.

Das sicherste Mittel zur Erkennung einer Verfälschung mit anderen Mehlsorten bietet die mikroskopische Untersuchung der im Mehl enthal-

tenen Stärkekörner. Es ist jedoch bei derselben dringend geboten, stets vergleichende Untersuchungen mit reinen Mehlproben auszuführen.

Neben den absichtlichen Verunreinigungen wären endlich noch die zu erwähnen, welche durch den Samen mancher im Getreide wachsender Unkräuter in das Mehl gelangen und deren Gegenwart gesundheitsschädlich wirken kann, wozu besonders die Samenkörner des Taumellolchs (*Lolium temulentum*), der Kornrade (*Agrostemma Githago*), des Ackerwachtelweizen (*Melampyrum arvense*) und des Ackerklappertopfs (*Rhinanthus hirsutus*) gehören. Dieselben ertheilen dem Mehle, sowie dem daraus gebackenen Brote eine violette oder bläuliche Farbe und einen unangenehmen widerlichen, theils süsslichen, theils bitteren Geschmack. Zum Nachweis derselben zieht man nach E. Vogl (*Z. anal. Ch.* 20, 579) das Mehl mit einer Mischung von verdünntem 70 proc. Alkohol mit 5 Proc. Salzsäure aus. 2 g Mehl werden mit 100 ccm dieser Mischung in einem Proberöhrchen geschüttelt und die Färbung beobachtet, welche nach einigem Stehen bei 40 bis 50° C. das sich zu Boden setzende Mehl, vorzüglich aber die darüberstehende Flüssigkeit annimmt. Reines Weizen- und Roggenmehl bleiben bei dieser Behandlung völlig weiss und die Flüssigkeit bleibt farblos; nur bei gröberen Mehlsorten nimmt letztere einen Stich in's Gelbliche an. Reines Gersten- und Hafermehl geben eine blassgelbe Flüssigkeit; Erbsen- und Maismehl eine gelbe; Kornrademehl färbt dieselbe orange gelb (zur Trockne verdampft, hinterlässt dasselbe ein gelbliches Pulver von scharfem brennenden Geschmack). Das Mehl des Taumellolchs färbt den alkoholischen Auszug grünlich gelb und hinterlässt beim Eindampfen einen grünlichen Rückstand von widerlich zusammenziehendem Geschmack. *Melampyrum arvense* und *Rhinanthus hirsutus* ertheilen der alkoholischen Lösung eine grüne Färbung, Wicken- und Bohnenmehl färben dieselbe purpurroth, Mutterkorn blutroth.

Alle diese hier angeführten Reactionen, deren Zweckmässigkeit zur Orientirung nicht in Abrede gestellt werden kann, können jedoch nicht ohne Weiteres als massgebend angesehen werden, da sie eine absolute Sicherheit nicht gewähren.

Sehr schädlich kann endlich die Gegenwart grösserer Mengen von Mutterkorn (*Secale cornutum*) im Mehle wirken. Dieser eigenthümliche Pilz, der sich besonders häufig im Roggen vorfindet, bewirkt die sogenannte Kribbelkrankheit (*Ergotismus*). Zum Nachweis desselben dient folgende von E. Hoffmann (*Z. anal. Ch.* 18, 23) angegebene Methode: 10 g Mehl werden mit 15 g Aether und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde stehen gelassen, abfiltrirt und so lange mit Aether nachgewaschen, bis das Filtrat 10 g beträgt. Dasselbe wird mit 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron geschüttelt, das den Farbstoff des Mutter-

korns aufnimmt und sich in der Ruhe nach kurzer Zeit am Boden des Gefässes schön violett gefärbt abscheidet. Bei der Untersuchung von Brot wendet man 20 g grob zerriebenes Brot, 40 g Aether und 20 Tropfen Schwefelsäure an, lässt 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, filtrirt und setzt 0,5 ccm Natriumbicarbonatlösung hinzu.

Zur Prüfung der **Backfähigkeit eines Mehles**, sowie zur Erkennung von ausgewachsenem Getreide hergestellter Mehlsorten haben Halenke u. Möslinger (Ind. Bl. 1884 21, 416) folgendes Verfahren ausgearbeitet. Sie gehen dabei von der Ansicht aus, dass nicht das Verhalten des Klebers, sondern das der übrigen Bestandtheile, besonders der Stärke abnorme Erscheinungen beim Backen hervorrufen.

50 g Mehl werden mit 25 g Wasser zu einem Teig angemacht und unter einer Glasglocke sich selbst überlassen. Schlecht backendes Mehl zeigt schon nach kurzer Zeit, oft schon nach einer halben Stunde, einen Glanz auf der Oberfläche; der Teig giebt beim Drucke mit dem Finger leicht nach und beginnt auseinander zu fliessen. Nach Verlauf von 12 Stunden ist der Teig ganz auseinander geflossen. Gut backendes Mehl giebt einen zähen, elastischen, trockenen und unverändert bleibenden Teig.

Ebenso ist die **Kleisterbildung** bei gut und schlecht backendem Mehle eine verschiedene:

Rührt man 10 g Mehl mit 50 ccm Wasser an und erwärmt allmählich bis auf 60° C., so erhält man bei gutem Mehle einen steifen, sich längere Zeit haltenden Kleister, während bei schlecht backendem Mehl sehr bald eine Verflüssigung des Kleisters eintritt, der dann die Consistenz eines dünnen Syrups annimmt.

Zur Prüfung, ob das Mehl aus ausgewachsenem Getreide hergestellt ist oder nicht, werden 2 g Mehl mit 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz des letzteren in einer Reibschale zerrieben und in einen $\frac{1}{4}$ Literkolben gespült, 1 $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf 60—70° C. erwärmt und schliesslich aufgekocht. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf und filtrirt. Gutes Mehl giebt trübe, schwer filtrirbare, viele Stücke enthaltende Flüssigkeiten, schlechtes liefert dagegen klare, gut durchgehende Filtrate. Als Maltose berechnet fanden die Verfasser folgende Zuckermengen in den Filtraten:

	Roggenmehl	Weizenmehl
Gutes Mehl	10—20 Proc.	10—15 Proc.
Schlechtes Mehl	40—50 -	30—50 -

Brot und Conditoreiwaaren.

Die Untersuchung des Brotes, des wichtigsten durch den Backprocess aus dem Mehle bereiteten Nahrungsmittels, weicht, da es alle im Mehle vorkommenden Bestandtheile enthält, wenig von der unter „Mehl“ an-

gegebenen Art und Weise ab. Eine vollständige Analyse des Brotes wird wohl ebenso selten wie die des Mehles gefordert werden, sondern die Untersuchung wird sich in den meisten Fällen auf die Bestimmung des Wassers, der Asche und des Kleiegehaltes, sowie auf den Nachweis mineralischer oder organischer giftiger Stoffe wie Mutterkorn etc. erstrecken.

Den Wassergehalt, der durchschnittlich 30—40 Proc. beträgt, bestimmt man durch Austrocknen von 50 g Brot im Trockenschrank bei langsam auf 100—110° steigender Temperatur bis zum constanten Gewicht. Um eine richtige Durchschnittsprobe zumal im Verhältniss von Krume und Rinde zu erhalten, schneidet man eine grosse Scheibe aus der Mitte des Brotes heraus, theilt dieselbe durch einen Längs- und Querschnitt in 4 Theile und benutzt ein Viertel hiervon zur Wasserbestimmung. Zur Ermittlung des Aschegehaltes werden mindestens 100 g Brot getrocknet, bei gelinder Flamme verkohlt, die Kohle fein zerrieben, auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen. Der Rückstand wird bei gesteigerter Hitze weiss gebrannt, die wässrige Lösung hinzugefügt, wiederum eingedampft, schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Weizenbrot enthält 0,8—1,5 Proc., im Mittel 1,20 Proc., Roggenbrot 0,8—3,0 Proc., im Mittel 1,5 Proc. Asche, wozu noch das bei Bereitung des Brotes hinzugefügte Kochsalz kommt, das gewöhnlich 0,5—1 Proc. beträgt. Uebersteigt der Aschengehalt die hier angegebenen Zahlen irgendwie bedeutend, so liegt ein Zusatz von mineralischen Substanzen vor, der leicht durch eine qualitative Analyse der Asche zu ermitteln ist.

Zur Erkennung des Alauns im Brote, welcher Zusatz in Deutschland verboten ist, bedient man sich nach Schumacher-Kopp (Chem. Z. 1889, 433) eines frisch bereiteten wässrigen Auszuges von Limaholz oder einer 1 procentigen alkoholischen Alizarinlösung. Alaunfreie Brote werden durch diese Lösungen gelb bis gelbbraun gefärbt, während alauhaltige fast sofort eine schön rothe Farbe annehmen. Auch kupferhaltige Brote werden durch obige Farbstoffe geröthet, jedoch in nicht so empfindlicher Weise. Zusätze von Kupfersulfat bewirken schon in einer Menge von 0,025 Proc. ein sehr charakteristisches Verhalten der Brotkrume, die dadurch ganz klebrig erscheint. Ein Zusatz von Kupfer kann durch sehr verdünnte Ferrocyanalkaliumlösung nachgewiesen werden.

Sicherer geht man, wenn das fein geriebene Brot zur Zerstörung der organischen Substanz mit Chlorsäure und nachherigem Zusatz von Salzsäure (s. Gerichtl. chem. Untersuchungen) behandelt wird; in der sauren Flüssigkeit wird dann das Kupfer nach den gewöhnlichen analytischen Methoden nachgewiesen.

Zur Bestimmung der Kleie nach dem Verfahren von Wetzell und van Hees (Arch. Pharm. 77, 284) werden 100 g Brot mit Wasser eingeweicht,

längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und die dickliche Masse durch ein Haarsieb gegossen. Der auf dem Siebe bleibende Rückstand wird in die Schale zurückgebracht und wiederum mit Wasser ausgekocht, eine Operation, die so lange wiederholt wird, bis die Flüssigkeit klar abläuft. Der Rückstand wird bei 100—110° C. getrocknet und gewogen. 100 Theile trockene Hülsen entsprechen 200 Theilen Weizen- und 269 Theilen Roggenkleie.

Fremde Mehlsorten im Brot lassen sich weder chemisch noch mikroskopisch mit Sicherheit nachweisen, ebensowenig fremde Samen, die dem Brote häufig eine violettbläuliche bis schwarzblaue Farbe und einen unangenehmen Geruch ertheilen. Den Nachweis des Mutterkorns siehe unter „Mehl“.

Die **Conditoreiwaaren**, meistens aus feinem Weizenmehl und Zucker dargestellt, werden auch ab und zu zur Vermehrung ihres Gewichts mit Kreide, Gyps, Schwerspath etc. versetzt, ein Zusatz, der leicht durch Einäschern einer Probe und Untersuchung der Asche erkannt werden kann. Für gewöhnlich jedoch bilden nur die Farben, mit denen die Conditoreiwaaren zur Erzielung eines gefälligen Aussehens bemalt werden, den Gegenstand der chemischen Untersuchung, da nicht selten giftige Metallfarben, vor allem aber Anilinfarben dazu verwendet werden. Zur Prüfung auf erstere wird, wenn möglich, der Farbstoff abgeschabt; ist jedoch die Substanz durchweg gefärbt, so behandelt man dieselbe mit Salzsäure und chloresurem Kali auf dem Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht. Hierauf wird durch stärkeres Erhitzen das Chlor verjagt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wenn nöthig filtrirt und das Filtrat wie gewöhnlich auf Metalle untersucht. Liegt Zuckerwerk vor, so kann man häufig durch Behandeln mit kaltem resp. heissem Wasser den Farbstoff ungelöst abscheiden, während der Zucker in Lösung geht. Ersterer wird dann in verdünnter Salpetersäure gelöst und näher untersucht. Schwieriger als der Nachweis der giftigen Metallfarben ist der des Arsens in den Anilinfarben. Man ermittelt dasselbe nach Elsner wie folgt: 0,1—0,3 g des Farbstoffs wird mit der 25—30 fachen Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen, ein Körnchen schwefligsaures Natron hinzugesetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Der Rückstand wird in wenig Salzsäure gelöst, in ein Kölbchen gebracht, etwas Paraffin zur Verhütung des Stossens hinzugesetzt, das Kölbchen mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre versehen, dessen einer Schenkel, ohne einzutauchen, in eine mit starkem Schwefelwasserstoffwasser gefüllte Vorlage mündet und nun abdestillirt. War Arsen vorhanden, so destillirt dasselbe als Chlorarsen über und bewirkt in der Vorlage einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, der mit dem Marsh'schen Apparat nochmals untersucht werden kann.

Von den feineren Mehlwaaren werden besonders häufig die **Nudeln** künstlich gelb gefärbt, um das Fehlen des Eigelbs zu verdecken, wozu besonders Binitrokresol und Pikrinsäure verwendet werden. Dieselben werden nach Fleck (Repert. anal. Chem. 6, 650) wie folgt nachgewiesen: Die zu untersuchende Probe wird mit Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung in einer kleinen Porzellanschale bis fast zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit einigen Grammen 10 procentiger Salzsäure übergossen. Pikrinsäure entfärbt sich sofort, Binitrokresol nach einigen Minuten. Legt man in die Flüssigkeit ein Stückchen reines Zink und lässt ohne zu erwärmen stehen, so tritt in dem Maasse, als Salzsäure gebunden wird, bei Pikrinsäure eine schön blaue, bei Binitrokresol eine hellblutrothe Färbung ein. Die Reaction tritt nach 1—2 stündiger ruhiger Einwirkung des Zinks sicher ein und bietet ein treffliches Unterscheidungsmittel beider Farbstoffe.

Nach F. Coreil (Z. anal. Ch. 1880, 370) sollen zur Färbung von Backwaaren besonders Dinitronaphtolgelb (Martiusgelb) und dinitronaphtolsulfonsaures Kali (Gelb No. 5) verwendet werden, seltener Safran, Curcuma, Orleans und Pikrinsäure. Zum Nachweis des Farbstoffes zieht man mit Alkohol aus, färbt mit einem Theil der Lösung etwas Wolle, dampft den Rest ein und bringt zu diesem etwas conc. Schwefelsäure. Tritt ein Farbenwechsel ein, so hat man es 1) mit Safran zu thun, wenn die Färbung blau ist und rasch vorübergeht, 2) mit Orleans, wenn die Färbung indigblau und dauernd ist. Entsteht kein Farbenwechsel, so ist a) Curcuma leicht an der Färbung des Rückstandes mit Alkali und Borsäure zu erkennen, b) Pikrinsäure an der Pikraminsäurereaction, c) Martiusgelb, der Rückstand löst sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser, in welcher Lösung Kali keinen, Salzsäure einen weisslichen Niederschlag erzeugt, d) Gelb No. 5. Die wässrige Lösung des Niederschlags giebt mit Salzsäure keinen, mit conc. Schwefelsäure einen braungelben Niederschlag, während Zinkpulver die Lösung entfärbt.

Zucker, Fruchtsäfte, Honig.

Auch der gemahlene Streuzucker ist häufig der Verfälschung theils mit anorganischen Substanzen, wie Kreide, Gyps, Schwerspath etc., theils auch organischen, wie Mehl, Stärke oder Traubenzucker unterworfen. Dieselben geben sich entweder durch Bestimmung der Asche oder durch Behandeln mit Wasser, von dem sie nicht oder wie der Traubenzucker schwerer gelöst werden, zu erkennen. Letzterer kann ausserdem durch seinen hohen Gehalt an Kalk und Schwefelsäure, sowie sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung erkannt werden. Die Asche reiner Zucker-

sorten beträgt gewöhnlich 0,1—0,3 Proc., die geringeren Zuckers 0,5 bis 1,0 Proc.

Weit häufiger als der Zucker unterliegen die mit Zucker eingekochten Fruchtsäfte einer Verfälschung, ja es kommen vielfach Fabrikate im Handel vor, die von Fruchtsaft keine Spur enthalten, sondern ein Gemisch von Zuckerlösung und Fruchtäthern bilden und mit den passenden Anilinfarben gefärbt sind.

Der am häufigsten im Handel vorkommende Fruchtsaft ist der Himbeersyrup, gewöhnlich aus 1 Th. Saft und 2 Th. Rohrzucker bestehend, für den H. Hager folgende Prüfungsmethode zur Unterscheidung von künstlich dargestelltem angegeben hat.

Echter Syrup.

Künstlich gefärbter Syrup.

Mit dem gleichen Volum 25 proc. Salpetersäure gemischt.
Bleibt roth.

Wird gelb.

Mit dem gleichen Volum 10 proc. Kalilauge gemischt.
Wird violett mit einem Stich in's Grünliche oder Blaugrüne oder schmutzig rothgrün.

Wird zuweilen anfangs rosa, dann gelblich und im Verlaufe mehrerer Minuten fast oder ganz farblos.

Mit dem gleichen Volum Sodalösung gemischt.
Er wird lilafarben oder lilafarben-grünlich oder ganz grün.

Die Farbe bleibt unverändert oder wird zuweilen etwas blässer.

Mit dem gleichen Volum Bleiessig versetzt und aufgeköcht.
Es entsteht eine trübe, bläulich-grüne oder grau-grünliche, nach dem Aufkochen meist olivengrüne Mischung.

Der rothe Farbenton wird nicht wesentlich verändert.

Eine weitere Prüfung des Himbeersaftes führt man nach Beltink (Pharm. Rundsch. 1889, 114) wie folgt aus: Lässt man 4 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 4) unter Zufügen eines Stückchens Zink auf 2 ccm Syrup einige Stunden in der Ruhe einwirken, so wird das Gemisch entfärbt. Schüttelt man es dann mit Luft, so tritt bei echtem Syrup die violette Farbe wieder auf, während gefälschter farblos bleibt. Reducirt man mittelst Natriumhyposulfit, so wird auf Zusatz von Salpetersäure die ursprüngliche Farbe des echten Syrups wieder hergestellt, während verfälschte Waare farblos bleibt.

Mit Stärkezucker dargestellter Fruchtsaft kann, wie oben angegeben, erkannt werden.

In nicht geringerem Maasse wie die Fruchtsäfte ist auch der Honig den Verfälschungen unterworfen. Die gebräuchlichste Verfälschung besteht in einem Zusatze von Stärkezuckersyrup, es kommt aber auch Honig in den Handel, der keinen Tropfen Honig enthält.

Für den qualitativen **Nachweis von Stärkezucker oder Rohrzucker im Honig** hat H. Hager (Pharm. Centr. 1883, 327) nachstehende

Methoden aufgestellt: Giebt man in einen Reagircylinder 1—2 ccm einer etwa 25 proc. klar filtrirten Honiglösung und überschichtet dieselbe dann vorsichtig mit etwa 0,5 ccm absolutem Alkohol, so bleibt bei reinem Honig die Alkoholschicht klar, oder die Contactschicht desselben zeigt höchstens einen kaum merklichen trüben Schimmer, welcher in der Ruhe verschwindet. Enthält dagegen der Honig Stärkezucker oder Maisstärke-syrup, so ist die Contactschicht milchig weisstrübe und bewahrt dies in der Ruhe viele Stunden hindurch. Zum Nachweis von Rohr-zucker gießt man in einen 1 cm weiten Reagircylinder 1,5—2 ccm reine concentrirte Schwefelsäure und überschichtet dieselbe mit etwa 0,5 ccm der 25 procentigen Honiglösung. Reine Honiglösung färbt sich an der Contactschicht anfangs nicht, dann während einer Stunde gelb oder hellbräunlich. Enthält sie aber Rohrzucker, so färbt sich die Contactschicht braun, dann schwärzlich und bildet nach einer Stunde eine fast schwarze Schicht.

Ausserdem giebt sich auch Stärkezuckersyrup durch erhöhten Aschen-gehalt, sowie durch vermehrte Kalk- und Schwefelsäurereaction in der wässrigen Auflösung zu erkennen.

Von Klinger (Z. anal. Ch. 24, 627) und vor Allem von E. Sieben (Z. anal. Ch. 24, 139) sind Verfahren ausgearbeitet, die zum genauen Nachweis eines Zusatzes von Stärkezuckersyrup dienen. Nach Klinger werden 20 g Honig in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit 80 ccm 90 proc. Weingeist versetzt, das Gemisch auf dem Wasserbade bis ca. 70° C. erwärmt und die noch heisse Flüssigkeit mit 80 ccm absolutem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung zu 50 ccm aufgefüllt und im Polarisationsapparate geprüft. Reiner Honig liefert eine optisch völlig inactive Lösung; war Stärkesyrup zugesetzt, so dreht dieselbe mehr oder weniger nach rechts (bei mit 6,6 Proc. Stärkesyrup versetztem Honig + 0,5° Wild).

1° Wild = 4,604° Soleil

1° Soleil = 0,2172° Wild

1° Wild = 2,8901° Ventzke-Soleil

1° Ventzke-Soleil = 0,3460° Wild.

Nach Sieben kann Honig auf 3 verschiedenen Wegen behufs Feststellung eines Gehalts an Stärkesyrup geprüft werden.

1. 25 g Honig werden in Wasser gelöst, mit 12 g stärkefreier Presshefe versetzt; das Gesamtvolum der Mischung betrage ca. 200 ccm. Nach 48 stündigem Vergähren bei mittlerer Zimmertemperatur wird nach Zusatz von Thonerdehydrat zu 250 ccm aufgefüllt, 200 ccm des klaren Filtrats auf 50 ccm eingedampft und im 200 mm-Rohre polarisirt. Beträgt die Rechtsdrehung mehr als 1° Wild, so ist der Zusatz von Stärkezuckersyrup erwiesen.

Ein Gemisch von Honig mit Stärkesyrup polarisirte

	mit 5 proc. Stärkezuckersyrup	+ 1,2° Wild
- 10	-	+ 3,0° -
- 20	-	+ 7,2° -
- 40	-	+ 18,4° -
- 50	-	+ 22,2° -

2. Von der unter 1 beschriebenen zum Polarisiren dienenden Flüssigkeit werden 25 ccm mit 25 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt, zu 100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Traubenzucker nach Allihn bestimmt. Der so gefundene Zuckergehalt mit 40 multiplicirt, ergibt die auf den Gährückstand von 100 g Honig entfallende Menge Traubenzucker; beträgt dieselbe mehr als 1 Proc., so ist der Honig mit Stärkezuckersyrup versetzt gewesen.

Gemische von Honig mit Stärkezuckersyrup geben:

Stärkezuckersyrup- gehalt des Honigs	Traubenzucker, aus ge- wogenem Cu berechnet	100 g Honig enthalten Traubenzucker
5 Proc.	0,0368 g	1,472 g
10 -	0,0810 -	3,290 -
20 -	0,1598 -	6,392 -
40 -	0,2216 -	8,854 -

3. 14 g Honig werden in ca. 450 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure zur Ueberführung des allenfalls vorhandenen Rohrzuckers in Invertzucker im Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt, neutralisirt, zu 500 ccm aufgefüllt, so dass eine etwa 2 proc. Invertzuckerlösung erhalten wird und 100 ccm Fehling'scher Lösung mit dieser Zuckerlösung titrirt (von der Lösung reinen Honigs werden 23—26 ccm verbraucht). Nach dem hier erhaltenen Resultat werden 100 ccm Fehling'scher Lösung mit 0,5 ccm Honiglösung weniger gekocht, als zur Reduction allen Kupfers erforderlich wäre. Man filtrirt durch ein Asbestfilterrohr, wäscht mit einigen Cubikcentimetern heissen Wassers nach, neutralisirt das Filtrat mit concentrirter Salzsäure (deutlicher Umschlag in der Farbe der Flüssigkeit), fügt noch $\frac{1}{10}$ Volumen conc. Salzsäure hinzu, erhitzt 1 Stunde in kochendem Wasserbade, neutralisirt mit conc. Natronlauge, deren Neutralisationswerth gegenüber der conc. Salzsäure bekannt ist, bis auf einen geringen Säureüberschuss und füllt zu 200 ccm auf. Die erkaltete Lösung scheidet bei kräftigem Schütteln Salze aus (hauptsächlich Weinstein). 150 ccm der filtrirten Lösung werden mit 120 ccm Fehling'scher Lösung und 20 ccm Wasser erhitzt und aus dem gewogenen Kupfer der Traubenzucker nach Allihn berechnet. Bei Untersuchung reinen Honigs finden sich höchstens 0,002 g (in der Regel gar kein) Kupfer im Asbestrohr. Bei einem Gehalt des Honigs an Stärkesyrup von der Beschaffenheit des von

Sieben verwendeten, welcher 38,5—39 Proc. Traubenzucker nach der vorgeschriebenen Behandlung lieferte, wird Kupfer gewogen und zwar wenn reiner Honig (75 Proc. Gesamtinvertzucker) versetzt ist, mit

	mg Kupfer
5 Proc. Stärkezuckersyrup	20
10 - - -	40
20 - - -	90
30 - - -	140
40 - - -	195
50 - - -	250
60 - - -	330
70 - - -	410
80 - - -	500

Nach dieser Methode kann der geringste Zusatz von Stärkezuckersyrup im Honig mit grösster Sicherheit erkannt werden und ist dieselbe am ehesten geeignet, einen zuverlässigen Anhaltspunkt für eine Schätzung des stattgehabten Zusatzes zu bieten, da die Stärkezuckersyrupe des Handels, wenn man von der äusseren Beschaffenheit absieht, von sehr gleicher Zusammensetzung sind.

Zusätze wie Mehl und Stärke bleiben beim Behandeln des Honigs mit 80 proc. Alkohol ungelöst zurück und geben mit Jodlösung Blaufärbung. Ist Dextrin zugegen, so wird dasselbe ebenfalls beim Behandeln mit Alkohol ausgeschieden; in warmem Wasser gelöst, giebt es mit Jodtinctur weinrothe bis violette Färbung.

Ein Zusatz von Zuckermelasse erhöht den Aschengehalt des Honigs, namentlich den Chlorgehalt desselben; reiner Honig giebt nur 0,2 bis 0,3 Proc. Asche, welche nur wenig Schwefelsäure und Spuren von Chloriden, aber deutlichen Phosphorsäuregehalt hat. Die Asche künstlichen Honigs giebt keine Phosphorsäurereaction. Reiner Honig reagirt schwach sauer.

Von W. Lenz (Chem. Z. 1884, 613—16) sind sehr beachtenswerthe Vorschläge über die Untersuchung des Honigs gemacht worden. Das von ihm angewandte Verfahren ist folgendes:

30 g von dem gut durchmischten Honig werden genau abgewogen, in 60 g Wasser aufgelöst und wenn nöthig filtrirt. In der so erhaltenen Lösung bestimmt man mit Hilfe des Pyknometers oder der Mohr'schen Wage das spec. Gewicht bei 17° C. Beträgt dasselbe weniger als 1,1111, so ist der Honig eines Zusatzes von Wasser dringend verdächtig.

Zur Bestimmung der **Trockensubstanz**, die ca. 75—84 Proc. beträgt, werden 5 ccm der obigen Lösung in einem gewogenen Platinschälchen verdunstet und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Durch

Verbrennen des so erhaltenen Rückstandes erhält man den Gehalt an Asche, der im Mittel 0,26 Proc. beträgt.

Zur Bestimmung des **optischen Drehvermögens** werden 50 ccm der Honiglösung mit 3 ccm Bleiessig und 2 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt, filtrirt und das Filtrat im 220 mm langen Rohre des grossen Wild'schen Polaristrobometers bei Natriumlicht polarisirt. Beträgt die Linksdrehung $6^{\circ} 30'$ oder darüber und das specifische Gewicht mindestens 1,1111, so ist der Honig nicht zu beanstanden. Beträgt die Linksdrehung jedoch weniger als $6^{\circ} 30'$ oder geht sogar in Rechtsdrehung über, so ist der Honig auf Rohrzucker oder Stärkezuckersyrup nach dem oben angeführten Verfahren zu untersuchen.

Die Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion kann höchstens zur Entdeckung eines Gehaltes an Rohrzucker benutzt werden. Zu diesem Zwecke werden 2 genau abgewogene Cubikcentimeter obiger Honiglösung mit 3 Tropfen officineller Salzsäure (spec. Gew. 1,11) und 50 ccm Wasser 30 Minuten lang im kochenden Wasserbade erhitzt, alsdann neutralisirt, auf 100 ccm aufgefüllt und in dieser Lösung der Zucker mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt.

Zum Schluss sollen hier noch Analysen reiner Honigsorten von Ernst Sieben angeführt werden.

	Mittel	Max.	Min.
Durch Titriren mit Fehling'scher } Traubenzucker	34,71 Proc.	44,71 Proc.	22,23 Proc.
und Sachse'scher Lösung } Lävulose	39,24	46,89	32,15
Nach dem Titriren mit Fehling'scher Lösung			
berechneter Invertzucker	70,30	79,57	67,95
Rohrzucker	1,08	8,22	0,00
Gesamtzucker (Traubenzucker, Lävulose, Rohrzucker)	75,02	81,74	68,91
Trockensubstanz	80,03	83,72	75,05
Nichtzucker	5,02	8,82	1,29

Fleisch und Fleischwaaren.

Die Untersuchung des Fleisches wird den Chemiker fast nie beschäftigen, da die chemische Untersuchung über die Reinheit eines Fleisches keinen Aufschluss zu geben im Stande ist. Die Entscheidung dieser Frage bleibt den Thierärzten und Physiologen überlassen. Ebenso wenig wird derselbe mit der mikroskopischen Prüfung auf Trichinen zu thun haben, da für diesen Zweck vom Staate besondere Fleischbeschauer angestellt und vereidigt sind.

Die Erkennung von Finnen in zerhacktem Fleisch oder Wurst, die bisher ziemliche Schwierigkeiten verursachte, lässt sich nach Schmidt-

Mühlheim (Z. anal. Ch. 1889, 369) leicht wie folgt ausführen: Eine hinreichend grosse Menge des Untersuchungsobjekts wird mit dem 6 bis 8fachen Raumtheile künstlichem Magensaft einige Stunden bei 40° C. digerirt. Das Fleisch wird hierdurch verdaut, das Fett an der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelt, während die Köpfe und Hakenkränze der Finnen unversehrt zu Boden fallen, wo sie sich als etwa reiskorn-grosse weisse Körper ansammeln. Dieselben zeigen eine stark ausgeprägte Quersfurchung, die bei etwa 20facher Vergrösserung unter dem Mikroskop weiter untersucht werden kann.

Zuweilen wird auch das Fleisch mit Fuchsin oder Cochenille gefärbt; ersteres wird durch Behandlung mit 80 proc. Alkohol, letztere durch verdünntes Ammoniak ausgezogen.

Das Fleisch reagirt in frischem Zustande sauer, während verdorbenes, in der beginnenden Fäulniss befindliches, alkalische Reaction zeigt.

Weit eher werden präparirte Fleischwaaren, vor Allem Würste, dem Chemiker zur Untersuchung vorliegen, da dieselben häufig mit Getreide- oder Stärkemehl versetzt oder mit Fuchsin gefärbt werden. Ein Zusatz von Mehl lässt sich qualitativ leicht durch Betupfen mit Jodlösung nachweisen, wobei man allerdings zu berücksichtigen hat, dass durch die Gewürze ebenfalls Spuren von Stärkemehl in die Wurst gelangen. Zur quantitativen Bestimmung desselben werden nach Amthor (Z. anal. Ch. 22, 278) 10 g der gut zerkleinerten Wurst mit Aether entfettet, längere Zeit mit Wasser gekocht, zu der auf 70° C. erkalteten Flüssigkeit etwas Diastase hinzugesetzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur digerirt. Man kocht jetzt einmal auf, filtrirt, wäscht den Filtrückstand gut aus, dampft das Filtrat auf 95 ccm ein, setzt 5 ccm Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht hinzu und erhitzt in einer Druckflasche im Kochsalzbade 3 Stunden lang.

In dieser Flüssigkeit, die alle Stärke als Traubenzucker enthält, wird der Zuckergehalt mit Fehling'scher Lösung bestimmt und hieraus die Menge der vorhandenen Stärke durch Multiplication mit 0,9 ermittelt.

Fuchsin, welches nicht selten zum Färben von Cervelatwurst benutzt wird, entzieht man der zerkleinerten Wurst durch Behandeln mit Alkohol; ungefärbte giebt keinen Farbstoff an denselben ab. Die rothe, von Fuchsin herrührende Färbung des Alkohols verschwindet auf Zusatz von einigen Tropfen Essig- oder Salzsäure. Sollten Fleischconserven wie Erbswurst etc. zur Feststellung ihres Nährwerthes auf ihren Gehalt an Feuchtigkeit, Fett, stickstofffreie und stickstoffhaltige Substanzen und Asche untersucht werden, so geschieht dies nach den früher schon häufig erwähnten Methoden.

Die Bestimmung der Stickstoffsubstanz führt man zweckmässig nach der Methode von Dumas aus.

Kaffee.

Die Untersuchung des Kaffees auf Verfälschungen, die in neuerer Zeit immer grössere Dimensionen angenommen haben, erstreckt sich besonders auf die gebrannten Kaffeebohnen, sowie auf den gebrannten und gemahlten Kaffee, während die rohen Kaffeebohnen nur selten Gegenstand der Verfälschung durch künstlich nachgemachte und gefärbte gewesen sind. Dieselben, aus Thon oder Brotmasse und einer formbaren Substanz dargestellt, lassen sich leicht durch Behandlung mit Wasser von den natürlichen unterscheiden, indem echte Bohnen aufquellen, nachgemachte dagegen schmierig und bröcklich werden oder zerfallen. Mehr Aufmerksamkeit hat man bei rohen Kaffeebohnen auf eine etwaige Färbung zur Erzielung eines schönen Aussehens zu wenden; die am häufigsten angewandten Farben sind Berlinerblau, Indigo, Curcuma, Chromblei, Kupfer-, Eisen- vitriol, Grünspan, Azofarbstoffe (Naphtolorange).

Eine einfache, rasch auszuführende Probe, um im Allgemeinen eine Färbung der Kaffeebohnen zu erkennen, besteht nach L. Padé (Chem. C.B.L. 1887, 702) darin, dass man einige Bohnen in einem feuchten weissen Leinen zwischen den Fingern reibt. War die Farbe echt, so ist das Tuch höchstens mit einigen Häutchen bedeckt, die sich vom Epispem der Bohnen losgelöst haben; gefärbte Bohnen theilen dagegen ihre Farbe mehr oder weniger dem Tuche mit.

Zum Nachweis des Berlinerblau werden die gestossenen Bohnen mit kohlsaurem Kali digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, die je nach der Menge des angewandten Färbemittels eine blaugrüne Färbung oder einen blauen Niederschlag erzeugt. Indigo lässt sich durch Schütteln der gestossenen Bohnen mit Chloroform nachweisen, das denselben unter Blaufärbung aufnimmt. Curcuma kann durch Behandeln der Bohnen mit Natronlauge erkannt werden, die durch dieselbe braun gefärbt werden. Chromgelb löst sich in Kalilauge oder verdünnter Salpetersäure, aus welcher Lösung das Blei durch verdünnte Schwefelsäure als weisses Pulver abgeschieden wird, während Schwefelwasserstoff daraus schwarzes Schwefelblei fällt. Grünspan und Kupfervitriol lassen sich in dem wässerigen Auszuge durch gelbes Blutlaugensalz, das einen röthbraunen Niederschlag hervorruft, nachweisen, Eisen vitriol durch den blauen Niederschlag, den Ferricyankalium erzeugt. Zum Nachweis der Azofarbstoffe macerirt man die Bohnen einige Augenblicke mit starkem Weingeist, verdampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die Farbe löst sich leicht und färbt das Wasser orange gelb. Havarirte (durch Seewasser beschädigte) Kaffeebohnen geben in der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber.

Weit häufiger als die Verfälschung der rohen ist die der gebrannten Kaffeebohnen, die sich besonders nach zwei Richtungen erstreckt: einmal auf Beschwerungsmittel wie Wasser und Zucker, das andere Mal auf Zusatz von künstlich hergestellten Kaffeebohnen.

Um das Gewicht der gebrannten Kaffeebohnen zu vermehren, werden dieselben in noch heissem Zustande mit Wasserdampf behandelt, wodurch die Bohnen mit ca. 20 Proc. Wasser beschwert werden können (gebrannter Kaffee enthält höchstens 2—3 Proc. Wasser). Um das rasche Austrocknen so beschwerter Bohnen zu verhindern, werden dieselben mit Glycerin, Vaseline, Palmöl etc. behandelt. Ein Nachweis dieser Verfälschung wird durch 6 stündiges Trocknen des Kaffees im Trockenschrank bei 110° C. erbracht. Zusatz von Fett erkennt man leicht, wenn die Bohnen sehr rasch mit Aether gewaschen werden, wobei das Fett im Verdampfungsrückstand bleibt.

Glycerin weist man nach, indem man den Kaffee durch Alkohol auszieht und nach dem Abdestilliren desselben zum Rückstand Baryt setzt, der das Fett verseift und das Harz zurückhält. Die erhaltene Seife wird unter Zusatz von etwas Sand auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand mit Aether-Alkohol ausgezogen. Die zweite Beschwerung der Kaffeebohnen geschieht in der Art, dass man denselben während des Brennens einen Zusatz von Zucker oder Syrup giebt, wodurch die Bohnen mit gebranntem Zucker überzogen werden. Ein solcher Zusatz verhindert einerseits zum Theil die Verflüchtigung des Wassers und der brenzlichen Stoffe, wodurch eine Verschlechterung des Productes herbeigeführt wird, andererseits wird durch den Zuckerzusatz das Gewicht um 8—10 Proc. vermehrt.

Die Untersuchung auf diesen Zusatz geschieht nach Stutzer und Reitmair (Z. angew. Ch. 1888, S. 701) in folgender Weise: 20 g Kaffeebohnen werden in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser übergossen, genau 5 Minuten im Schüttelapparat tüchtig geschüttelt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und sofort filtrirt. Im Filtrate bestimmt man sowohl die Trockensubstanz (durch Verdampfen von 50 ccm in einer Platinschale auf dem Wasserbade und zweistündiges Trocknen bei 95—99° C.), als auch die Asche. Reine Kaffeesorten enthalten 0,44—0,72 Proc. organische Extractivstoffe, gezuckerte 1,8—8,2 Proc. Reine Kaffeebohnen geben beim Schütteln mit Wasser keinen Farbstoff an dasselbe ab, während gezuckerte Bohnen dasselbe mehr oder weniger stark färben.

Die Herstellung der künstlichen Kaffeebohnen, mit denen echter Kaffee häufig verfälscht wird, wird jetzt in grossem Maassstabe ausgeführt. Dieselben, die sich in Form und Farbe kaum von gebrannten echten Kaffeebohnen unterscheiden lassen, werden meistens aus einem Teige geringen Weizenmehls (zuweilen unter Zusatz von gemahlener schwarzen Pfeffer-

schalen) oder aus Lupinenmehl mit einem Zusatze von Caffein hergestellt. Diese Kunstkaffeebohnen zerfallen in Wasser, sinken in Aether unter und werden durch oxydirende Mischungen von Königswasser, Salzsäure und Kaliumchlorat viel weniger rasch entfärbt wie echter Kaffee. Sind schon die Verfälschungen der Kaffeebohnen ziemlich zahlreich und zum Theil mit grossem Raffinement ausgeführt, so ist dies in noch höherem Grade der Fall mit dem gebrannten, gemahlten Kaffee, dessen Verfälschungen auch weit schwieriger, als die der Bohnen nachzuweisen sind. Derselbe wird hauptsächlich mit ausgezogenem Kaffeepulver und sogenannten Kaffe-surrogaten, deren Zahl Legion ist, sowie in seltenen Fällen mit den verschiedenartigsten mineralischen Substanzen versetzt.

Zur Vorprüfung auf etwaige Verfälschungen dient das Verhalten des Kaffeepulvers gegen Wasser. Denn während reines Kaffeepulver sich nur ganz allmählich befeuchtet und erst nach längerem Stehen zu Boden sinkt, fallen Cichorien und alle anderen Surrogate, falls sie nicht künstlich gefettet sind, schnell herab und ertheilen dem Wasser eine braune Färbung; reiner Kaffee färbt letzteres nur weingelb. Surrogate aus gerösteten Mehlsorten lassen sich durch Ausziehen des Kaffeepulvers mit heissem Wasser und Behandeln des Extracts mit Jodwasser, das demselben eine blaue Färbung ertheilt, erkennen. Ein vorzügliches Mittel ist natürlich die mikroskopische Prüfung, die jedoch nur unter der Hand eines damit Geübten zu sicheren Resultaten führt. Hat die Vorprüfung das Vorhandensein einer etwaigen Verfälschung wahrscheinlich gemacht, so schreitet man zur chemischen Untersuchung, für die C. Krauch (Ber. 11, 277) ein sehr zweckmässiges Verfahren zur annähernd quantitativen Bestimmung eines etwaigen Zusatzes von Cichorie und Getreide angegeben hat, das in der Ermittlung der in Wasser löslichen Substanzen, des fertig gebildeten Zuckers und der durch Schwefelsäure in Zucker überführbaren Stoffe besteht.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen werden 30 g fein gemahlenes Kaffeepulver mit 500 ccm Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, durch ein gewogenes Filter abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat 1000 ccm beträgt. Man ermittelt den Extractgehalt entweder direct durch Eindampfen einer aliquoten Menge in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade oder indirect durch Trocknen des auf dem Filter zurückgebliebenen Rückstandes bis zum constanten Gewicht bei 100° und Berechnung des Extracts aus der Differenz. Zur Bestimmung des fertig gebildeten Zuckers werden 100 ccm des oben erhaltenen Extracts auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 90proc. Alkohol ausgezogen, wieder verdampft, in Wasser gelöst, wenn nöthig mit Thierkohle entfärbt und in dieser Lösung der Zucker nach Allihn oder Soxhlet bestimmt.

Die durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker überführbaren Substanzen werden folgendermaassen bestimmt: 3 g Kaffeepulver werden mit 200 ccm $2\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure 6—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit kohlen saurem Blei neutralisirt, mit Thierkohle entfärbt, auf 500 ccm gebracht und in einem abgemessenen Theile derselben der Zucker mit Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt.

Kaffee enthält 20—30 Proc. in Wasser lösliche Stoffe, Cichorie 60 bis 70 Proc., Roggen 30—33 Proc., Feigenkaffee 60—75 Proc., Getreidekaffee über 30 Proc.; an fertig gebildetem Zucker enthält der Kaffee und das Getreide keinen oder nur sehr geringe Mengen (0,2—0,5 Proc.), Cichorie dagegen 22—24 Proc., Feigenkaffee 30—40 Proc. Die in Zucker überführbaren Stoffe betragen für Kaffee höchstens 25 Proc., für Cichorie 22—23 Proc., für Getreide 75—76 Proc.

Unter Zugrundslegung obiger Zahlen kann man daher annähernd den Zusatz von Getreide und Cichorie in einem Kaffeegemisch berechnen.

Ein ferneres Mittel zur annähernd quantitativen Bestimmung der Surrogate in gebranntem gemahlener Kaffee bietet die Ermittlung des Fett- und Aschegehalts, die nach den schon häufig beschriebenen Verfahren bestimmt werden, sowie besonders des Caffeins, von dem die Surrogate natürlicherweise keine Spur enthalten. Kaffee enthält ca. 12—16 Proc. Fett, die Surrogate 1—3 Proc.; der Aschegehalt für Kaffee beträgt 3—4 Proc., für Cichorie 3—5 Proc., für Getreide 1,5—3 Proc., für Rüben 1 Proc., für Feigenkaffee 3,5—5 Proc., für *Cassia occidentalis* 10—11 Proc., für ausgezogenen Kaffee 1,5—2 Proc. Auch der Chlorgehalt der Asche, der bei echtem Kaffee 0,03 Proc., bei Surrogaten bedeutend mehr beträgt (Cichorie 0,28 Proc.), sowie die Bestimmung der Kieselsäure, die in allen Surrogaten enthalten ist, während echter Kaffee keine enthält, kann unter Umständen zum Nachweis eines Zusatzes dienen.

Zur quantitativen Bestimmung des Caffeins, von dem reiner Kaffee ca. 1 Proc. enthält, wendet man folgendes Verfahren an: 20 g fein gemahlener Kaffee werden mit 4 g gebrannter Magnesia und etwas Wasser zu einem steifen Brei angerührt, 24 Stunden stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die grünliche Masse wird gepulvert und am Rückflusskühler mit je 2—300 g Chloroform dreimal je eine halbe Stunde ausgekocht. Von den vereinigten Chloroformauszügen destillirt man dasselbe ab, setzt zu dem Rückstand, der Fett, Wachs und Caffein enthält, Wasser und 10—15 g Glaspulver oder Sand und erhitzt unter häufigem Umschwenken zum Sieden. Die wässrige Lösung wird nach dem Absitzen filtrirt, der Rückstand noch dreimal mit Wasser ausgekocht, die vereinigten wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade in einer gewogenen Schale verdunstet, wobei man das Caffein weiss und krystallinisch erhält, bei 100° getrocknet und gewogen.

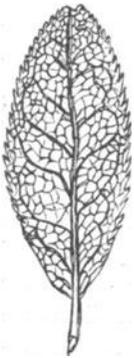
Zur Prüfung gekochten Kaffees auf Cichorien bedient man sich des schwefelsauren Eisenoxyds. Der braune Farbstoff des Kaffees wird durch dasselbe blattgrün gefärbt und zum Theil in blaugrünen Flocken niedergeschlagen, während der Farbstoff der Cichorienwurzel nicht gefällt wird. Bei einem aus Cichorie und Kaffee hergestellten Aufguss behält die Flüssigkeit über dem Niederschlage je nach dem Cichorienzusatz eine bräunlichgelbe bis braune Farbe.

Thee.

Den im Handel vorkommenden Thee unterscheidet man nach seiner Farbe in schwarzen und grünen Thee; ersterer wird durch Rösten der Theeblätter über freiem Feuer, letzterer durch Trocknen an der Luft und Rösten der getrockneten Blätter unter Anwendung von Wasserdampf erhalten. Der schwarze Thee wird bei uns am meisten geschätzt; er enthält mehr Thein, aber weniger ätherisches Oel als der grüne, da letzteres sich durch den Röstprocess zum grössten Theil verflüchtigt. (Schwarzer Thee enthält im Mittel 0,6 Proc., grüner 0,9—1,0 Proc. ätherisches Oel.)

Die gebräuchlichsten Verfälschungen des Thees bestehen in dem Vermischen besserer Sorten mit geringwerthigeren Theesorten, schon ausgezogenen, wieder getrockneten Theeblättern, Theeabfällen (Theestaub), ferner in dem bisher wohl selten nachgewiesenen Zusatz von gerbstoffhaltigen Blättern verschiedener Art und im Färben sowohl des grünen wie des schwarzen Thees. Ersterer wird mit Berlinerblau oder Indigo, Curcuma und Gyps, letzterer mit Campecheholzabkochung und Kalk oder Graphit gefärbt.

Fig. 71.



Die Verfälschung des Thees mit anderen Blättern lässt sich leicht durch die Prüfung der Theeblätter nachweisen, da der Bau des echten Theeblattes von so charakteristischer Form (s. nebenstehende Abbildung) ist, dass es nach dem Aufquellen in heissem Wasser nicht leicht mit anderen Blättern verwechselt werden kann.

Ein Zusatz von schon ausgezogenen und wieder getrockneten Theeblättern oder von Theeabfällen (Theestaub) lässt sich nur durch chemische Untersuchung des Thees feststellen, vorzüglich durch die Bestimmung des Extractes, der Feuchtigkeit, der Asche, des Theins, der Gerbsäure und etwa noch des Fettes und der löslichen Aschenbestandtheile, besonders des Kali.

Die Menge des Extractes ist in den einzelnen Theesorten sehr verschieden, ja es finden sich über dieselbe in den verschiedenen Handbüchern die widerstreitendsten Angaben. Während nach Pélilot grüner Thee mehr

Extract liefert als schwarzer, giebt Elsner gerade das Gegentheil an. Ersterer giebt als Durchschnittszahl für grünen Thee 42,9 Proc., für schwarzen 39,6 Proc. an; letzterer 35 resp. 40 Proc. Nahezu dasselbe Resultat wie Péligot erhielten G. M. Eder und G. W. Hater bei ihren Untersuchungen über Thee, denen ich mich nach meinen eigenen Erfahrungen nur vollständig anschliessen kann. Ersterer fand im Mittel für grünen Thee 41,3 Proc., für schwarzen Thee 38,7 Proc.; letzterer 41,5 Proc. resp. 26,4 bis 36,8 Proc. Extract. Im Durchschnitt kann man wohl die Extractmenge eines guten Thees auf mindestens 33—35 Proc. annehmen und unter Zugrundelegung dieser Zahl den Grad einer etwaigen Verfälschung berechnen.

Man bestimmt den Extract entweder aus dem Gewichtsverlust, welchen bei 100^o getrocknete Blätter nach der Extraction und abermaligem Trocknen bei 100^o zeigen oder in der unter Kaffee angegebenen Art und Weise.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 10 g Theeblätter bei 100^o bis zum constanten Gewicht getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Wassergehalt (ca. 6—10 Proc.) berechnet.

Die Menge der Asche ermittelt man durch Verkohlen von 6 g bei 100^o getrocknetem Thee, Ausziehen des kohlehaltigen Rückstandes mit heissem Wasser, Verbrennen der Kohle, Zufügen der wässerigen Lösung, Eindampfen und Wägen des Ganzen. Die Menge der Asche beträgt für gewöhnlich 5—6, selten 7 Proc., wovon die grössere Hälfte im Wasser löslich sein muss. Ist der Thee mit Theestaub verfälscht worden, so steigt der Aschengehalt auf 11, ja bis auf 45 Proc.

Zur Bestimmung des Theïns werden 10 g bei 100^o getrockneter Thee durch wiederholte Behandlung mit siedendem Wasser vollkommen extrahirt und der erhaltene Auszug nach erfolgter Concentration bis auf die Hälfte mit basischem Bleiacetat unter Vermeidung eines grossen Ueberschusses gefällt. Nach Filtration vom mit heissem Wasser gut ausgewaschenen Bleiniederschlage fällt man das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit unter Zusatz von gebrannter Magnesia und grobkörnigem Marmor oder Sand zur Trockne. Der zerriebene Trockenrückstand wird im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform extrahirt, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand bei 100^o getrocknet und als Theïn gewogen. Ist derselbe noch stark gefärbt, so wird er aus heissem Wasser umkrystallisirt (Vereinbarungen S. 262). Der Gehalt an Theïn beträgt für guten Thee 1,5 bis 2,8 Proc.

Lösch (Pharm. Z. Russl. 1887, 177) modificirt dies Verfahren in der Weise, dass er den durch zweimaliges Auskochen und nachheriges Waschen der Theeblätter erhaltenen Auszug gleich mit gebrannter

Magnesia ($1\frac{1}{2}$ faches Gewicht des angewandten Thees) zur Trockne verdampft und mit Chloroform heiss auszieht. Das so erhaltene Thein ist vollkommen farblos.

St. Paul und Coronley (Chem. Z. 1888, Rep. 8) befeuchten 5 g feinstgepulverten Thee mit heissem Wasser, vermengen ihn innig mit 1 g Aetzkalk und trocknen auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit starkem Alkohol extrahirt, filtrirt, der Alkohol verjagt und die verbleibende Lösung zur Entfernung des Kalkes mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Alsdann wird filtrirt und sechsmal mit je 30—40 ccm Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die gesammte Chloroformmenge wird behufs Entfärbung mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann in ein tarirtes Kölbchen gebracht, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand getrocknet und gewogen. Verfasser haben in indischem und Ceylonthee 3,22—4,06 Proc. Thein (also viel mehr als bisher angenommen) gefunden.

Die Bestimmung der Gerbsäure im Thee, über deren Werth oder Unwerth die Meinungen noch sehr getheilt sind, wird nach der von Eder (Z. anal. Ch. 19, 106) angegebenen Methode ausgeführt: 2 g Thee werden 3 mal mit je 100 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang ausgekocht. Die filtrirten Auszüge werden vereinigt, zum Lösen des gerbsauren Theins zum Sieden erhitzt und mit 20—30 ccm Kupferacetat (1:25) gefällt. Der entstandene braune Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, in einem Porzellantiegel eingäschert, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, wieder geglüht und gewogen. Aus dem gefundenen Kupferoxyd berechnet man dann die Gerbsäure; 1 g Kupferoxyd entspricht 1,3061 g Tannin. Die Menge desselben schwankt zwischen 10—15 Proc.; grüner Thee enthält mehr Gerbsäure als schwarzer. Das Fett nebst Chlorophyll und Harz wird durch Extraction mit Aether in der schon oft beschriebenen Weise bestimmt. Der Gehalt hiervon im Thee schwankt zwischen 1,2—6,0 Proc.

Nach Eder (Z. anal. Ch. 19, 372) wird ausgezogener Thee öfters wieder aufgefärbt und adstringirend gemacht durch Zusatz von Catechu oder Campecheholz. Derartige Zusätze verrathen sich meist schon durch die eigenthümlich fremdartige Färbung des Aufgusses. Zum Nachweis derselben wird 1 g Thee mit 100 ccm Wasser ausgekocht, das Decoct mit überschüssigem Bleizucker gekocht und das klare, wasserhelle Filtrat mit etwas Silbernitratlösung versetzt. Bei Gegenwart von Catechu entsteht ein starker, gelbbrauner flockiger Niederschlag; reiner Thee giebt nur eine geringe, grauschwarze Trübung von metallischem Silber.

Campechefarbstoff lässt sich beim Einweichen des Thees in kaltem Wasser erkennen, welches dadurch schwärzlich und auf Zusatz von etwas

Schwefelsäure hellgrün wird. Gelbes chromsaures Kali färbt das Theedecoct bei Anwesenheit von Campecheholz schwärzlichblau, während es auf reinen Thee ohne Wirkung ist.

Eisensalze, welche als Färbemittel zugesetzt sein könnten, werden bei einer Eisenbestimmung in der Asche sofort erkannt; die reine Theeasche enthält nur 0,03—0,12 Proc. Eisenoxyd.

Cacao und Chocolate.

Der Cacao, aus den gerösteten Cacaobohnen durch Zerreiben der inneren Theile derselben und nachheriges Zusammenschmelzen dargestellt, zeichnet sich nicht nur durch seinen angenehmen Geschmack, sondern auch durch seinen hohen Gehalt an Nährstoffen aus, so dass er entschieden zu den kräftigsten Nahrungsmitteln zu rechnen ist. Seine Zusammensetzung ist im Mittel folgende:

Fett	49,00	Proc.	
Stärke	13,31	-	durch Schwefelsäure in Zucker überführbare, auf Stärke berechnete Stoffe.
Stickstoffhaltige } Substanz	14,76	-	
Stickstofffreie } Substanz	12,35	-	
Holzfaser	3,68	-	
Asche	3,65	-	
Wasser	3,25	-	
	<hr/>		
	100,00	Proc.	

Die Cacaoschalen enthalten im Mittel:

Fett	6,38	Proc.	
Stickstoffhaltige } Substanz	14,29	-	darin 0,76 Theobromin.
Stickstofffreie } Substanz	43,79	-	
Holzfaser	14,69	-	
Asche	7,12	-	
Wasser	7,83	-	
Sand	5,90	-	
	<hr/>		
	100,00	Proc.	

Die chemische Untersuchung des Cacao wird sich in der Regel auf die Bestimmung des Fettes, der Asche, der Holzfaser, des Theobromins erstrecken, da sich hieraus in den meisten Fällen ein Schluss auf die Güte des Untersuchungsobjects wird ziehen lassen.

Zur **Bestimmung des Fettes** werden 5 g Substanz entweder für sich oder mit dem doppelten Gewichte Sand gemengt, in einem Tollens'schen

oder Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Aether oder Petroleumäther entfettet, der Aether abdestillirt, der Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Reiner Cacao enthält 46—54 Proc. Fett, entölter 25—30 Proc. Das so erhaltene Fett wird auf seinen Schmelzpunkt untersucht; reines Cacaofett schmilzt bei 28—32° C. (nach Filsinger 32,1—33,6°).

Den Aschengehalt bestimmt man durch vorsichtiges Verbrennen von 2—3 g Substanz in einer gewogenen Platinschale und Wägen des Rückstandes. Reiner Cacao enthält durchschnittlich 3—4, selten bis 5 Proc. Asche. Zusatz mineralischer Substanzen oder gepulverter Cacaoschalen, die bis 12 Proc. Asche besitzen, giebt sich durch vermehrten Aschengehalt zu erkennen. Die Asche unverfälschten Cacaos besteht zum grossen Theil aus phosphorsauren Alkalien und enthält nur Spuren von Kieselsäure, während die Asche der Cacaoschalen 5—6 Proc. enthält.

Die Bestimmung des Theobromins, des stickstoffhaltigen Alkaloids der Cacaobohnen, wird nur in seltenen Fällen auszuführen sein. Soll dies aber geschehen, so wendet man die von Wolfram (Z. anal. Ch. 18, 346) angegebene Methode, auf die hier nur verwiesen werden kann, an.

Zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanz, sowie der Holzfaser wird die mit Aether entfettete Substanz verwendet. Erstere wird durch Verbrennen derselben mit Natronkalk und Multiplication des gefundenen Stickstoffs (nach Abzug des Theobrominstickstoffs; Theobromin $C_7H_8N_4O_2$) mit 6,25 ermittelt; letztere wird nach der von Henneberg und Stohmann angegebenen, von Holdeffleiss verbesserten Methode (s. Futtermittel S. 575) bestimmt. Ein Zusatz von Cacaoschalen, die 14—15 Proc. Rohfaser besitzen, würde sich bei dieser letzteren Bestimmung durch Erhöhung des Gehalts an Rohfaser zu erkennen geben. Reiner Cacao enthält nur 3 bis 4 Proc. Rohfaser. Die Bestimmung der Stärke geschieht nach Ueberführen derselben in Zucker durch Kochen mit Schwefelsäure und Entfärben der Lösung mittelst Thierkohle und Bestimmung des Zuckers nach Allihn in der früher angegebenen Weise.

Die **stickstofffreien Substanzen** werden gewöhnlich nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile aus der Differenz ermittelt.

Zuweilen wird der Cacao fast vollständig entfettet und das entzogene Fett durch geringwerthigere Fette, wie Rinds- und Hammeltalg, oder Schweinefett, Sesam- und Erdnussöl, sowie auch Cocosbutter ersetzt. Erstere Zusätze erhöhen den Schmelzpunkt des Fettes, letztere drücken ihn hinab. Ein solcher Betrug lässt sich daher durch eine Schmelzpunktbestimmung des Fettes nachweisen; Cacaofett schmilzt bei 28—32° (32,1 bis 33,6°), Rindstalg bei 45—46° (49—49,4°), Hammeltalg bei 50—51°, Schweinefett bei 45—46°, Cocosbutter bei 26,2—26,4° C. Der im Handel vorkommende Cacao wird in den meisten Fällen zum Theil entfettet und

als entölter Cacao verkauft. Ein solcher besitzt noch ca. 25—30 Proc. Fett und enthält natürlich andere Bestandtheile in grösserer Menge als der nicht entölte.

Ein sehr hoher Aschengehalt findet sich bei dem sogenannten holländischen Cacao, der durch Einquellen der Bohnen mit kohlen saurem Kali oder Natron unter Magnesiazusatz, Trocknen und Pulverisiren derselben hergestellt wird. Die Aschenmenge desselben beträgt ca. 7—8,5 Proc., eine Vermehrung der Aschenbestandtheile um das Doppelte, die entschieden zu verwerfen ist.

Weitere **Verfälschungen des Cacao** geschehen mit **Mehl und Stärke**. Dieselben erhöhen den Stärke- und erniedrigen den Aschengehalt, geben beim Auflösen des Cacaos in Wasser eine dickliche, schleimige Flüssigkeit und können im Filtrat durch Jodlösung nachgewiesen werden. Ein sicheres Mittel zur Erkennung zugesetzter Mehlsorten bietet auch die mikroskopische Prüfung, da die Stärkemehlkörnchen des Cacao viel kleiner als die der übrigen Mehlsorten sind und einer 3—400-fachen Vergrößerung bedürfen. Die Prüfung ist in einer entfetteten und darauf durch kaltes Wasser von der Hauptmasse des Zuckers befreiten Durchschnittsprobe vorzunehmen. Durch das Einquellen der Bohnen in kupfernen Gefässen gelangt zuweilen Kupfer in den Cacao, wesshalb eine Prüfung hierauf geboten erscheint.

Weit häufiger wie der Cacao wird die **Chocolade** verfälscht. Dieselbe sollte in reinem Zustande nur aus gleichen Theilen Zucker und Cacao bestehen, müsste demnach ca. 25 Proc. Fett enthalten und 2—2,5 Proc. Asche beim Verbrennen hinterlassen. Meistentheils enthält jedoch die im Handel vorkommende gute **Chocolade** nur $\frac{1}{3}$ Cacao und $\frac{2}{3}$ Zucker und demnach nur 15—16 Proc. Fett und 1,6—1,8 Proc. Asche. Weit schlechter sind natürlich die ordinären **Chocoladen**, die gewöhnlich nur $\frac{1}{10}$ Cacao, häufig aber keine Spur davon enthalten, sondern aus braunem Zucker, Stärke, Mehl, Dextrin, Rinder- oder Hammeltalg, Gewürzstaub, zerkleinerten Cacaoschalen, Ziegelmehl, Ocker, Bolus etc. bestehen. Die schlechte **Chocolade** enthält auch häufig an Stelle reinen Rohrzuckers fast nur Stärkezucker, der sich in der Asche durch erhöhten Kalk- und Schwefelsäuregehalt zu erkennen giebt. Eine **Chocolade**, die über 2,5 bis 3 Proc. Asche enthält, ist der Verfälschung dringend verdächtig.

Einen **Mehlgehalt in der Chocolade** kann man auch auf einfache Weise, wie folgt, nachweisen: 1 Thl. **Chocolade** wird auf 10 Thl. Wasser zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten, wobei sich ein röthlich-brauner Absatz bildet, filtrirt. Unverfälschte **Chocolade** filtrirt ziemlich schnell, das Filtrat erscheint klar und hellroth gefärbt und besitzt einen angenehm süssen Geschmack nach Cacao, während der auf dem Filter

bleibende braune Rückstand nach dem Trocknen ein leichtes röthlich-braunes, nicht zusammenbackendes Pulver darstellt.

Verfälschte Chocolate filtrirt nur sehr langsam, liefert ein trübes, schmutziggelbes Filtrat von widerlich süßem Geschmack; auf dem Filter bleibt zäher Kleister zurück, der nur schwer austrocknet und dann eine zähe, zusammengebackene Masse bildet.

Der Rohrzucker in der Chocolate wird nach Rathgen (Z. anal. Ch. 27, 444) durch Polarisation wie folgt bestimmt: 13,024 g geraspelte Chocolate werden in einer Neusilberschale abgewogen, mit Alkohol angefeuchtet (um die nachherige Benetzung mit Wasser zu erleichtern), mit ca. 30 ccm Wasser übergossen, 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf heiss durch ein kleines Faltenfilter in ein 100/110 ccm-Kölbchen filtrirt. Den Rückstand auf dem Filter übergiesst man unter vollständiger Anfüllung des letzteren mehrmals mit heissem Wasser, bis sich etwa ca. 100 ccm Filtrat angesammelt haben. Nunmehr werden 5 ccm Bleiessig zugesetzt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen einige Tropfen Alaunlösung und etwas feuchtes Thonerdehydrat hinzugefügt. Nach dem Auffüllen mit Wasser bis zur 110-Marke und starkem Umschütteln wird durch ein Faltenfilter filtrirt, das behufs schnelleren Filtrirens vorher schwach angefeuchtet werden kann, in welchem Falle aber die ersten 25 ccm des Filtrats nicht zu verwenden sind. Der Polarisationsbetrag ist um $\frac{1}{10}$ zu vermehren und dann zu verdoppeln.

Gewürze.

Den weitgehendsten Verfälschungen sind die Gewürze unterworfen, die dadurch noch erleichtert werden, dass sie meistens in gepulvertem Zustande in den Handel kommen. Als Verfälschungsmittel derselben dienen Getreidemehle aller Art, Kartoffel- und Sagostärke, Lein-, Raps-, Oelkuchen, Palmkernmehl, Brot, Eicheln, Baumrinde, gepulvertes Cigarrenkistenholz, Nelkenstiele, Ringelblumen, Perubalsam, ferner mineralische Beimengungen, wie Erde, Sand, Gyps, Schwerspath etc. Unzerkleinerten Gewürzen wird das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser entzogen und dadurch natürlich der Werth derselben sehr herabgedrückt.

Die allermeisten Verfälschungen lassen sich mit Hülfe des Mikroskops nachweisen. Um sich jedoch vor Täuschungen zu bewahren, ist es dringend nothwendig, vergleichende Untersuchungen mit reiner Waare vorzunehmen.

Die chemische Untersuchung der Gewürze erstreckt sich für gewöhnlich nur auf die Bestimmung der Asche — deren nähere Bestandtheile unter Umständen zu prüfen sind —, des alkoholischen Extracts und etwa noch der Alkaloide.

Die Asche wird durch vorsichtiges Verbrennen von 2—3 g Substanz in einem gewogenen Platinschälchen bestimmt.

Die höchste zulässige Grenze des Aschengehalts in lufttrockener Waare soll nach Hilger (Chem. Z. 1890, 687) sein für

	Asche	in HCl Unlösliches
Schwarzen Pfeffer	6,5 Proc.	2,0 Proc.
Weissen Pfeffer	3,5 -	1,0 -
Zimmt	5,0 -	1,0 -
Nelken	7,0 -	1,0 -
Piment	6,0 -	0,5 -
Muskatblüthe (Macis)	2,5 -	0,5 -
Muskatnuss	5,0 -	0,5 -
Safran	8,0 -	0,5 -
Ingwer	8,0 -	3,0 -
Kümmel	8,5 -	2,0 -
Fenchel	10,0 -	2,0 -
Anis	10,0 -	2,0 -
Majoran	10,0 -	2,0 -
Paprika	5,0 -	0,5 -
Cardamom	10,0 -	2,0 -

Die Bestimmung des alkoholischen Extracts, die jedoch nur in gewissen Fällen von Bedeutung ist, wird stets nur auf indirectem Wege ausgeführt und wie folgt verfahren: Das möglichst fein gepulverte Gewürz wird vor dem Abwägen 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt, dann werden 5 g in eine Papierhülse gebracht, mit einem Wattepfropf bedeckt und im Soxhlet'schen Extractionsapparate bis zur vollständigen Erschöpfung mit 90 procentigem Alkohol ausgezogen, wozu ca. 40 Stunden nothwendig sind. Der Rückstand wird zunächst in der Hülse bei 40° C. getrocknet, dann das Pulver in ein Trockengläschen gebracht, 1 Stunde bei 100° C. getrocknet, 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt, dann gewogen und aus der Differenz die Extractmenge ermittelt. Zur Erkennung einer Verfälschung des Senssamens, die, wenn derselbe mit Raps oder Rübsen versetzt ist, nicht leicht nachgewiesen werden kann, dient eine Bestimmung des Schwefels, von dem der Senssamen 1,32 Proc., die Surrogate dagegen keine Spur enthalten. Man verwendet hierzu zwei Portionen: in der einen bestimmt man die vorhandene Schwefelsäure nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Chlorbariumlösung, in der andern führt man durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali allen Schwefel in Schwefelsäure über und bestimmt letztere ebenfalls wie vorhin angegeben. Aus der Differenz zwischen beiden Bestimmungen berechnet man die durch Oxydation in Schwefelsäure übergeführte Menge Schwefel durch Multiplication des Mehrgehalts an schwefelsaurem Baryt mit 0,1374.

Dieterich bedient sich zum quantitativen Nachweis des ätherischen

Senföls folgenden Verfahrens: Senfmehl wird mit Wasser angerührt, nach 24stündigem Stehen abdestillirt, das Destillat in ammoniakhaltigem Wasser aufgefangen und mit Silbernitrat in geringem Ueberschuss versetzt. Das entstandene Rhodansilber wird auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, mit dem Filter bei 100° getrocknet, gewogen und aus dem Gewicht desselben durch Multiplication mit 0,4301 die Menge des vorhandenen Senföls berechnet.

Die **Verfälschung der Vanille** besteht hauptsächlich in der Extraction der Schoten mittelst Alkohol oder einer theilweisen Entleerung des Inhalts derselben. Zur Erkennung einer Verfälschung kann die Bestimmung des Vanillins, von dem gute Vanille im Mittel ca. 2 Proc. enthält, nach der Methode von T. Tiemann und Haarmann (Ber. 8, 1115) dienen, auf die hier nur verwiesen werden kann.

In käuflicher Vanille wurden folgende Mengen von Vanillin gefunden:

1. Mexicanische Vanille	1,69 Proc.
2. Bourbon-Vanille	2,48 -
3. Java-Vanille	2,75 -

Einen ungefähren Anhaltspunkt für die **Reinheit des Pfeffers** bietet die Bestimmung der Menge des Piperins, die allerdings je nach den verschiedenen Sorten eine verschiedene ist, auf keinen Fall aber unter 3 Proc. herabgeht. Der schwarze Pfeffer enthält durchschnittlich 7—8 Proc., weisser 9 Proc., Penang 5—7 Proc. Man bestimmt das Piperin nach Cazeneuve und Caillol (Z. anal. Ch. 17, 379) folgendermaassen: 10 g Pfefferpulver werden mit 20 g gelöschtem Kalk und soviel Wasser zersetzt, dass ein dünner Brei entsteht, die Mischung eine Viertelstunde gekocht, auf dem Wasserbade eingetrocknet, zerrieben und das Pulver in einem Extractionsapparate mit Aether ausgezogen. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand langsam an der Luft verdunstet, wobei das Piperin allmählich auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann.

Sumatra lieferte im Mittel von 4 Sorten 8,10 Proc. Piperin,

Singapore, schwarzer	7,15 -	-
- weisser	9,15 -	-
Penang	5,24 -	-

Weisser Penang lieferte ebenso wie der weisse Singapore mehr Ausbeute als der schwarze, was beweist, dass das Piperin nicht in der Fruchthülle, sondern nur im Kern vorhanden ist.

Sehr beachtenswerthe Vorschläge für die Untersuchungen der Pfeffersorten sind noch von W. Lenz (Z. anal. Ch. 23, 501), Halenke und Möslinger und Röttger (4. Versammlung b. Vertreter der angewandten Chemie S. 104 ff. und S. 97 ff.) gemacht worden.

Das von Lenz angegebene Verfahren der Inversion der Stärke und Bestimmung des gebildeten Zuckers beruht darauf, dass der Pfeffer sich

durch hohen Gehalt an Stärkemehl auszeichnet, während die gewöhnlichsten Verfälschungen desselben (mit Pfefferschalen und Palmkernmehl) nur ein Drittel oder die Hälfte davon enthalten. 4 g Pfefferpulver werden mit 200 ccm dest. Wasser und 20 ccm 25procentiger Salzsäure übergossen und genau 3 Stunden am Rückflusskühler auf siedendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in einem 500 ccm-Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit Natronlauge neutralisirt und in dieser Flüssigkeit der Zucker nach Allihn bestimmt und auf aschefreie Trockensubstanz berechnet. Schwarzer Pfeffer enthält ca. 52—55 Proc. Stärkemehl, weisser ca. 60 Proc., Pfefferschalen 15—17 Proc., Palmkernmehl 22—26 Proc. (Röttger fand in ersterem 52,2—60,3, in letzterem 59,6—74,4 Proc.).

Halenke und Möslinger schliessen sich dem Verfahren von Lenz an, führen aber ausserdem noch die Bestimmung der Rohfaser aus, wodurch ein Zusatz von Pfefferschalen erkannt werden kann. Dieselbe wird mit 3 g Pfefferpulver nach der bekannten Methode ausgeführt. Schwarzer Pfeffer enthält 15—16 (17—18) Proc., Pfefferschalen 45 Proc., Palmkernmehl ca. 15,5 Proc. (nach König 29,4 Proc.) Rohfaser. Durch Anwendung beider Methoden kann daher ein Zusatz von Palmkernmehl und Pfefferschalen ziemlich annähernd quantitativ bestimmt werden.

Von Röttger wird ausser auf die Bestimmung der Asche besonders auf die des Wassers und des Stickstoffs Werth gelegt.

Die **Wasserbestimmung** geschieht in der Weise, dass ca. 5 g Pfefferpulver 3 Stunden (nach Unger 6 Tage) über Schwefelsäure und dann bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet werden. Da wegen später eintretender Oxydation ein constantes Gewicht schwer zu erhalten ist, so wiegt man zum ersten Mal nach 1½ Stunden, dann alle Viertelstunden, bis das Gewicht zunimmt und nimmt das vorletzte als das richtige an. Der Wassergehalt des schwarzen und weissen Pfeffers schwankt zwischen 12—15 Proc.

Der Stickstoffgehalt wird durch Verbrennen mit Natronkalk ermittelt; derselbe ist sehr niedrig und schwankt von 1,5—2,0 Proc. (Piperin $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{13} \text{H}_9 \text{O}_6 \\ \text{C}_5 \text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{N}$ enthält 4,2 Proc. N).

Zu qualitativen Untersuchungen des Pfeffers soll man nach Neuss (Pharm. Z. 1885, 26) das Pfefferpulver mit conc. Salzsäure übergiessen, wodurch sich alle Pfefferpartikel mit Ausnahme der geringen schwärzlichen Schalentheile intensiv gelb färben. Alle fremden Bestandtheile lassen sich dann deutlich durch die Farbe erkennen. War das Pfefferpulver nicht sehr fein, so kann man die Pfefferpartikel durch Auslesen von den Zusätzen trennen und annähernd quantitativ bestimmen. Ein anderes, besonders zur Erkennung von Palmkernmehl dienendes Verfahren findet sich in der Pharm. Centralhalle (24, 566) angegeben. Hiernach wird das Pfeffer-

pulver auf passend concentrirtes Jodwasser gestreut: Die Pfefferstücke werden blau, die Palmkernstücke gelb. Hat man vor dieser Prüfung das feine Pulver abgeseiht, so kann man die Palmkernstücke absondern und ihre Menge annähernd bestimmen.

Zum Nachweis von Paradieskörnern im Pfeffer wendet Fabri (Pharm. Centralbl. 1888, 192) die Reaction auf Gerbsäure mit Eisenchlorid an. 5 g des verdächtigen Pfeffers werden mit einem Gemisch von 10 g Alkohol und 5 g Aether einen Tag macerirt. Auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid zu dem Filtrat tritt bei reinem Pfeffer keine Veränderung ein, bei Gegenwart von Paradieskörnern dagegen eine dunkelgrün-braune Färbung. 2 Proc. Paradieskörner sollen noch mit Sicherheit nachweisbar sein, bei 1 Proc. soll die Reaction schwach, aber immer noch beweisend sein.

Dattel- oder Olivenkerne, die ebenfalls als Fälschungsmittel verwendet werden, geben bei gleicher Behandlung mit Eisenchlorid eine deutlich grüne Färbung, die aber bei weitem nicht so bestimmt und dunkel ist, als die bei Gegenwart von Paradieskörnern auftretende Farbenercheinung.

Eine Fälschung des Pfeffers mit Oeltrestern erkennt man nach Chevreau (Chem. Z. Rep. 1889, 154) durch Befeuchten des fraglichen Pfefferpulvers mit einer Mischung von 1 Thl. Anilin und 3 Thl. Essigsäure. Reiner Pfeffer wird nicht gefärbt, während Oeltrester sich sehr charakteristisch gelb färben.

Zum Schluss füge ich noch eine Tabelle von vollständigen Gewürzanalysen nach J. König und einige Gewürzuntersuchungen von E. Borgmann bei.

Vollständige Analysen von Gewürzen nach J. König.

	Wasser Proc.	Stickstoff- Substanzen	Flüchtiges ätherisches Öel	Fett	Zucker	Stickstoff- freie Stoffe	Holzfasern	Asche
Pfeffer	17·01	11·99	1·12	8·82	—	42·02	14·49	4·57
Senfsamen	5·92	26·28	1·27	32·55	—	13·32	16·38	4·28
Haushaltungssenf	5·42	28·44	0·46	35·51	—	9·97	15·48	4·32
Zimmt	14·28	3·62	1·15	2·24	—	52·58	23·65	2·48
Vanille	28·39	3·71	0·62	10·89	8·09	26·24	17·43	4·63
Muskatblüthe	17·59	5·44	5·56	18·60	1·97	44·59	4·93	1·63
Muskatnuss	12·86	6·12	2·51	34·43	1·49	28·39	12·03	2·17
Gewürznelken	16·39	5·99	16·98	6·20	1·32	37·72	10·56	4·84
Nelkenpfeffer	12·68	4·31	3·05	8·17	2·54	43·88	22·50	2·87
Zittwer	14·85	9·17	1·93	2·33	0·14	62·83	4·33	4·42
Ingwer	13·13	6·50	1·53	4·58	1·85	60·72	6·14	5·55
Safran	16·07	11·74	0·61	3·22	15·36	44·36	4·37	4·37
Anis	11·42	16·31	1·92	8·36	3·89	23·96	25·23	8·91
Kümmel	13·23	19·43	1·74	17·30	2·14	18·20	22·41	5·55
Coriander	11·42	10·94	0·25	19·13	0·10	22·86	30·62	4·68
Galgant	12·87	1·19	0·34	5·15	3·05	59·05	14·53	3·82
Cardamomkerne	19·38	11·18	3·80	1·14	0·65	44·10	11·02	8·73
Cardamomhülsen	8·37	5·50	0·72	2·27	0·94	36·91	30·42	14·87

Name des Gewürz- pulvers	Alkoholischer Extract aus der Differenz des bei 100° C. zu trock- nenden Rück- standes	Alkoholischer Extract durch Eintrocknen des Auszuges bei 100° C.	Differenz: Aetherisches Oel und Wasser	Asche Proc.
Schwarzer Pfeffer.				
Penang I	25·455	12·904	12·551	4·591
Penang II	24·932	12·110	12·882	4·150
Sumatra	22·696	10·458	12·238	4·412
Singapore	22·299	11·183	11·277	4·421
Aleppo	21·328	10·732	10·596	3·271
Weisser Pfeffer.				
Batavia	21·841	9·511	12·336	0·911
Singapore	21·018	9·250	11·768	0·910
Penang	19·913	9·044	10·869	1·544
Z i m m t.				
Ceylon I. Qual.	22·957	13·681	9·276	3·998
„ II. „	21·835	12·120	9·715	3·601
„ III. „	21·551	11·490	9·061	3·693
„ IV. „	20·403	11·284	9·119	3·289
Japan I. Qual.	27·523	14·776	12·757	4·331
„ II. „	23·476	10·963	12·513	4·685
Padang	32·615	21·903	10·712	3·520
China	26·156	12·570	12·586	1·858
Java	19·185	8·277	10·908	4·165
Cassia Cinnamomea	19·864	7·659	12·205	2·066
Cassia vera	18·149	8·317	8·832	5·365
Muskatblüthe.				
Banda (roth)	55·709	36·567	19·142	1·810
Padang	53·591	37·159	15·432	3·172
Pamanökan	53·259	37·234	16·025	1·740
Padang, in einander ge- steckt	48·477	34·961	13·516	2·093
Banda (weiss)	48·271	30·423	17·848	1·511
Penang	45·051	31·118	14·933	1·550
N e l k e n.				
Penang	48·701	25·036	23·665	4·402
Amboina	47·694	20·217	27·477	5·210
Zanzibar	39·174	15·458	23·716	5·461
P i m e n t.				
Ohne Bezeichnung	22·459	9·964	12·495	3·053

Diätetische Präparate.

Von

A. Stutzer.

Die diätetischen Präparate wollen wir in zwei Gruppen eintheilen und zunächst die Untersuchungsmethoden derjenigen hierher gehörigen Handelswaren besprechen, welche vorzugsweise stickstoffhaltige Nährstoffe animalischen Ursprungs enthalten (Pepton, Fleischextract etc.). Dann folgen die Untersuchungsmethoden solcher Präparate, zu deren Herstellung ausschliesslich oder theilweise vegetabilische Substanzen gedient haben (Kindermehle, präparirte Leguminosenmehle u. s. w.).

I. Pepton, Fleischextract und sonstige aus Fleisch bereitete diätetische Präparate.

Die hierher gehörenden Substanzen sind theils trocken, theils flüssig oder extractförmig. Auf Kohlehydrate ist in der Regel keine Rücksicht zu nehmen. Falls diese vorhanden sind, verfährt man bei ihrer Bestimmung wie weiter unten angegeben.

Die Stickstoffverbindungen. Von trockenen Präparaten wäge man 5 g ab, von extractförmigen 10 g, von flüssigen 25 g. Die abgewogene Menge wird in ein Becherglas gebracht, mit 100—200 ccm lauwarmen Wassers (30—40° C.) übergossen und gelöst. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter von schwedischem Papier oder von extrahirtem Papier der Firma Schleicher & Schüll. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, bis die Gesamtmenge des Filtrats 500 ccm beträgt. In seltneren Fällen ist es erwünscht, das Gewicht des Rückstandes zu ermitteln. Man breitet dann das Filter auf einer Uhrschaale aus, befördert den Inhalt durch Fortspritzen mittelst Wassers in eine Platinschale, verdunstet das Wasser, trocknet und wägt den unlöslichen Rückstand. In der Regel ist es erforderlich, den Stickstoffgehalt des Rückstandes zu ermitteln, ohne den Rückstand als solchen zu wägen. Das feuchte Filter nebst Inhalt wird dann getrocknet, nach Methode Kjeldahl der Stickstoff bestimmt und der Stickstoffgehalt des be-

nutzten Filters in Abzug gebracht. Bei der Berechnung multiplicire man die gefundene Zahl mit dem Factor 6,25, um den Gehalt an unlöslichen Eiweissstoffen zu finden. Fleischextract, Pepton u. s. w. werden nur ausnahmsweise Spuren von Fett enthalten, welches beim Lösen als Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ansammelt und abfiltrirt wird. In diesem Falle benutzt man ein zuvor mit Aether extrahirtes Filter und entzieht dem abfiltrirten, getrockneten Rückstande vor dem Aufschliessen mit Schwefelsäure durch wasserfreien Aether das Fett. Näheres hierüber ist im Abschnitt „Futtermittel“ angeben.

In der von unlöslichen Eiweissstoffen nun befreiten Flüssigkeit haben wir folgende Stickstoffbestimmungen auszuführen:

N in Form von coagulirbarem Eiweiss	
- - - -	Albumose
- - - -	Pepton
- - - -	sonstigen N-Verbindungen.

100 ccm der Flüssigkeit werden in einem Becherglase mit einigen Tropfen Essigsäure sauer gemacht und zum Sieden erhitzt. Man filtrirt das coagulirte Eiweiss ab und ermittelt in der vorhin angegebenen Weise den darin enthaltenen Stickstoff. Die gefundene Stickstoffzahl mit 6,25 multiplicirt, giebt uns den Gehalt an coagulirbarem Eiweiss an. Das Filtrat wird nun in einer Schale auf ungefähr 10 ccm durch Eindunsten concentrirt und mit 100 ccm einer kalten, gesättigten Lösung von Ammonsulfat vermischt. Der entstehende Niederschlag ist Albumose, das erste Umwandlungsproduct der Eiweissstoffe und gewissermaassen als erstes Hydrat der letzteren zu betrachten. Die ausgeschiedene Albumose wird auf einem Filter (am besten Papier No. 589, Schleicher & Schüll, 12 $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser) gesammelt und mit einer kalten, gesättigten Lösung von Ammonsulfat ausgewaschen. Nun setze man den benutzten Trichter nebst Filter auf einen markirten Kolben von $\frac{1}{4}$ Liter Rauminhalt und löse den Inhalt des Filters durch Wasser, welches zuvor auf 35—40° C. angewärmt wurde. In den meisten Fällen wird die Albumose durch das Wasser vollständig gelöst. Geschieht dies nicht, so bestimmt man in dem sehr gut ausgewaschenen Rückstande den Stickstoffgehalt und addirt diesen zu dem nun zu ermittelnden (löslichen) Albumosestickstoff hinzu. Das Filtrat, welches neben Albumose auch Ammonsulfat enthält, wird im Kolben bis zur Marke aufgefüllt und davon 50 ccm zur Stickstoffbestimmung benutzt. (Nach Methode Kjeldahl.) Weitere 50 ccm dienen zur Ermittlung des Gehaltes an Schwefelsäure. Aus der Menge der letzteren berechne man den äquivalenten Gehalt an Ammoniakstickstoff. Dieser wird abgezogen vom Gesamtstickstoff der Flüssigkeit; die Differenz ist Albumosestickstoff. Als Factor der Umrechnung auf Albumose benutzt man wieder die Ziffer 6,25.

Jetzt gelangen wir zur Bestimmung des Peptonstickstoffs. Pepton ist nach heutiger Auffassung ein Collectivbegriff für Albumosehydrate. Das Pepton entsteht aus den Eiweissstoffen bei der Pankreasverdauung, während Albumose bei der Pepsin(Magen)-Verdauung sich bildet oder auf andere Weise aus anderen Eiweissstoffen künstlich fabricirt werden kann. Die Albumose lässt vom Pepton in der soeben geschilderten Weise sich trennen, eine Trennung des Peptons von den „sonstigen Stickstoffverbindungen“ ist dagegen nach unseren heutigen Kenntnissen nicht scharf durchführbar. Wir bedienen uns hierbei der Phosphorwolframsäure, und nennen die durch dies Reagens gefällten Stickstoffverbindungen, nach Abzug der Albumose und der eigentlichen Eiweissstoffe, „Pepton“. Es ist zweifelhaft, ob bei Untersuchung der Fleischextracte und Handelspeptone nicht auch diese oder jene der „sonstigen Stickstoffverbindungen“ durch die Phosphorwolframsäure ebenfalls unlöslich gemacht wird. Offenbar besteht hier noch eine Lücke in der analytischen Methode, deren Ausfüllung der Zukunft vorbehalten bleiben muss.

Das vorhin erhaltene Filtrat, nach Abscheidung der Albumose, lässt wegen seines hohen Gehaltes an Ammonsulfat zu weiteren Analysen sich nicht verwenden. Zweckmässiger nimmt man die ursprüngliche Flüssigkeit, aus der nur die unlöslichen Eiweissstoffe beseitigt sind, fällt mit Phosphorwolframsäure, bestimmt den Stickstoff des Niederschlages und bringt von diesem den in Form von coagulirbarem Eiweiss und Albumose vorhandenen N in Abzug. Eiweiss und Albumose werden ebenfalls durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Bereitung der Phosphorwolframsäure:

100 g wolframsaures Natron und

25 g glaciale Phosphorsäure werden gelöst in

500 ccm Wasser und die Lösung mit 200 ccm conc. Schwefelsäure gemischt.

Fällung der Peptone: 50 ccm der vorhin erwähnten Flüssigkeit, welche alle löslichen Stickstoffverbindungen enthält, werden mit Schwefelsäure sauer gemacht und dann mit soviel Phosphorwolframlösung versetzt, bis durch weitere Zugabe von Phosphorwolframsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht mit der sauren Phosphorwolframlösung aus, schliesst das Filter nebst Inhalt — ohne es zu trocknen — durch Schwefelsäure auf, bestimmt den Stickstoff nach Methode Kjeldahl und bringt von der gefundenen Zahl den bereits ermittelten Gehalt an Albumosestickstoff und Eiweissstickstoff in Abzug. Zur Umrechnung des Peptonstickstoffs auf Pepton dient wieder der Factor 6,25.

Die von Fleischbasen und dergl. herrührenden „sonstigen Stickstoffverbindungen“ werden auf indirectem Wege bestimmt, indem man

die Procentzahlen der bisher gefundenen stickstoffhaltigen Stoffe $N \times 6,25$, sowie die Menge des Fettes, der Asche und des Wassers zusammenaddirt und die Differenz zwischen dieser Summe und 100 Proc. als den Gehalt an „sonstigen Stickstoffverbindungen“ annimmt. Es ist ferner üblich genau anzugeben, wieviel Stickstoff in diesen Bestandtheilen vorhanden ist, indem man in analoger Weise die Summe des Stickstoffs der bisher ausgeführten Analysen von dem zu ermittelnden Gesamtstickstoff in Abzug bringt.

Ist das Fleischextract oder Pepton mit Kohlehydraten gemengt, wie in manchen Suppenconserven, Pepton, Cacao u. s. w., so werden die in Wasser löslichen „sonstigen Stickstoffverbindungen“ aus der betreffenden Stickstoffzahl durch Multiplication mit 6,25 berechnet, und die Kohlehydrate in der später angegebenen Weise bestimmt.

Bei Analysen von Pepton und Fleischextract ist es wünschenswerth, zur Ermittlung des Gesamtstickstoffs eine gute Durchschnittsprobe verwenden zu können. Dies geschieht, indem wir einen Theil der Lösung des Fleischextractes oder Peptons mit Schwefelsäure nach dem Verfahren von Kjeldahl aufschliessen. War das Präparat nicht vollständig löslich, so muss selbstverständlich der Stickstoffgehalt des unlöslichen Rückstandes der ermittelten Zahl hinzuaddirt werden.

Wasser. Von trocknen und extractförmigen Präparaten wäge man ungefähr 2 g, von flüssigen 5 g ab und bringe die abgewogene Menge in eine tarirte, ungefähr 10 g ausgeglühten Sand enthaltende Platinschale. Durch wenig Wasser sucht man das Extract theilweise zu lösen und im Sande zu vertheilen. Dann wird die Mischung 24—36 Stunden lang bei 96—99° C. getrocknet und gewogen.

Fett. Handelt es sich um den Nachweis nur unbedeutender Mengen von Fett, so genügt in der Regel das bei „Stickstoffverbindungen“ (S. 645) angegebene Verfahren. Bei Nachweis grösserer Mengen oder auch zur Controle der früheren Bestimmung empfehlen wir, den bei der Wasserbestimmung erhaltenen trocknen Rückstand + Sand zu gebrauchen und diesen mit völlig wasserfreiem Aether zu extrahiren. Nähere Angaben über die Extraction siehe im Capitel „Futtermittel“ (S. 564).

Asche. Bezüglich der Aschenbestimmung und einzelner Bestandtheile der Asche können wir auch auf unsere Mittheilungen im Capitel „Futtermittel“ (S. 571) verweisen. Zum Veraschen genügen 2—3 g des Präparates.

In Alkohol lösliche Stoffe. Bei Untersuchung von Fleischextract ist es üblich, die Menge der in 80proc. Alkohol löslichen Bestandtheile zu ermitteln. 2 g Fleischextract werden in 7 ccm Wasser gelöst, 50 ccm Alkohol (96proc.) zugefügt und der entstehende Niederschlag mit 80proc. Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat verdunstet man in einer Platinschale, trocknet den Rückstand 8 Stunden lang bei 96—99° C. und wägt.

II. Kindermehle, präparirte Cerealien- und Leguminosenmehle und sonstige diätetische Präparate mit hohem Gehalt an Kohlehydraten.

Diese Präparate werden zunächst einer sorgfältigen mikroskopischen Prüfung unterworfen. Namentlich handelt es sich hierbei um den Nachweis, ob das Stärkemehl im rohen Zustande sich vorfindet oder ob es dextrinirt oder durch Kochen wesentlich verändert wurde. Bezüglich der chemischen Analyse können wir uns bei folgenden Bestimmungen an diejenigen Mittheilungen halten, welche im Capitel „Futtermittel“ angegeben wurden:

1. Fett,
2. Rohprotein,
3. Amide,
4. Verdauliches Eiweiss,
5. Unverdauliche Substanz,
6. Stickstofffreie Extractstoffe,
7. Holzfaser,
8. Wasser,
9. Asche und einzelne Aschenbestandtheile.

Die sorgfältigere Untersuchung diätetischer Präparate erfordert eine nähere Prüfung des verdaulichen Eiweisses, der stickstofffreien Extractstoffe und unter letzteren besonders der Zuckerarten. Bei gewissen Präparaten ist ferner auf das Vorhandensein von Diastase Rücksicht zu nehmen. Häufig wird verlangt, die zu untersuchenden Substanzen nicht nur in unverändertem Zustande zu analysiren, sondern auch nachdem sie nach Angabe der Gebrauchsanweisung gekocht wurden.

a) Das verdauliche Eiweiss ist theilweise in Wasser löslich und wird der unlösliche Antheil bald schneller, bald weniger schnell durch die Verdauungssäfte gelöst. Insbesondere ist das Lösungsvermögen des in der Magenschleimhaut enthaltenen Pepsins und der Salzsäure hierbei von Wichtigkeit (bezüglich der hierbei anzuwendenden Methode folgen wir wesentlich unseren Angaben in den „landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ Bd. 37, S. 107—133). Bildet die Substanz kein feines Mehl, so lässt man sie mahlen und durch ein Sieb absieben, dessen Lochweite höchstens 0,5 mm beträgt. Für jeden Einzelversuch wird soviel von der Substanz abgewogen, dass hierin jedesmal 100 mg Stickstoff in Form von verdaulichem Eiweiss enthalten sind. Die Substanz schütte man in einen Erlenmeyerkolben von ungefähr $\frac{3}{4}$ l Rauminhalt und übergiesse sie mit 200 ccm Wasser, welches zuvor auf 40° C. erwärmt und mit Chloroform gesättigt ist. Das Chloroform benutzen wir als Conservierungsmittel, um theilweise Zersetzungen der Eiweissstoffe durch Fäulniss zu vermeiden.

Wird die Substanz von Wasser schlecht durchfeuchtet und neigt sie

zur Bildung von Klümpchen, so übergiesse man sie im Erlenmeyerkolben zunächst mit 10 ccm Alkohol und füge dann 190 ccm von dem Chloroformwasser hinzu. Das Gemisch lässt man eine Nacht hindurch stehen, damit das Präparat genügend aufquellen kann. Abends wird die Mischung von Zeit zu Zeit umgeschüttelt.

Am Morgen erwärmt man die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit im Wasserbade auf 37—40° C. und fügt folgende, auf genau 40° C. vor dem Abmessen erwärmte Flüssigkeiten hinzu:

In einem Kolben (a) = 300 ccm Wasser.

- - - zweiten - (b) = 50 ccm einer Salzsäure, welche genau 0,5 g H Cl enthält (also 1 proc. ist) + 250 ccm Wasser.

- - - dritten - (c) = 100 ccm Magensaft (0,2 Proc. H Cl enthaltend) + 30 ccm von der 1 proc. Salzsäure + 170 ccm Wasser.

Ueber die Bereitung von Magensaft siehe das Kapitel „Futtermittel“, S. 578. Die vorstehend unter a, b, c angegebenen Bestandtheile der Flüssigkeiten werden in markirten Kolben von 300 ccm Rauminhalt gemischt, die Mischung sofort in die 3 Erlenmeyerkolben gegossen und mit der aufgequollenen Substanz genau 30 Minuten lang auf 37—40° C. in einem grossen Wasserbade erwärmt. Während des Erwärmens bringt man in Zwischenräumen von 5 zu 5 Minuten durch gelindes Umschwenken den Inhalt der einzelnen Kolben in wirbelnde Bewegung, um eine innige Mischung der Bestandtheile zu erzielen. Sodann wird die Flüssigkeit nach Verlauf der 30 Minuten in grosse, schnell durchlassende Faltenfilter gegossen, vom warmen Filtrat möglichst schnell (oder wenn nöthig, nachdem dasselbe wieder auf 37—40° C. angewärmt ist) je 100 ccm abgemessen und nach Methode Kjeldahl zur Stickstoffbestimmung verwendet. Die gefundene Stickstoffzahl ist mit 5 zu multipliciren. Wir erhalten dann, nach Abzug des in Form von Amiden vorhanden gewesenen Stickstoffs:

Bei Flüssigkeit a: Den aus verdaulichem Eiweiss herrührenden, in Wasser löslichen Stickstoff, bezogen auf 100 mg Eiweissstickstoff. Die Flüssigkeit b enthält den in Wasser löslichen + den durch 0,1 Proc. H Cl gelösten Stickstoff. Bei Berechnung des Resultates für die Flüssigkeit c, welche bei der Werthermittlung der verdaulichen Eiweissstoffe wesentlich in Betracht kommt, ist zunächst der in 100 ccm des Magensaftes enthaltene Stickstoff gesondert zu bestimmen und nebst dem Amidstickstoff in Abzug zu bringen. In der Regel lassen wir den Magensaft nicht nur — wie vorstehend angegeben — bei Gegenwart von 0,1 Proc. H Cl einwirken, sondern ausserdem auch bei 0,05 Proc. und 0,20 Proc. H Cl, weil innerhalb dieser Grenzen der Gehalt des natürlichen Magensaftes an Salzsäure zu schwanken pflegt. Die alleinige Einwirkung von Salzsäure

auf das Eiweiss, also ohne Gegenwart von Pepsin (Flüssigkeit b), hat nur in gewissen Fällen Werth, wenn man beobachten will, ob das Präparat Stoffe enthält, welche auf Proteïn eine Fermentwirkung auszuüben vermögen. Alle nicht gekochten oder nicht stark erhitzten Proteïnstoffe vegetabilischen und animalischen Ursprungs scheinen solche fermentativen Wirkungen ausüben zu können.

b) Die stickstofffreien Extractstoffe sind theilweise in Wasser löslich (Zucker, Dextrin u. s. w.), theils werden sie nach vorhergehender Behandlung mit diastatischen Fermenten gelöst (Stärkemehl). Ein dritter Theil bleibt auch durch Diastase unlöslich und kann im lebenden Organismus wahrscheinlich erst durch Einwirkung von Mikroorganismen in lösliche Bestandtheile übergeführt werden.

I. In Wasser lösliche Kohlehydrate (Dextrin, Zucker). 5 g des Präparates werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit einigen Tropfen Alkohol durchfeuchtet, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, wiederholt gut durchgeschüttelt und nach Verlauf einer Stunde filtrirt. 100 ccm verwendet man zur Bestimmung der gelösten Stickstoffverbindungen (falls diese nach dem vorhin angegebenen Verfahren noch nicht ermittelt wurden) und berechnet aus der Stickstoffzahl durch Multiplication mit 6,25 die Menge des Proteïns. — 100 weitere ccm der Flüssigkeit werden in einer Platinschale zur Trockne verdunstet (bei zuckerreichen Präparaten unter Zugabe von 10 g vorher geglühtem Sand), 6 Stunden lang bei 97—99° C. getrocknet, gewogen, verascht und nochmals gewogen. Die Differenz beider Wägungen giebt nach Abzug der gefundenen Menge des Proteïns das Gewicht der löslichen Kohlehydrate an.

Einen dritten Theil der Lösung verwende man, um zunächst qualitativ auf Zucker zu prüfen und diesen, wenn vorhanden, dann quantitativ nach bekannten Methoden zu bestimmen.

II. Die anderen Bestandtheile der stickstofffreien Extractstoffe. Als diastatisches Ferment würde man am besten Mundspeichel nehmen oder ein aus Speichel hergestelltes wirksames Präparat. Da indess dieses oft schwer zu beschaffen ist, müssen wir nach einem geeigneten Ersatz uns umsehen. Als solches Ersatzmittel hat nach den vom Referenten in Gemeinschaft mit Dr. Isbert ausgeführten Versuchen (Zeitschr. für physiol. Chemie Bd. XII) eine successive Behandlung mit Malzdiastase, Magensaft und Pancreasflüssigkeit gleichwerthig sich erwiesen und bedürfen wir daher zur Untersuchung eine Malzlösung (am besten aus Grünmalz bereitet), Magensaft und Pancreasflüssigkeit. Die Herstellung aller dieser Flüssigkeiten ist im Abschnitt „Futtermittel“ ausführlich beschrieben.

Gang der Untersuchung: 2 g Substanz werden in eine aus glattem Filtrirpapier gefertigte Hülse gebracht, mit Aether entfettet (siehe „Futtermittel“, Bestimmung des Fettgehaltes), nach geschehener Extraction die

Hülse geöffnet und mittelst einer Federfahne die fettfreie Substanz in ein grosses Becherglas geschüttet. Bei Benutzung von möglichst glattem Filtrirpapier ist eine Verunreinigung des Präparates durch Papierfasern nicht zu befürchten und die Anwendung eines Asbestfilters (statt Papier) bei der Extraction mit Aether in der Regel nicht nöthig.

Die entfernte Substanz übergiesst man in dem Becherglase mit 100 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt 25 ccm Malzlösung hinzu, sobald die Flüssigkeit halb erkaltet ist. Man erwärme die Mischung 2 Stunden lang auf 60—65° C., füge dann 400 ccm Magensaft (0,2 Proc. HCl enthaltend) hinzu und setze bei 37—40° C. das Erwärmen 6 Stunden lang fort. Nun wird die Flüssigkeit durch Asbest filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dieser nebst dem Asbest in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm alkalischer Pancreasflüssigkeit übergossen. Zweckmässig giesst man die 100 ccm Pancreasflüssigkeit in eine kleine Spritzflasche und spritzt das Asbestfilter nebst dem unlöslichen Rückstande aus dem Trichter direct in's Becherglas. Nachdem 3 Stunden lang die alkalische Flüssigkeit bei 37—40° C. auf die Substanz eingewirkt hat, wird abermals durch Asbest filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dann in eine Platinschale gebracht und bei 96—99° C. getrocknet, bis das Gewicht der Schale nebst Inhalt nicht mehr abnimmt. Nun verasche man die in der Schale enthaltene organische Substanz, befeuchte den Rückstand mit wenig Salpetersäure, um kohlen saure Salze zu zersetzen, erhitze abermals eine Viertelstunde lang und wäge. Die Differenz beider Wägungen ergibt die ungelöste organische Substanz. Diese besteht aus stickstoffhaltigen Stoffen + unlöslichen Kohlehydraten + Holzfaser.

Um den Gehalt an unlöslichen Kohlehydraten und Holzfaser (frei von Proteïn) zu finden, führt man in der angegebenen Weise Parallelversuche aus, verascht jedoch nicht die ungelöst bleibende organische Substanz, sondern benutzt sie zur Stickstoff-Bestimmung, berechnet aus dem Stickstoff durch Multiplication mit 6,25 das Proteïn und zieht die Menge des letzteren von dem Gesamtgehalt der ungelösten organischen Substanz ab.

Berechnungen: Wir nehmen an, dass bei der bisherigen Analyse bestimmt und auf Procente berechnet sind:

- a) Die stickstofffreien Extractstoffe.
- b) Die in Wasser löslichen Kohlehydrate.
- c) Die durch Fermente unlöslich bleibenden Kohlehydrate (+ Holzfaser).
- d) Die Holzfaser.

und durch Differenzberechnung gefunden werden soll:

- e) Die Menge der durch Fermente löslichen Kohlehydrate.
- f) Derjenige Antheil von c, welcher nicht aus Holzfaser besteht.

Wir rechnen nun: $c - d = f$, ferner: $a - b - f = e$ und kennen jetzt den Procentgehalt für folgende Stoffe:

I. Stickstofffreie Extractstoffe.

1. In Wasser lösliche Kohlehydrate, Dextrin, Zucker.

2. Nicht in Wasser, aber durch diastatische Fermente lösliche Kohlehydrate.

3. Weder in Wasser noch durch ungeformte Fermente lösliche stickstofffreie Extractstoffe.

II. Holzfaser.

Die Ermittlung des Wirkungswerthes der Diastase in Malzextracten und Malzmehlen.

Bei Untersuchung gewisser Malzextracte werden bisweilen Angaben verlangt über den Wirkungswerth des im Extract enthaltenen diastatischen Fermentes. Diesbezügliche Untersuchungen können nur einen relativen Werth haben und ist es nöthig, bei Abgabe des Analysenresultates die befolgte Methode näher mitzuthemen. Wir benutzen das in unserem Laboratorium von W. Klinkenberg ausgearbeitete Verfahren (Repert. analyt. Chemie 1882 S. 374). 1 g gutes Stärkemehl wird in einen Literkolben gebracht, mit einigen Tropfen Alkohol durchfeuchtet und mit Wasser durch Erhitzen ein gleichmässiger, dünner Kleister hergestellt. Nun füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut um und verwendet je 100 ccm (= 0,1 g Stärkemehl) zu den Einzelversuchen.

In ein Wasserbad, welches 60—65° C. warm sein muss, bringt man 6 Bechergläser. Jedes enthalte 100 ccm der Stärkemehllösung und wechselnde Mengen von Malzextract. Von dem Malzextract löse man 20 g à 1 Liter und verwende von dieser Lösung bei Versuch I = 10 ccm, bei II = 20 ccm und so fortsteigende Mengen. Nachdem das Malzextract 4 Stunden lang mit der Stärke auf 60—65° C. erwärmt war, lässt man die Flüssigkeit schnell erkalten, nimmt mit einem Glasstabe aus jedem Becherglase je einen Tropfen heraus, bringt ihn auf eine Porzellanplatte und prüft nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung, bei welcher Flüssigkeit die blaue Jodreaction auf Stärkemehl zuerst deutlich hervortritt. Diese Versuche gelten zur allgemeinen Orientirung. Nachdem man annähernd den Wirkungswerth in dieser Weise gefunden hat, sucht man in einer zweiten Versuchsreihe die erforderliche Menge des Malzextractes möglichst genau festzustellen. Bei Berechnung des Resultates wird angegeben, wie viel Stärkemehl auf 100 g Malzextract einwirken kann, bevor nach 4stündiger Erwärmung auf 60° C. die Jodreaction eintritt.

Die Prüfung einiger wichtigeren Arzneimittel, der medicinischen Seifen, Verbandstoffe und der Desinfectionsmittel.

Von

Dr. Ed. Ritsert-Berlin.

Bei der Bearbeitung des Abschnittes „Prüfung der Arzneimittel“ für dieses Werk konnte nicht etwas Abgeschlossenes, Vollständiges angestrebt werden, sondern der beschränkte Raum bedingte, eine sehr enge Auswahl zu treffen und bei den ausgewählten Capiteln wieder nur die Prüfungsmethoden anzuführen, welche als die einfachsten und praktischsten erschienen, um sich darnach ein allgemeines Urtheil über die Reinheit und den Werth eines Arzneimittels bilden zu können. Der Strömung der modernen Heilkunde folgend, wurden aus den anorganischen Arzneimitteln nur einzelne zur Besprechung ausgewählt, dagegen wurde eine grössere Aufmerksamkeit den neueren organischen Arzneimitteln und den Alkaloiden zugewendet. Daran an schloss sich die Prüfung der ätherischen Oele, der wichtigsten Rohdrogen, der Verbandstoffe und der Desinfectionsmittel.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Bezeichnung der Arzneimittel mit den wissenschaftlichen Namen der Körper eine bedeutend rationellere und allgemein anzustrebende sei, wurde, soweit es irgend zugänglich war, der wissenschaftliche Name als Titel benutzt, dabei die Formeln, die von der deutschen Pharmacopoe gewählten Bezeichnungen und die Vulgarnamen gesetzt.

Der Beschreibung der Prüfungsmethoden würden stets noch einige Worte über die physiologische Wirkung beziehungsweise die therapeutische Anwendung der Heilmittel vorausgeschickt.

An dieser Stelle sei den Firmen E. Merck-Darmstadt, C. Schimmel & Co., Leipzig, E. Dieterich-Helfenberg und O. Hartmann-Heidenheim der verbindlichste Dank für die Liebenswürdigkeit ausgesprochen, mit welcher sie ihre Erfahrungen auf ihren Specialgebieten dem Verfasser mittheilten.

I. Anorganische Arzneimittel.

Borsäure $B(OH)_3$.

Acidum boricum. Normale Borsäure.

Pulverförmig und in wässrigen Lösungen findet Borsäure als mildes Antisepticum Anwendung. Auch dient sie zur Conservirung von Nahrungsmitteln. Kristallinisch bildet sie farblose, glänzende Blättchen, welche sich fettig anfühlen, in 25 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser, sowie in Alkohol (1 : 6) löslich sind. Die alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme. Die wässrige Lösung färbt Lackmuspapier schwach roth, Curcumapapier nach dem Austrocknen rothbraun. Diese Rothbraunfärbung wird durch Chlorwasserstoffsäure nicht verändert, durch Alkalien in Blauschwarz übergeführt.

Die wässrige Lösung darf weder eine Reaction auf Chlorverbindungen durch Silbernitrat, auf Schwefelsäure durch Bariumchlorid, auf Metalle durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffwasser zeigen; insbesondere soll Eisen nicht durch Schwefelcyankalium nachweisbar sein. Zum Nachweis von Salpetersäure wird die wässrige Lösung mit dem gleichen Volum Schwefelsäure gemischt und mit Ferrosulfatlösung überschichtet. Es darf dabei keine braune Zone entstehen.

Ammoniumbromid $NH_4 Br$.

Ammonium bromatum. Bromammonium.

Das Bromammonium wird in neuerer Zeit an Stelle von Bromkalium angewendet oder häufiger noch zusammen mit Bromkalium und Bromnatrium bei epileptischen Krankheiten gegeben.

Das Bromammonium ist meist ein krystallinisches, weisses Pulver sublimirt ähnlich dem Chlorammonium unter Zersetzung. An der Luft nimmt es allmählich gelbe Farbe und saure Reaction an; es löst sich in 1,5 Th. Wasser und 30 Th. Alkohol.

Das reine Bromammonium sei farblos, vollkommen flüchtig und reagire neutral. Die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, färbe sich weder gelb (Ammoniumbromat), noch trübe sie sich (Bariumsalze). Die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit versetzt, mit Chloroform umgeschüttelt, darf letzteres nicht violett färben (Jodsalze). Die wässrige Lösung mit Chlorbarium versetzt, werde auch nach längerer Zeit nicht trübe (Schwefelsäure). Die Lösung giebt nach Zusatz einiger Tropfen Chlorwassers an Chloroform beim Schütteln Brom ab und färbt dasselbe dadurch braungelb. Bromkalium darf höchstens 2 Proc. Chlorammonium enthalten. Dies wird durch Titration des vorher bei 100° getrockneten, dann in 3procentige Lösung gebrachten Salzes mit

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung constatirt, wobei Kaliumchromat als Indicator dient. 10 ccm der 3procentigen Lösung dürfen nur 30,61 Silberlösung bis zur Rothfärbung verbrauchen.

Ein Eisengehalt darf durch Ferrocyankaliumlösung nicht nachgewiesen werden.

Natriumbromid $\text{Na Br} + 2 \text{H}_2 \text{O}$.

Natrium bromatum. Bromnatrium.

Dient gleich dem Bromkalium und Bromammonium als Beruhigungsmittel bei Nervenleiden.

Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es in wasserhaltigen luftbeständigen Säulen; über 30° scheidet es sich in wasserfreien Würfeln aus. Dieses letztere ist das officinelle und beständigere Präparat. Es löst sich bei 15° in 1,5 Th., bei 100° in 0,8 Th. Wasser. In Alkohol löst es sich bei 15° im Verhältniss 1:5. Auf Reinheit prüft man es, wie bei Bromammonium und Bromkalium angegeben ist. Es darf höchstens 2 Proc. Natriumchlorid als Verunreinigung enthalten und daher zur Titration von 10 ccm 3proc. Lösung, wie bei Bromammonium angegeben, nur 29,3 ccm Silberlösung verbrauchen.

Kaliumbromid Ka Br .

Kalium bromatum. Bromkalium.

Bromkalium ist das beliebteste Mittel zur Beruhigung bei Nervenleiden (Epilepsie); es wird meist in Dosen von 1—2 g gegeben, zeigt momentan keine üblen Nebenwirkungen, soll aber bei andauerndem Gebrauch abtupfend auf die Gehirnnerven wirken.

Bromkalium kommt als krystallinisches Pulver oder in luftbeständigen farblosen Würfeln in den Handel, löst sich bei 15° in 1,5 Th., bei 100° in gleichen Theilen Wasser und in 180 Th. Alkohol.

Die wässrige Lösung reagire neutral, durch Eisenchlorid erleide sie selbst bei 100° keine Zersetzung (Unterschied von Kaliumjodid). Auf Kaliumbromat, -carbonat, -sulfat, -jodid und -chlorid werde es in der bei Ammoniumbromid angegebenen Weise geprüft. Im Verhältniss von 1:20 in verdünnter Schwefelsäure (1:5) gelöst und gekocht, trete keine durch freies Chlor bedingte Braunfärbung auf (Nitrate und Bromat). Zur Aus-titirung von 10 ccm einer 3proc. Lösung nach der gleichen, bei Ammoniumbromid angegebenen Methode sollen nicht mehr als 25,66 Silbernitratlösung verbraucht werden (einem Höchstgehalt von 3 Proc. Kaliumchlorid entsprechend).

Kaliumjodid Ka J .

Kalium jodatum. Jodkalium.

Jodkalium ist eines der wichtigsten anorganischen Arzneimittel und ist bis jetzt noch durch keinen organischen Körper zu ersetzen gewesen. Es

wirkt säfteverbessernd, findet hauptsächlich Anwendung bei Syphilis, Scropheln und bei Kropfleiden.

Reines Jodkalium muss vollkommen farblos und trocken sein (Kaliumcarbonat) und sich in 10 Th. conc. Spiritus beim Erwärmen vollkommen auflösen (Chlorkalium, Kaliumcarbonat oder -sulfat). Auf befeuchtetem rothem Lackmuspapier darf es nicht sofort eine alkalische Reaction verursachen (Kaliumcarbonat), mit verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung versetzt, darf diese nicht sogleich gelb und auf Zusatz von Stärkekleisterlösung nicht sogleich blau gefärbt werden (Kaliumjodat). Die mit Stärkekleister versetzte Lösung des Jodkaliums in ein Reagirglas, in welchem aus Zink und Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff entwickelt wird, gegossen, darf sich während einer halben Stunde nicht rothviolett färben (Natriumnitrat). Am Platindraht verbrannt, darf es keine Gelbfärbung der Flamme verursachen (Natriumcarbonat). Sind Cyanverbindungen vorhanden, so scheidet sich aus der vorher mit Eisenoxyduloxyd und Kalilauge versetzten, darauf mit Salzsäure angesäuerten Lösung Berlinerblau aus. Die wässrige Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, das gefällte Jodsilber auf ein Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und dann mit Aetzammonflüssigkeit digerirt, darf an letztere kein Chlor- oder Bromsilber abgeben, es darf daher das ammoniakalische Filtrat durch Uebersättigen mit Salpetersäure sich nur leicht opalisirend trüben. Metalle und Schwefelsäure dürfen nicht vorhanden sein.

Kaliumchlorat $KClO_3$.

Kalium chloricum. Chlorsaures Kalium.

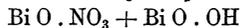
In der Medicin findet Kaliumchlorat besonders zu Gurgelwässern Verwendung. Innerlich soll es mit grosser Vorsicht gegeben werden, da neuere Untersuchungen heftige Giftwirkung bei dieser Anwendungsweise constatirt haben. Ausgedehnte technische Anwendung findet es in der Feuerwerkerei und der Darstellung von Anilinschwarz. Es bildet glänzende Blättchen oder Tafeln von charakteristisch kühlendem Geschmacke, schmilzt bei $33,8^{\circ}$ und geht bei höherer Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff in Perchlorat über.

Die wässrige Lösung werde durch Zusatz von Silbernitrat kaum getrübt (Chlorkalium), ebensowenig durch Kaliumoxalat (Calciumverbindungen), auch durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, besonders Blei). Es ertheile der Flamme keine gelbe Farbe (Natriumchlorat). In einem Platinschälchen geglüht, alsdann in Wasser gelöst, reagire es nicht alkalisch (Kaliumnitrat).

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliumchlorats im Harn versetzt man eine bestimmte Menge desselben mit dem gleichen Volum officineller Chlorwasserstoffsäure, fügt etwas jodsäurefreies Jodkalium hinzu

und erhitzt die Flüssigkeit in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche 15—20 Minuten lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten bestimmt man die durch das anwesende Kaliumchlorat aus dem Kaliumjodid in Freiheit gesetzte Menge Jods durch Titration mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ Normalthiosulfatlösung. 6 Atome Jod entsprechen 1 Molecül Kaliumchlorat ($762 = 122,5$ Gew.).

Basisch - Wismuthnitrat.



in wechselndem Verhältniss.

Bismuthum subnitricum. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd.

Basisches Wismuthnitrat findet meist mit Opium zusammen bei Verdauungsstörungen innerliche medicinische Anwendung.

Es bilde ein weisses, lockeres, mikrokristallinisches Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet, sich in etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen vollständig und ohne Aufbrausen löst (Silber, Wismuthcarbonat, Bariumsulfat, Calciumsulfat). Bei 120° längere Zeit erhitzt, erleide es einen Gewichtsverlust von 3 Proc. Als Glührückstand sollen 79—82 Proc. Wismuthoxyd hinterbleiben.

Die mit Wasser verdünnte salpetersaure Lösung soll weder durch Silbernitrat, noch Bariumnitrat, noch durch verdünnte Schwefelsäure selbst nach längerer Zeit getrübt werden (Chlorverbindungen, Schwefelsäure, Blei). Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, darf es kein Ammoniak entwickeln (Ammoniaksalze). Diese ammoniakalische Lösung werde nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Pb und Zn). Wismuthnitrat mit Ammoniak digerirt, rufe in letzteren keine Blaufärbung hervor (Kupfer). Die durch Auskochen mit verdünnter Essigsäure (30 Proc.) erhaltene, durch Schwefelwasserstoff vollständig von Wismuth befreite Lösung hinterlasse nach dem Filtriren auf einem Uhrgläschen verdunstet, keinen Rückstand (Kalk, Baryt, Magnesia und Alkali).

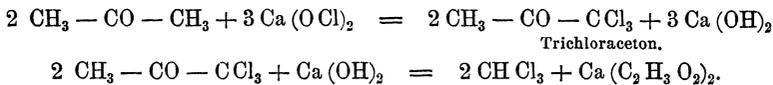
Zum Nachweis von Arsen verfährt man am besten in der Weise, dass man 1—2 g des Präparates bis zur schwachen Rothglut erhitzt, den Rückstand in reiner Salzsäure löst und darauf die Gutzeit'sche Reaction mit Zink- und Silbernitratpapier vornimmt.

II. Organische Arzneimittel.

A. Kohlenstoffverbindungen mit offener Kette (Fettreihe).

Trichlormethan CHCl_3 .
Chloroformium. Chloroform.

Das Chloroform ist unstreitig das wichtigste Anästheticum, so sehr man in England ihm gegenüber dem Aether den Vorzug zu geben wünscht. Wohl ist durch Chloroform schon mehrmals einem Leben ein frühes Ziel gesetzt worden, aber solche Fälle gehören doch zu den Seltenheiten. Chloroform ist in der Chirurgie unentbehrlich und es ist zu hoffen, dass bei reinen Präparaten, wie sie jetzt durch das Kälteverfahren von Pictet in krystallinischer Form hergestellt werden, sowie bei vorsichtiger Anwendung solche Fälle überhaupt nicht mehr vorkommen. Dargestellt wird es meist aus Weingeist und Chlorkalk oder aus Chloralhydrat, welches mittelst Natronlauge zersetzt wurde (Chloralchloroform). Neuerdings ist noch eine Darstellung aus Aceton und Chlorkalk empfohlen worden.



Die Güte des officinellen Chloroforms wird oft nach dem Geruch beurtheilt, welcher süßlich, aber durchaus nicht erstickend sein darf. Es muss vollkommen flüchtig sein, ohne einen festen oder öligen, unangenehm riechenden Rückstand zu hinterlassen. Uebergießt man das Uhrglas, auf welchem man am zweckmässigsten die Verflüchtigung vorgenommen hat, mit concentrirter Schwefelsäure, so darf letztere keine Gelb- oder Braunfärbung hervorrufen (andere Halogenverbindungen). Das spec. Gewicht betrage 1,485—1,489 (was ungefähr dem Gehalt von 1 Proc. Alkohol entspricht, da reines Chloroform bei 15° das spec. Gewicht 1,502 besitzt), ein niedereres spec. Gewicht würde einen höheren Alkoholgehalt, ein höheres einen Tetrachlormethangehalt anzeigen. Es siede constant bei 60—62°, bei 760 mm Barometerstand. Wasser, welches mit dem Chloroform geschüttelt wurde, darf empfindliches Lackmuspapier nicht röthen (HCl). Mit verdünnter Silbernitratlösung überschichtet, darf es sich nicht trüben (Salzsäure, Arsensäure). Mit Jodzinkstärkelösung überschichtet, darf das Chloroform nicht gefärbt werden (freies Chlor). Chloroform, mit $\frac{2}{3}$ des Volumens concentrirter Schwefelsäure in einem Glasstöpselglas mehrmals geschüttelt, darf innerhalb 1 Stunde die Schwefelsäure nicht dunkel färben. Ein vollständig reines Präparat verursacht sogar innerhalb 24 Stunden keine

Färbung. Ein Aldehydgehalt kann in der Weise nachgewiesen werden, dass man das Chloroform mit etwas Ammoniakflüssigkeit versetzt, mit Wasser umschüttelt und diazobenzolsulfosaures Kalium in Lösung zusetzt.

Trijodmethan CHJ_3 .
Jodoformium. Jodoform.

Das schon im Jahre 1837 von Filhol und Bouchardat zu arzneilichen Zwecken empfohlene Jodoform ist erst in der Neuzeit richtig gewürdigt worden und hat nun aber auch schon einige Jahre hindurch sich trotz seines unangenehmen Geruchs in hohem Ansehen bei Arzt und Patient erhalten. Man glaubte, die heilende Wirkung des Jodoforms beruhe auf seiner antibacillären Kraft; dies ist nun aber in der That nicht der Fall. Jodoform ist kein Antisepticum in dem Sinne eines directen Bacteriengiftes, denn in Jodoformnährlösungen gedeihen die verschiedensten Eiter-Bakterien ausgezeichnet, man glaubt daher, dass die günstige Einwirkung des Jodoforms auf offene Wunden in seiner Fähigkeit, Feuchtigkeit aufzusaugen, beruht.

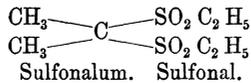
Wie Chloroform wird es neuerdings ebenfalls aus Aceton und Jodjodkaliumlösung hergestellt.

Jodoformium absolutum (Schering) wird durch Elektrolyse einer wässerigen Jodkaliumlösung (1 : 10), der etwas Alkohol ($\frac{1}{15}$) zugesetzt ist, gewonnen. Das Jodoform bildet Krystallplättchen oder ein fein krystallinisches Pulver von eigenartig sauerem, nicht gerade angenehmem Geruche. In Wasser löst es sich kaum, in Alkohol (1 : 50) bei 15°, (1 : 10) bei 100°, in Aether (1 : 5) bei 15°. Leicht löst es sich in Chloroform und Olivenöl zu 2 Proc. Es schmilzt bei 119°. Am Licht unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft zersetzt es sich unter Abscheidung von Jod. Reines Jodoform löst sich nach Neuss (entgegen den Ansichten B. Fischers) in reinem Aether farblos auf. Reiner Aether kann sowohl zur Prüfung des Jodoforms wie reines Jodoform umgekehrt zur Prüfung des Aethers dienen. Ist eins von beiden unrein, so färbt sich die Lösung alsbald gelb oder braun. Mit Wasser geschüttelt, liefert das gepulverte Jodoform ein farbloses (Pikrinsäure), neutral reagirendes Filtrat, welches durch Silbernitrat nur ganz schwach getrübt wird (Jodnatrium).

Tribrommethan CHBr_3 .
Bromoformium. Bromoform.

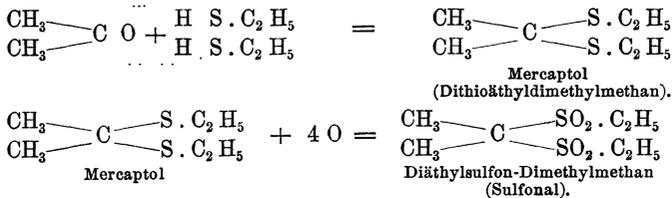
Da das Bromoform im letzten Jahre als Keuchhustenmittel Verwendung gefunden hat, sei es kurz hier erwähnt.

Es bildet eine farblose, chloroformartig riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 149—150° C. siedet. Spec. Gew. 2,775. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht in Alkohol und Aether. An Licht und Luft wird es leicht zersetzt.

Diäthylsulfon-Dimethylmethan.

Das Sulfonal wurde im Jahre 1885 von Baumann entdeckt und von Kast 1888 als Schlaf- und Beruhigungsmittel empfohlen. Bisher hat es sich einer weitverbreiteten Anwendung zu erfreuen gehabt, da es sehr prompt wirkt und, selbst in grossen Dosen genommen, keine giftigen Nebenwirkungen zeigt.

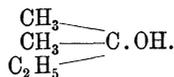
Es wird dargestellt durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemisch von Aceton und Mercaptan. Hierdurch entsteht Aceton-Diäthylmercaptol, welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Diäthylsulfon-Dimethylmethan übergeführt wird.



Das Sulfonal stellt dicke, farblose und geruchlose Krystalle oder ein krystallinisches Pulver dar, schmelze bei 125,5° C., siede bei etwa 300° fast ohne Zersetzung, löse sich in 15 Th. siedendem Wasser, in 500 Th. Wasser von 15° C., in 135 Th. Aether, in 65 Th. Alkohol von 15° und in 2 Th. siedendem Alkohol.

Gegen schwache Reagentien verhält es sich sehr indifferent. Es wird weder in der Kälte noch in der Wärme von Alkalien und Säuren angegriffen.

Als Identitätsreactionen und Reinheitsproben müssen hauptsächlich die Schmelzpunkts- und Löslichkeitsverhältnisse dienen. Mit Reductionsmitteln (Cyankalium, Gallussäure oder Holzkohlenpulver) erhitzt, wird das widerlich riechende Mercaptan abgespalten. Die bei Anwendung von Holzkohle entweichenden Dämpfe reagiren sauer. Es verbrenne ohne Rückstand und zeige in seiner wässriger Lösung weder eine Schwefelsäure- noch Chlorreaction, noch entfärbe es einen zugesetzten Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:100) sofort.

Dimethyläthyl-Carbinol.

Amylenum hydratum. Tertiärer Amylalkohol.

Der von v. Mehring als Hypnoticum empfohlene, von der Firma C. A. F. Kahlbaum-Berlin dargestellte tertiäre Amylalkohol wird, weil er

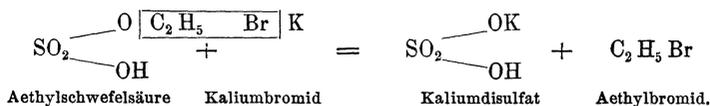
auf das Herz nicht nachtheilig wirkt, namentlich da als Schlafmittel angewendet, wo es sich um Patienten mit Herzfehlern handelt.

Dieser Alkohol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von durchdringendem, mit einem etwas an Pfeffermünzöl und Campher erinnernden Geruch. Er hat bei 15° C. ein spec. Gew. von 0,815—0,820 und siedet zwischen 102 bis 104° (über 104° C. gewöhnl. Amylalkohol, unter 102° C. Wasser), ohne beim vollständigen Verdampfen einen Rückstand zu hinterlassen. 1 Th. Amylenhydrat soll sich in 8 Th. Wasser klar auflösen (Pentane) und nicht sauer reagiren (Schwefelsäure). Die wässrige Lösung 1 : 15, mit Kaliumpermanganat schwach geröthet, soll die Färbung 15 Minuten bestehen lassen (Aethyl- oder isomerer Amylalkohol). Dieselbe Lösung mit 10 Tropfen Silbernitratlösung (1 : 20) und eine Tropfen Aetzammonflüssigkeit versetzt, darf beim Erwärmen der Flüssigkeit weder einen Silberspiegel bilden noch metallisches Silber in Pulverform ausscheiden (Aldehyde).

Aethylmonobromid C_2H_5Br .

Aether bromatus. Bromwasserstoffäther.

Das Aethylbromid wird seit etwa 3 Jahren an Stelle von Chloroform und Aether als Narcoticum benutzt. Eingeathmet ruft es rascher Anästhesie hervor wie Chloroform, aber die Anästhesie hält weniger lange an. Die Darstellung von reinem Aethylbromid geschah früher durch Einwirkenlassen von Bromphosphor auf Aethylalkohol, jedoch konnte auf diese Art kein therapeutisch brauchbares Präparat hergestellt werden. Jetzt stellt man es aus Aethylschwefelsäure und Kaliumbromid her.



Reines Aethylbromid stellt eine farblose, lichtbrechende, leicht bewegliche, durchaus nicht unangenehm, chloroformartig riechende Flüssigkeit dar vom spec. Gewicht 1,4735 bei 15° (mit einem Procent Alkohol, welcher dem Präparat der besseren Haltbarkeit wegen zugesetzt ist, zeigt es das spec. Gew. 1,457 bei 15°). Es reagire neutral, sei vollkommen flüchtig, siede bei 38—40° C. Das giftige Aethylenbromid siedet bei 129°.

Mit gleichen Theilen conc. Schwefelsäure geschüttelt, bleibe die Mischung während 1 Stunde farblos (org. Schwefelverbindungen oder Amylverbindungen). Die wässrige Ausschüttelung zeige mit 1 Tropfen Silbernitratlösung (1 : 20) versetzt, nach 5 Minuten nur eine schwache Opalescenz (Bromwasserstoffsäure, Bromalkalien). Aethylbromid gebe nicht die Isonitritreaction (Chloroform).

Aethyläther $C_2H_5 \cdot O C_2H_5$.

Aether. Schwefeläther.

Der Aethyläther wurde und wird namentlich noch in England an Stelle von Chloroform zur Narcose verwendet. Innerlich genommen wirkt er beruhigend und ist als Hoffmann's Tropfen, Spiritus aethereus, eine Mischung aus 1 Theil Aether und 3 Theilen Spiritus, ein viel gebrauchtes Volksheilmittel. Der im Handel befindliche Aether besitzt, je nachdem er geringere oder grössere Mengen von Wasser und Alkohol enthält, ein verschiedenes spec. Gew. Der reine, jetzt officinelle, absolute Aether hat ein spec. Gew. von 0,72 bei 15° und siedet bei 35°. Aether ist eine klare, farblose, neutrale dünnflüssige, lichtbrechende, entzündliche und äusserst flüchtige Flüssigkeit mit eigenartig erfrischendem Geruch und kühlendem, bitterlichen Geschmack.

Mit gleichem Volum sehr verdünnter empfindlicher blauer Lackmusklösung geschüttelt, verursache der Aether keine Rothfärbung (freie Säure).

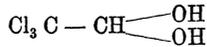
Auf Watte verdampfend hinterbleibe kein fuselartiger Geruch (Aldehyd). Gerbsäure mit Aether geschüttelt, muss sich pulverförmig, nicht klebrig wieder absetzen (Wasser).

Aether mit dem gleichen Volum einer alkalischen Lösung von Quecksilbermonooxychlorid (50 Th. Kaliumcarbonat in 200 Th. Wasser gelöst, mit einer Lösung von 3 Th. Quecksilberchlorid in 50 Th. Wasser tüchtig gemischt, 2—3 Stunden stehen lassen und filtriren) einige Zeit recht kräftig geschüttelt, darf nach 20—30 Minuten keinen voluminösen weissen Niederschlag, der, abfiltrirt und mit Kalilauge erhitzt, sich schwarz färben würde, ausscheiden (Amylalkohol). Aether mit $\frac{1}{10}$ Volum Kaliumjodidlösung in einem vollen geschlossenen Glasstöpselgefäss geschüttelt, darf, nachdem er eine Stunde im zerstreuten Tageslicht gestanden, keine Färbung zeigen (Wasserstoffsuperoxyd).

Trichlormethylcarbonsäure CCl_3COOH .

Acidum trichloraceticum. Trichloressigsäure.

Die Trichloressigsäure ist erst im Jahre 1889 und 1890 (Ehrmann) als Aetzmittel namentlich bei Nasen- und Rachenkrankheiten empfohlen worden. Sie stellt farblose, durchsichtige, glashelle, hygroskopische Krystalle von etwas stechendem Geruch dar, welche (trocken) bei 55° schmelzen und bei etwa 195° sieden. Mit Natriumcarbonatlösung erwärmt, entsteht aus Trichloressigsäure Kohlensäure und Chloroform. (Identität. Vom Chloralhydrat unterscheidet sie sich durch die stark saure Reaction). 10 ccm der wässrigen Lösung (1 : 10) mit 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübt werden (Salzsäure).

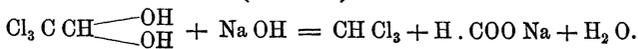
Trichloraldehydrat.

Chloralum hydratum. Chloralhydrat.

Dem Chloralhydrat kommt eine gewisse Berühmtheit in der Geschichte der Arzneimittel zu, denn durch seine Einführung im Jahre 1871 hat Prof. O. Liebreich zuerst den Weg betreten, die Krankheiten mehr rationell zu behandeln, der chemischen Constitution eines Heilmittels eine grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden und aus der Constitution sammt der physiologischen Wirkung eines Körpers Schlüsse auf die Wirkung ähnlich constituirter chemischer Verbindungen zu ziehen und dieselben der pharmakologischen Prüfung zu unterziehen.

Das Chloralhydrat eröffnete den Reigen der „neueren Arzneimittel“, welcher bei den enormen Fortschritten der organischen Chemie einen guten Boden zur kräftigen Ausdehnung gefunden hatte. Namentlich in den letzten Jahren ist die fieberhafte Hast, mit welcher neue Arzneimittel dargestellt, pharmacologisch und therapeutisch geprüft, den praktischen Aerzten übergeben wurden, fast zur Krankheit geworden. Es fristen auch viele dieser mit grossem Pomp auf den Markt geworfenen neueren Arzneimittel oft nur ein sehr kurzes Dasein, da spätere Beobachtungen zeigten, dass man in der ersten Freude, ein neues Arzneimittel gefunden zu haben, doch etwas zu sanguinisch war. Aber es unterliegt keinem Zweifel, dass die Neuzeit auf dem Gebiete der Therapie ungeheure Fortschritte gemacht hat und der leidenden Menschheit manche segensvolle Medicamente zugeführt wurden.

Chloralhydrat bilde farblose, durchsichtige, luftbeständige, trockene, bei 58° schmelzende Krystalle von schwach bitterem, ätzenden Geschmacke, und stechendem Geruch. Sie lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und in 5 Theilen Chloroform. Mit Natronlauge erwärmt, zersetzt es sich in ameisensaures Salz, Wasser und Chloroform, welches durch den Geruch wahrgenommen werden kann (Identität).



Die spirituöse Lösung darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röthen und darf durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt werden (Chlorwasserstoffsäure). Im trockenen Probirrohr erhitzt, darf es keine entzündbaren Dämpfe entwickeln (Alkoholat). Mit reiner concentrirter Schwefelsäure vermischt, muss sich an der Oberfläche der Säure Chloral abscheiden, ohne dass eine Bräunung eintritt (fremde Chlorverbindungen oder Chloralalkoholat).

Zur quantitativen Werthbestimmung des Chloralhydrats zerlegt man dasselbe mit einem abgemessenen Volum überschüssiger Normalnatron-

lauge (wobei sich Ameisensaures Salz und Chloroform bildet) und titirt alsdann mit Normalsäure zurück. So viele Cubikcentimeter der Säure weniger gebraucht werden als Normalnatronlauge zugesetzt war, kommen als Ameisensäure oder deren äquivalente Menge Chloralhydrat in Anrechnung. Jedes Cubikcentimeter Normalnatronlauge zeigt 165,5 Chloralhydrat an. Versetzt man daher eine Lösung von 2,0 g Chloralhydrat mit 20 ccm Normalnatronlauge, erwärmt 20—30 Minuten, so werden 79 ccm der $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure zur Neutralisation nöthig sein.

Nach Genuss von Chloralhydrat tritt im Harn Urochloralsäure auf.

Trichloraldehydformamid.

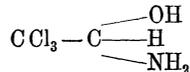


Chloralum formamidatum. Chloralformamid.

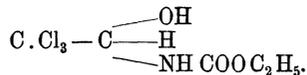
Chloralformamid, fälschlicher Weise Chloralamid genannt, wurde im Jahre 1889 von v. Mehring als Schlafmittel empfohlen. Es soll dem Chloralhydrat vorzuziehen sein, weil es die Herzthätigkeit nicht in gleichem Maasse ungünstig beeinflusst wie jenes. Dies konnten neuere Untersuchungen jedoch nicht völlig bestätigen. Chloralformamid entsteht durch directe Addition gleicher Molecüle Trichloraldehyd und Formamid.



Chloralformamid stellt farblose, glänzende, geruchlose, bitterschmeckende Krystalle dar, welche bei 114—115° schmelzen und in wässriger Lösung über 60° erhitzt in ihre Componenten Chloral und Formamid zerfallen. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt sich Chloralformamid unter Bildung von Chloroform, welches durch den Geruch wahrgenommen werden kann und von Ammoniak, welches nach dem Erkalten durch einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab an dem sich bildenden Nebel erkannt wird. Ebenfalls dieser Gruppe angehörend und als Schlafmittel empfohlene Mittel sind das Trichloraldehydammonium, Chloralammonium



und der Trichloraldehyd — Carbaminsäureäthyläther (Chloralurethan, Uralin).



Die unter dem Namen „Somnal“ im Handel befindliche Flüssigkeit ist nach Ritsert ein Gemisch von Urethan, Chloralhydrat (ev. etwas Chloralalkoholat) und Alkohol.

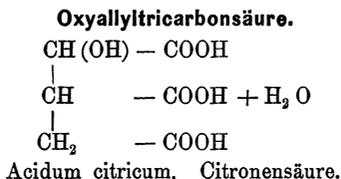
Propenylalkohol $C_3H_5(OH)_3$.
Glycerinum. Glycerin.

Glycerin findet in der Therapie meist äusserliche Anwendung, aber auch innerlich wird es gegeben in Verbindung mit Silbernitrat oder rein in grossen Mengen bei Diabetes. In der Technik der Sprengstoffe, des zur Darstellung des Dynamits verwendeten Trinitroglycerins, findet es eine sehr ausgedehnte Anwendung.

Das Glycerin wird durch Verseifen thierischer und pflanzlicher Fette mit Aetzalkalien, Bleioxyd oder überhitzten Wasserdämpfen gewonnen. In der Darstellung des Rohglycerins und in der Reinigungsmethode dieses, einestheils durch Zusatz von Fällungsmitteln (raffinirtes Glycerin), anderntheils durch die hohe Temperatur bei der Destillation des Glycerins, liegen die Gründe, warum ein absolut reines Glycerin bis jetzt nicht im Handel zu erhalten ist.

An ein medicinisch zu verwendendes Glycerin stellt man jetzt folgende Anforderungen:

Glycerin sei farblos, auch in der Wärme des Wasserbades geruchlos, von syrupartiger Consistenz, von rein süssem, nicht kratzendem Geschmack. Mit Wasser verdünnt, verändere es Lackmus nicht und verdampfe auf einem Uhrschildchen gleichmässig erhitzt, ohne Hinterlassung eines Rückstandes (Metalle, Salze, Zucker, Traubenzucker). Eine Mischung aus 5 ccm Glycerin und 5 ccm Salmiakgeist, im Wasserbade in einem in einem Glaskölbchen stehenden Reagirglas bis zum Aufwallen der Mischung erhitzt, mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, aus dem Wasserbade herausgenommen und bei Seite gesetzt, darf innerhalb 5 Minuten weder eine Ausscheidung metallischen Silbers noch eine Gelbfärbung zeigen. Es wurde von vielen deutschen Glycerinfabrikanten geltend gemacht ein Glycerin, welches diese Reaction hält, nicht liefern zu können. Verfasser hatte Glycerin von der Firma Sarg & Sohn in Wien und G. Orth in Barmen in Händen, welches zwar nicht den Anspruch auf absolute Reinheit machen konnte, aber diese Silberreaction vollständig aushielt, auch dann, wenn sie vorsichtig unter stetem Schütteln über freier Flamme vorgenommen wurde. Ueberschichtet man nach Gützkow-Ritsert concentrirte Schwefelsäure, welche etwas Resorcin gelöst enthält, vorsichtig mit dem zu untersuchenden Glycerin, so darf sich auf der Trennungsschicht keine röthliche Zone zeigen (Eisen- und Zersetzungsproducte des Glycerins durch Hitze). Um Oelsäuren im Glycerin nachzuweisen, erhitzt man dasselbe mit einigen Tropfen Phosphorsäure, lässt erkalten, schüttelt mit Aether aus und lässt den Aether verdunsten. Dabei darf kein fettiger oder unangenehm riechender Rückstand hinterbleiben.



Die Citronensäure, meist aus dem Saft unreifer Citronen gewonnen, hat keinen hervorragenden therapeutischen Werth, ist aber beliebt zu Brausemischungen und dient zur Darstellung mancher Salze wie Ferrum citricum, Magnesia citrica efferv.

Sie bildet farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche bei 30—40° verwitern, bei hoher Temperatur schmelzen und beim Verbrennen nur einen geringen Rückstand hinterlassen (Salze). Sie löst sich in 0,54 Th. Wasser, in 1 Th. Weingeist und in etwa 50 Th. Aether. Die wässrige Lösung (1 : 5), mit dem 3fachen Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers geschüttelt, darf durchaus keine Bräunung oder Fällung zeigen (Kupfer, Blei), auch nicht nach Zusatz von Ammoniak (Eisen etc.) Durch Ammoniumoxalat oder Bariumnitrat darf die wässrige Lösung erst nach einiger Zeit schwach getrübt werden, in Folge von Spuren von Kalk oder Schwefelsäure.

1 ccm der wässrigen Lösung, mit 40—50 ccm Kalkwasser versetzt, bleibt klar (Oxalsäure), lässt aber beim Erhitzen einen flockigen Niederschlag von citronensaurem Kalk fallen, welcher sich beim Erkalten innerhalb 3 Stunden wieder löst (Identität). In concentrirter Schwefelsäure 1 Stunde auf 60° erwärmt, soll die Citronensäure höchstens eine geringe Gelbfärbung bewirken (Weinsäure).

B. Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette.

(Aromatische Verbindungen.)

Benzophenol¹⁾ C₆H₅. OH.

Acidum carbolicum. Carbolsäure.

Das Benzophenol, kurzweg „Phenol“ genannt, wird aus der zwischen 160—200° überdestillirenden Fraction des Steinkohlentheeröls gewonnen. Vor der Einführung des Quecksilberchlorids, des Königs der antiseptischen Mittel, in die Therapie war das Phenol unbestritten das wichtigste Antisepticum. Auch heute noch wird es von vielen Aerzten seiner geringeren Giftigkeit und mancher anderen guten Eigenschaften wegen dem Queck-

¹⁾ Vergl. auch das über Carbolsäure bei „Theerdestillation“ S. 17 Gesagte.

silberchlorid vorgezogen. Ausser zu desinfectorischen Zwecken findet das Phenol eine ausgedehnte technische Verwendung, so zur Darstellung von Salicylsäure, vielen Farbstoffen und namentlich zur Bereitung von Trinitrophenol der sogenannten Pikrinsäure, welche in grossen Quantitäten zu Sprengstoffen, rauchlosem Schiess-Pulver etc. Verwendung findet.

Das reine Phenol (Phenolum absolutum) bildet lange, farblose Nadeln (aus Petroleumäther krystallisirt) oder krystallinische Massen, welche sich an der Luft allmählich roth färben (Thiophenderivate und Metalle); es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, schmilzt zwischen 40—42° C. und destillirt zwischen 178—182° C., löst sich in 15 Th. Wasser von 15° C. auf (wenn nicht, so sind höhere Homologen des Phenols vorhanden) und bildet mit 8—10 Proc. Wasser versetzt eine bei mittlerer Temperatur flüssigbleibende, fast neutral reagirende Verbindung, welche man als Phenolhydrat ansieht und die Zusammensetzung $(C_6 H_5 \cdot OH)_2 H_2 O$ zuerkennt.

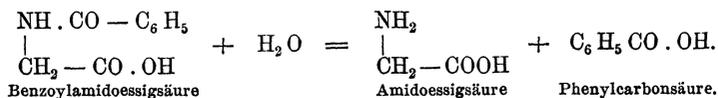
Phenolum liquefactum (Acidum carbolicum liquefactum der Pharmakopoë) ist eine Lösung von 10 Th. Wasser in 90 Th. reinem Phenol. 10 ccm der Lösung dürfen nach Zusatz von 2,3 ccm Wasser bei 15° C. nicht bleibend getrübt werden, andernfalls hat das Präparat einen höheren Wassergehalt.

Phenylcarbonsäure $C_6 H_5 COOH$.

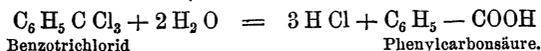
Acidum benzoicum. Benzoësäure.

Als Medicament soll nur die aus zimmtsäurefreiem Harz (Siambenzoë) sublimirte Benzoësäure, nicht aber die aus dem Harn von Pferden und Kühen synthetisch dargestellte verwendet werden. Zur synthetischen Darstellungsweise der Benzoësäure können 3 Wege eingeschlagen werden:

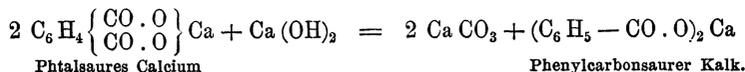
1. Aus Benzoylamidoessigsäure (Hippursäure) durch Kochen mit starken Säuren:



2. Aus Benzotrichlorid (dieses wieder aus Toluol erhalten):



3. Aus Phtalsäure:



Anwendung findet sie hauptsächlich bei catarrhalischen Affecten und zwar meist in Verbindung mit Opiaten.

Aus Wasser und Weingeist krystallisirt sie in farblosen, biegsamen, platten Nadeln oder Plättchen, welche bei 121,4° schmelzen, bei 241°, ohne sich

zu zersetzen destilliren und dabei keinen Rückstand hinterlassen. Bei 0° erfordert: 1 Theil Benzoëssäure 640 Theile, bei 17,5° 372 Theile und bei 100° nur 17 Theile Wasser zur Lösung. Von Alkohol gebraucht sie 2 Theile und von Aether 3 Theile zur Lösung.

Die Reinheit der Benzoëssäure ist vornehmlich an ihrem Schmelzpunkt und an ihren Löslichkeitsverhältnissen erkennbar. Zum Identitätsnachweis der aus Harz gewonnenen Säure dient am besten folgende Methode:

0,1 g der Säure giebt mit 1 ccm Ammoniak eine gelb- bis bräunliche trübe Lösung (bedingt durch die brenzlichen Harnstoffe), die nach Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos werden soll. Gleiche Theile Säure und übermangansaures Kali mit 10 Theilen Wasser erwärmt, dürfen nach dem Erkalten keinen Geruch nach Bittermandelöl erkennen lassen (Zimmtsäure).

0,2 g Benzoëssäure mit 0,3 g Calciumcarbonat gemischt, nach Zusatz von etwas Wasser eingetrocknet und geglüht, müssen einen Rückstand hinterlassen, der in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt, durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt werden darf (Toluolbenzoëssäure bez. Benzylchloridbenzoëssäure). Die Säure soll sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen ohne Aufbrausen lösen und keine erhebliche Bräunung der Schwefelsäure hervorrufen (Oxalsäure, Hippursäure, Citronensäure, Weinsäure, Zucker). Eisenchlorid darf in der filtrirten, neutralisirten Benzoëssäurelösung keine Violettfärbung hervorrufen (Salicylsäure).

Das Natronsalz der Benzoëssäure, welches vor Jahren gegen die verschiedensten Krankheiten angewandt wurde, verliert immer mehr an therapeutischer Werthschätzung, denn meist aus synthetischer Benzoëssäure hergestellt, mangeln ihm die brenzlichen Oele der Harzbenzoëssäure, welchen die hauptsächlichste Heilwirkung zugeschrieben wird.

Orthooxybenzoëssäure.



Acidum salicylicum. Salicylsäure.

Salicylsäure ist eines der ältesten synthetischen Arzneimittel, die Eingang in die Therapie gefunden haben (1874). Die Säure war lange Zeit das beliebteste Rheumatismussmittel und Antisepticum, wie es auch heute noch in ausgiebigstem Maasse zur Herstellung von Verbandmitteln und Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln dient. Von Salzen ist namentlich das Natronsalz ein werthvolles Antipyreticum. In der Technik wird die Säure in grossen Quantitäten zur Darstellung von gelben Farbstoffen, den „Chrysaminen“, benutzt.

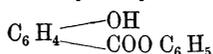
Nachdem bisher die deutschen Firmen Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering zu Berlin und Dr. von Heyden, Nachfolger in Radebeul, gewetteifert haben, die reinsten Präparate darzustellen, wurde im letzten Jahre von englischer Seite bemerkt, dass die reinsten synthetischen Salicylsäuren immer noch nicht physiologisch reine Säuren wären, da deren physiologische Wirkung eine andere sei, als die der natürlichen Salicylsäure. Wie wir hören, bringen jetzt die deutschen Firmen auch sogenannte physiologisch reine Säure (durch Umkrystallisiren des Kalksalzes gereinigt) in den Handel.

Zu arzneilichen Zwecken soll nur die recrystallisirte und die dialysirte Säure verwendet werden, während die präcipitirte und die sublimirte zu technischen Zwecken und zur Darstellung von Verbandstoffen dient.

Die reine Salicylsäure bildet meist weisse, zarte Krystallnadelchen, welche durchaus keinen phenolartigen Geruch haben und zwischen 156 und 157° schmelzen, auf Platinblech erhitzt, ohne Verkohlung vollkommen sich verflüchtigen und sich in concentrirter Schwefelsäure fast ohne Färbung auflösen (harzartige Körper). Die spirituöse Lösung färbe sich auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridflüssigkeit dauernd blau-violett (Identität). Die spirituöse, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung, mit Silbernitratlösung versetzt, darf keine weisse Fällung von Chlorsilber zeigen (Chlornatrium). Beim Verdunsten der spirituösen Lösung an staubfreiem Orte hinterbleiben auch an den äusseren Rändern farblose Krystalle (Farbstoffe). In Chloroform löse sich Salicylsäure völlig und klar auf (α -Oxyisophtalsäure). Mit der 5 fachen Menge Wasser, welches eisenfreies Calciumcarbonat aufgeschwemmt enthält, erhitzt, auf den 3. Theil des Volumens eingekocht und nach dem Erkalten durch Watte gegossen, die Mutterlauge auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, zur Krystallisation gebracht, mit gleichem Volumen Wasser verdünnt, durch Watte gegossen und abermals auf etwa 1 cem eingedampft. Beim Versetzen dieser Flüssigkeit mit Salzsäure scheidet sich ein öliger Tropfen auf dem Boden des Reagensglases aus, sobald ein Kresotinsäuregehalt von 3—5 Proc. vorhanden ist.

Die mit Natriumcarbonatlösung übersättigte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Lässt man den Aether alsdann auf einem Uhrglase verdunsten, so darf kein Phenolgeruch hinterbleiben (Phenol).

Phenylsalicylat.

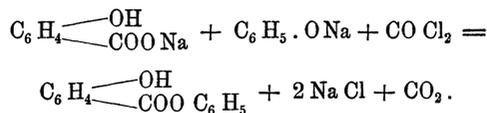


Salolum. Salicylsäure-Phenyläther.

Der Salicylsäure-Phenyläther wurde von Nencki dargestellt und von Sahli im Jahre 1887 unter dem Namen Salol als Antineuralgicum und Antiparasiticum empfohlen. In Dosen von 2 g wirkt es sehr gut bei

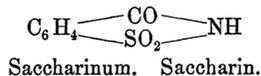
acutum Rheumatismus und bei neuralgischen Kopfschmerzen. Da dieser Aether leichter durch Alkalien als durch Säuren verseift wird, wandte man ihn gegen Cholera an, da man annahm, dass das Salol sich im alkalischen Darmsafte durch Verseifung in Salicylsäure und in Phenol spalte, also Antiseptica liefere, welche das Weitergedeihen der Cholera-bacillen verhindern (Löwenthal, Hueppe). In neuerer Zeit wurde Salol innerlich gegen Gonorrhoe angewandt, da man fand, dass im Salolharn die Eiterkokken nicht gedeihen.

Die Darstellung geschieht nach Eckenroth durch Einleiten von Phosgenas in ein Gemisch von molecularen Mengen Phenolnatrium und salicylsaurem Natrium.



Salol ist ein feinkrystallinisches Pulver, welches farblos, geschmacklos und nicht nach Wintergrünöl riechen darf, sondern beinahe geruchlos sein muss. Es schmilzt bei 42—43°, löst sich in 10 Th. Alkohol, 0,3 Th. Aether und ist in Wasser dagegen fast unlöslich. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrenne es ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen). Werden 0,5 g Salol in 5 ccm Alkohol gelöst, mit 15 ccm Wasser, welchem 1 Tropfen Eisenchlorid zugemischt ist, versetzt; so entsteht eine violette Färbung, welche nach 10 Minuten verschwindet. (Freie Salicylsäure oder Phenol ist vorhanden, wenn die Färbung bestehen bleibt.)

Orthosulfaminbenzoesäureanhydrit.



Das Saccharin-Fahlberg (nicht zu verwechseln mit Saccharin-Péligot) ist kein eigentliches Arzneimittel, aber es hat wegen seiner Süßigkeit, welche 280 Mal stärker als die des Rohrzuckers ist, in der Pharmacie ebenso wie zur Versüßung von Nahrungs- und Genussmitteln eine weite Verwendung gefunden. Besonders wichtig ist seine Anwendung als Versüßungsmittel der Speisen und Getränke für Diabetiker, denen der Genuss von Zucker, Mehl und Stärke untersagt ist. Eine ihm früher nachgerühmte antiseptische Wirkung besitzt es nur in geringem Grade.

Das Saccharin ist ein weisses, fast geruchloses, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen über 200° deutlich nach Bittermandelöl riecht. 1 Th. Saccharin löst sich in 250 Th. kaltem, in 30 Th. siedendem Wasser, ferner in 30 Th. Alkohol und 100 Th. Aether. Mit Basen verbindet es

sich zu orthosulfoaminbenzoësauren Salzen, welche den gleichen süssen Geschmack besitzen und in Wasser viel leichter löslich sind. Der Schmelzpunkt des Saccharins liegt bei 200°. Mit wenig Resorcin und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erzeugt das Saccharin (2 mg) eine gelbrothe, dann dunkelgrüne Färbung. Löst man nach dem Erkalten die Masse in Wasser und übersättigt mit Natronlauge, so macht sich eine grüne Fluorescenz bemerkbar (Identität).

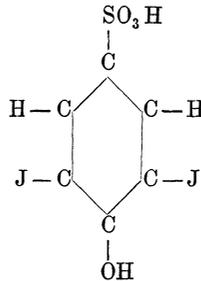
Das reine Saccharin verdampft, auf dem Platinblech erhitzt, ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen), bräunt sich nicht beim Erwärmen mit H_2SO_4 (Kohlehydrate), löst sich in Kalilauge klar auf und reducirt in dieser Lösung Fehling'sche Lösung nicht in der Wärme (Traubenzucker, Milchzucker). In heiss bereiteter Lösung giebt es durch Eisenchlorid weder einen Niederschlag (Benzoësäure), noch durch Fe_2Cl_6 eine Violettfärbung (Salicylsäure). Eine Lösung von 0,2 g Saccharin in 5 ccm natriumcarbonathaltigem Wasser fällt das Saccharin mit Kupfersulfat als Kupfersaccharinat.

Das Filtrat, mit Kalilauge erhitzt, darf nur einen dunklen Niederschlag geben, sich dagegen nicht azurblau färben (Mannit).

In Frankreich ist der Zusatz von Saccharin zu Nahrungs- und Genussmitteln als gesundheitsschädlich untersagt, dagegen wird in Oesterreich und Deutschland dem Saccharin eine solche Schädlichkeit auf den Organismus nicht zuerkannt, nur verlangt man die Angabe des Saccharinzusatzes. Um in Arzneimitteln, Wein, Bier, Senf, Fruchtsäften, Conserven etc. einen Saccharinzusatz nachzuweisen, verfährt man folgendermassen:

Das Prüfungsobject wird mit ausgewaschenem Sande vermischt, zur Trockne eingedampft, mit 1—2 ccm Phosphorsäure (ca. 30 Proc.) versetzt und hierauf mit einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Petroläther ausgezogen, indem man den Rückstand beständig auflockert und erhitzt.

Die Extraction wird fortgesetzt, bis ca. 200 ccm Filtrat erhalten sind. Die Filtration darf nicht durch Papier, sondern muss durch gereinigten Asbest geschehen. Der Aether-Petroleumätherauszug wird auf dem Wasserbade verdunstet, der erhaltene Rückstand durch Natriumcarbonatlösung aufgenommen, die Lösung wieder zur Trockne gebracht, mit der 4 bis 5 fachen Menge festen Natriumcarbonats gemischt und in schmelzenden Kalisalpeter langsam eingetragen. Die weisse Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst und in der erhaltenen Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure die gebildete H_2SO_4 durch Bariumchlorid nachgewiesen, eventuell quantitativ bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode hat die Anwesenheit von schwefelsauren Alkalien, Gerbstoffen, Eiweissstoffen auf das Resultat keinen Einfluss.

Dijodparaphenolsulfonsäure.

Acidum sozodolicum. Sozodolsäure.

Aus der Dijodparaphenolsulfonsäure werden von der Firma Trommsdorff in Erfurt seit 1887 eine Anzahl Salze (Kalium, Natrium, Lithium, Zink, Quecksilber) dargestellt, welche als „Sozodolsalze“ in den Handel kommen und in der Therapie als Ersatz für Jodoform, vor welchem sie den Vorzug der Geruchlosigkeit haben, dienen sollen. Besonders beliebt ist ihre Anwendung bei Mycosen, Geschwüren und in der rhino- und laryngologischen Praxis.

Da auf alle einzelnen Präparate hier nicht eingegangen werden kann, soll nur eine allgemeine Charakteristik derselben gegeben werden.

Alle Sozodolsalze geben, mit Kaliumchlorat und Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung erwärmt, Chloranil, welches sich in goldglänzenden Plättchen abscheidet und sich deutlich durch einen charakteristischen Geruch zu erkennen giebt.

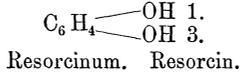
Alle Sozodolsalze geben beim Erwärmen mit Salpetersäure (1:4) unter Entwicklung von Joddämpfen Pikrinsäure, die sich in gelben Plättchen abscheidet. Ferner entwickeln alle Sozodolsalze beim Erhitzen roth-violette Dämpfe von Jod.

Das wichtigste der Salze, das Kaliumsalz, ist ein feines, weisses Krystallmehl, welches sich beim Erhitzen auf dem Platinblech sehr stark aufbläht und den unangenehmen Geruch nach Jodphenol entwickelt. Verascht, in wässriger Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, entsteht ein gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Das Kaliumsalz ist in Alkohol unlöslich, löst sich aber im Wasser von 15° zu 1 Procent. Werden 20 ccm dieser wässrigen Lösung mit 2 Tropfen Silbernitratlösung (1:20) versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure lösen soll (gelblich weisse Trübung zeigt Spuren freien Jods an). Dieselbe Lösung mit einigen Tropfen Chlorbariumlösung versetzt, giebt einen weissen Niederschlag, welcher sich im Wasser beim Erwärmen völlig lösen soll (Schwefelsäure). Verdünnte Schwefelsäure soll keine Trübung verursachen (Baryt). Schwefelammon

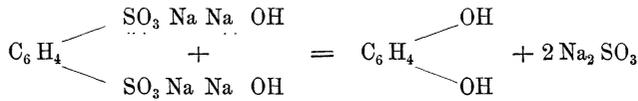
und Schwefelwasserstoff dürfen in einer 0,25 procentigen Lösung keine Trübung hervorrufen, ebensowenig darf durch Schütteln mit Bromwasser eine Trübung hervorgerufen werden (Phenolkalium).

Metadioxybenzol.



Resorcin findet meist äusserliche Anwendung in Salben bei Hautkrankheiten, in Lösung zum schmerzlosen Aetzen bei Diphtherie, ferner zu Augenwässern, Inhalationen und zu Wundverbänden. Innerlich wird es als antifermentatives Mittel bei Magencatarrh gegeben.

Seine Darstellung geschieht aus metabenzoldisulfosaurem Natrium durch Schmelzen mit Kalihydrat und nachheriger Zersetzung des Natronsalzes mit Salzsäure.

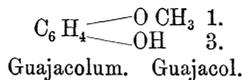


Resorcin ist ein farbloses oder schwach gelbliches krystallinisches Pulver, welches völlig trocken bei 118° schmilzt und 276° siedet. Es hat einen ganz schwachen, eigenartigen, jedoch hat es keinen Phenolgeruch; es löst sich leicht in Wasser, Aether und Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. In Substanz mit Phtalsäureanhydrit geschmolzen, alsdann die Schmelze in Wasser gelöst, zeigt nach dem Uebersättigen mit Alkali prächtig grünvolle Fluorescenz (Fluorescein) (Identitätsreaction).

Es reagire neutral (Salzsäure), löse sich in Wasser farblos (emphyreumatische Stoffe), schmelze nach dem Trocknen nicht unter 500° und verbrenne ohne Rückstand.

Im Harn erscheint Resorcin nach internen Gaben als Aetherschwefelsäure und färbt den Harn dunkel. Zum Nachweis wird der Harn auf ein kleines Volumen eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten filtrirt, mit Schwefelsäure gekocht, mit Aether ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand eventuell nach vorangegangener Reinigung der Fluoresceinreaction unterworfen.

Orthodioxybenzol-Monomethyläther.



Nachdem die Behandlung der Phthisis nach Sommerbrodt und Fräntzel mittelst Kreosots viele Anhänger gefunden, wurde von Sahli

(Bern) die Verwendung des im Kreosot enthaltenen Guajacols, welches der hauptsächlich wirkende Bestandtheil des Kreosots ist, als rationelleres Heilmittel gegen Phthisis empfohlen.

Das Guajacol für den medicinischen Gebrauch (Hartmann und Hauers, Hannover) ist eine farblose, mild aromatisch riechende, bei 200° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1171 bei 15° C. und von neutraler Reaction. In Wasser löst es sich wenig, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt (Identität). Mit gleichem Volumen Natronlauge von 1,30 spec. Gewicht bildet reines Guajacol bei 15° C. einen Krystallbrei, während unreines flüssig bleibt. Mit dem doppelten Volumen Petroleumbenzin bei 20° C. geschüttelt, scheidet es sich vollständig wieder ab, ebenso beim Mischen mit dem gleichen Volumen Glycerin von 1,19 spec. Gew. (Unreines G. löst sich ganz oder theilweise auf.)

Phenylacetamid.



Acetanilid. Antifebrin.

Das Acetanilid wurde im Jahre 1885 von Cahn und Hepp als Antipyreticum erkannt und hat sich bis heute, da es sehr prompt die Temperatur erniedrigt und den grossen Vorzug der Billigkeit hat, namentlich in der Armenpraxis als ein sehr schätzenswerthes Arzneimittel erwiesen.

Als üble Nebenwirkung wurde häufiger Cyanose und das Eintreten von Collaps beobachtet, die jedoch meist auf ungewöhnlich hohe Dosen oder die Unreinheit der Präparate zurückgeführt werden dürften. Bei rationeller Ordination und Verwendung von reinem Präparat werden die beobachteten Nebenwirkungen nicht eintreten.

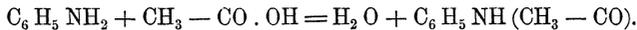
Durch die Entdeckung der fieberwidrigen Eigenschaften des Acetanilids wurde der damaligen Forschung, die sich hauptsächlich darauf richtete, ein synthetisches Chinin darzustellen, und zu den Körpern Thallin und Kairin führte, eine neue Richtung gegeben, welche für die Ansicht, dass gewisse bestimmte Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und Wirkung eines Arzneimittels bestehen, eine starke Stütze gegeben hat.

Durch die Einführung des Acetylradicals in die Amidogruppe des Anilins wurde dessen grosse Giftigkeit abgeschwächt und es zu einem für den menschlichen wie thierischen Organismus relativ unschädlichen Mittel gestaltet. Da diese Acetylierung der Amidogruppe aber zugleich auch einen Körper mit fieberwidrigen Eigenschaften schuf, so versuchte man die Acetylierung anderer, dem Anilin ähnlich constituirter Verbindungen und

erlangte in der durch Acetylirung des Amidophenyläthyläthers ein Fiebermittel von gleicher Wirkung, das Phenacetin, welchem die Eigenschaften, Cyanose zu geben, abgehen, ebenso den Methyläther und das Methylacetanilid, Exalgin. Dieser Körper, welcher Acetanilid ist, dessen zweiter Amidwasserstoff durch Methyl ersetzt ist, hat eine etwas weniger energische, Temperatur erniedrigende Kraft, jedoch ist durch die Einführung der Methylgruppe die analgetische, die schmerzstillende Kraft, aber zugleich auch die Giftigkeit erhöht worden.

Zum Studium der Frage, welche Beziehung zwischen Constitution und physiologischer Wirkung herrscht, bietet das Gebiet dieser Körperklasse ein ausgezeichnetes Feld, zumal man gefunden hat, dass nach Einnahme der Amidoverbindung, so namentlich gewisser Phenylhydrazinverbindungen, die rothen Blutkörperchen im hohen Maasse vermindert, zerstört werden, also durch Verminderung der rothen Blutkörperchen eine Temperaturerniedrigung stattfindet. Da man aber andererseits weiss, dass diese Temperaturerniedrigung nur in dem kranken Körper stattfindet, nicht aber in dem gesunden, so muss die Wirkung als eine chemische Reaction in dem durch Krankheit (Fieber) veränderten Blute angesehen werden, ganz analog der Wirkung, welche durch die Koch'sche Injection nur in den kranken Theilen, nicht aber in den gesunden zur Geltung kommt.

Zur Darstellung des Acetanilids werden gleiche Theile Anilin und Eisessig so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt.



Man giesst dieselbe noch heiss in die dreifache Menge kalten Wassers, sammelt die ausgeschiedene Masse nach 24 Stunden, wäscht sie mit kaltem Wasser nach, presst ab und krystallisirt sie durch Auflösen in einem Gemisch aus 1 Th. Alkohol und 2 Th. Wasser nach Entfärbung mit Thierkohle um. Da auf diese Weise gereinigt dem Acetanilid immerhin noch Acetoluid und Spuren von Anilin anhaften können, sollte ein Acetanilid für den Medicinalgebrauch stets noch nach der von Ritsert angegebenen Methode (Pharm. Ztg. 1890 No. 40) gereinigt werden. Der kochend heissen wässerigen Lösung wird so lange Kaliumpermanganat zugesetzt, bis eine bleibende Rothfärbung eingetreten ist. Alsdann wird das ausgeschiedene Mangansuperoxyhydrat abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Wenn nöthig, werden die gesammelten Krystalle zur Entfernung anhängenden Mangansuperoxyds nochmals aus Aether umkrystallisirt.

Acetanilid krystallisirt in farblosen, glänzenden, geruch- und fast geschmacklosen Blättchen, oder rhombischen Tafeln. Völlig rein 2 Stunden bei 105° getrocknet, schmilzt es bei 14° C. und siedet unzersetzt bei 295°. Es löst sich in etwa 190 Th. kalten und etwa 18 Th. siedenden Wassers

und zeigt dann neutrale Reaction. Durch Kochen mit Aetzkalkalien oder Mineralsäuren wird die Acetylgruppe wieder abgespalten und Anilin zurückgebildet. Auf diese Eigenschaft und den Nachweis des gebildeten Anilins gründen sich verschiedene Identitätsnachweise des Acetanilids.

Der Schmelzpunkt liege bei 114° C.

0,1 zerriebenes Acetanilid löse sich in 1 ccm concentrirter Salzsäure beim Umschütteln klar auf, scheidet sich aber nach einigen Augenblicken als salzsaures Salz fast vollständig wieder aus (Methylacetanilid scheidet sich nicht wieder aus). Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure bleibt das Gemisch vollkommen farblos (Oxyäthyl- und Oxymethylacetanilid verursachen nach einiger Zeit eine Gelb- oder Braunfärbung). (Identität.)

0,1 Acetanilid mit 2 ccm concentrirter Salzsäure mehrere Male aufgekocht, nach dem Erkalten mit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser versetzt, nehme eine schön kornblumenblaue Farbe an, die nach einiger Zeit wieder verschwindet (Identität).

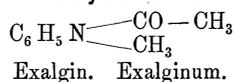
0,1 Acetanilid wird mit 2 ccm conc. Salzsäure mehrmals aufgekocht, mit 1 ccm Spiritus versetzt, noch einmal zum Aufkochen erhitzt und alsdann in einem verstöpselten Gefäße zum Erkalten bei Seite gestellt. Die erkaltete Flüssigkeit riecht deutlich nach Essigäther (Acetylradical).

Wird einer wässerigen Lösung 1 : 30 nach dem Aufkochen ein Tropfen einer 0,1proc. wässerigen Kalipermanganatlösung zugesetzt, so muss die Lösung 5 Minuten lang schwach rosa gefärbt bleiben. (Entfärbung und Ausscheidungen zeigen Acettoluide, freies Anilin und harzige Producte an.)

Auf Platinblech verbrenne es ohne jeden Rückstand (anorganische Verbindungen).

Nachweis im Harn. Der Harn wird zur Hälfte eingedampft, alsdann mit Salzsäure gekocht, nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunsten lassen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der oben angeführten Reaction mit Chlorwasser oder der Indophenolreaction unterworfen.

Methylacetanilid.



Dieses von Dujardin-Beaumez & Bardet im Jahre 1889 in die Therapie eingeführte Medicament besitzt nicht im gleichen Maasse wie Acetanilid eine temperaturherabsetzende Wirkung, sondern wirkt mehr analgetisch. Es wird in Dosen von 0,4—0,8 g mehrmals täglich gegeben. In Deutschland ist seine Anwendung weniger allgemein, in Frankreich und England jedoch bedeutend häufiger.

Aus Wasser krystallisirt, bildet es lange, weisse Spiesse, welche in Wasser schwer, leicht in verdünntem und concentrirtem Alkohol löslich

sind, es schmilzt bei 100°, siedet bei 245° unzersetzt und erstarrt alsdann zu grossen Krystallblättchen.

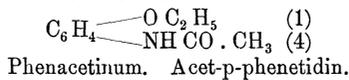
0,1 Methylacetanilid löse sich in 1 ccm concentrirter Salzsäure klar auf, bleibe gelöst und auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure bleibe die Lösung farblos (Identitätsnachweis und Abwesenheit von Acetanilid, Oxy-methylacetanilid und Oxyäthylacetanilid).

1 g Substanz mit 2 ccm Chloroform übergossen, löst sich vollständig auf.

Beim Kochen mit Kalilauge und nachherigem Zusatz von einigen Tropfen Chloroform darf kein Isonitriengeruch auftreten (Anilinsalze, Acetanilid).

Mit Wasser geschüttelt, darf das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaction zeigen (Salzsäure).

p-Oxyäthylacetanilid.



Dieses neue Arzneimittel ist wohl dasjenige, welches sich nach dem Antipyrin des grössten Verbrauchs erfreut. Von Hinsberg & Kast im Jahre 1887 in die Therapie als Antipyreticum eingeführt, hat es sich bis heute als zuverlässiges Mittel erwiesen und ist sozusagen frei von üblen Nebenwirkungen. In Dosen von 1 g wirkt es auch als gutes Antineuralgicum, Antihystericum und lindert die Schmerzen bei Gelenkrheumatismus.

Oxyäthylacetanilid bildet ein weisses, krystallinisches, geruchloses und nahezu geschmackloses Pulver (aus Wasser krystallisirt es in Blättchen, aus Alkohol in Nadeln). Wenn es rein ist, darf es höchstens 70 ccm kochenden Wassers zu seiner Auflösung gebrauchen, die neutral reagiren muss. 1 Th. löst sich in 1500 Th. kalten Wassers, und schon in 2 Th. Spiritus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, färbt sich nach Zusatz von etwas Salpetersäure beim Erwärmen citronengelb.

In concentrirter Salzsäure löst es sich in der Kälte fast gar nicht auf, färbt sich mit einigen Tropfen Salpetersäure gelb (Unterschied von Acetanilid).

Es schmelze bei 135° und verbrenne ohne Rückstand. Die warme wässerige Lösung darf filtrirt mit Silbernitrat keine Reaction zeigen (Salzsäure), noch durch Schwefelammonium oder nach dem Ansäuern durch Schwefelwasserstoff verändert werden (Metalle).

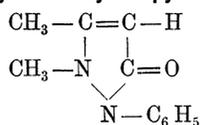
1 ccm einer heiss bereiteten, später erkalteten Lösung in conc. Salzsäure giebt mit 5 Tropfen frischen Chlorwassers versetzt, eine rothviolette Färbung, welche nach 5 Minuten tief rubinroth wird. 1 ccm der näm-

lichen salzsauren Lösung, mit 10 ccm Wasser verdünnt, wird auf Zusatz von 3procentiger Chromsäurelösung rubinroth gefärbt (Identität).

Sämmtliche Reactionen garantiren aber noch nicht ein unbedingt reines Präparat, welches auch nach meinen früheren Untersuchungen nicht im Handel zu haben ist. Aus den reinsten Phenacetinsorten wird man stets durch Umkrystallisiren aus wässerigen Lösungen noch mehrere Fractionen erhalten können.

Phenacetinharn färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid burgunderroth.

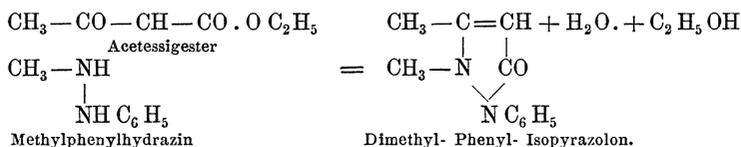
Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon.



Analgesinum. Antipyrimum.

Das Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon oder Antipyrin, welches von L. Knorr 1884 entdeckt und von Filehne in seinen therapeutischen Eigenschaften erkannt wurde, ist noch immer als König der synthetischen Arzneimittel zu bezeichnen. In Dosen von 1—6 g wird es hauptsächlich zur Herabsetzung der Fiebertemperatur (Febr. intermittens und recurrens) angewendet, wirkt aber auch sehr gut bei neuralgischen Schmerzen, Kopfweh, Zahnweh, Rheumatismus und namentlich gute Dienste hat es bei der Ende 1889 des Jahres grassirenden Influenza geleistet.

Die Darstellung geschieht jetzt, indem man direct Methylphenylhydrazin mit Acetessigester erhitzt, wobei eine Anlagerung zur Isopyrazolonverbindung stattfindet.



Das auf diese Art erhaltene Rohantipyrin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Aether, Petroleumäther oder Toluol gereinigt.

Das Antipyrin bildet farb- und geruchlose, tafelförmige Krystalle von mild bitterem Geschmack. Es schmelze bei 113° C., verbrenne ohne Rückstand, löse sich in gleichen Gewichtstheilen Wasser vollkommen farblos auf; die wässerige Lösung reagire neutral und werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

2 ccm wässriger Antipyrinlösung 1 : 100 geben mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure eine grüne Färbung; erwärmt man die Lösung zum Sieden und setzt noch 1 Tropfen Salpetersäure hinzu, so erscheint eine

rothe Färbung. Gerbsäure fällt aus wässriger Lösung einen weissen Niederschlag. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung tiefroth gefärbt, welche Färbung durch Zusatz von mehreren Tropfen concentrirter Schwefelsäure in gelb übergeht (Nachweis von Beiproducten der Fabrikation).

C. Pflanzenbasen oder Alkaloide.

Atropinsulfat ($C_{17}H_{23}NO_3$)₂ H₂ SO₄. Atropinum sulfuricum.

Atropin und namentlich das Sulfat findet in der Augenheilkunde als Mydriaticum ausgedehnte Anwendung. Die geringsten Mengen bewirken eine bis zu 8 Tagen andauernde Erweiterung der Pupille. Es findet sich neben Hyoscyamin in der Wurzel, den Blättern, Stengeln und Früchten der Belladonnapflanze, ebenso im Stechapfel (*Datura Strammium*), in *Scopolia atropoides* und *japonica*. Atropin entsteht nach E. Schmidt aus dem isomeren Hyoscyamin, wenn man letzteres in weingeistiger Lösung mit etwas Kali- oder Natronlauge einige Zeit stehen lässt. Man ist daher berechtigt anzunehmen, dass die aus den Pflanzen gewonnene Atropinmenge nicht als solches in der Pflanze präformirt war, sondern dass sie sich zum grösseren Theil erst durch die Darstellungsmethode aus Hyoscyamin gebildet hat. Synthetisch wurde Atropin von Ladenburg durch Erhitzen von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure dargestellt.

Das Atropinsulfat bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine Nadeln, welche sich leicht und farblos in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen und alsdann neutral reagiren sollen. Der Schmelzpunkt des reinen schwefelsauren Atropins wurde von E. Merck-Darmstadt zu 192—193° C. gefunden und aus einem bei 182—183° schmelzenden Präparate kann man nach E. Merck durch Umkrystallisiren ein höher schmelzendes Product erhalten. Die Angabe des neuen deutschen Arzneibuches, dass dasselbe gegen 183° C. schmelze, scheint daher nicht ganz zutreffend zu sein.

E. Merck schreibt: „Ein geringer Gehalt an Hyoscyaminsulfat (einige Procente) dürften in dem Handelspräparat nicht zu beanstanden sein, da sich ein Atropin, welches absolut frei von Hyoscyamin ist, nur unter grossen Verlusten gewinnen lässt. Die Forderungen der Pharm. Germ. III. wären ausreichend gewesen, wenn verlangt worden wäre, dass:

das Atropin. sulfuric. aus einem bei 114—115° C. schmelzenden Atropin bereitet und bei 190—195° C. schmelzen solle. Ein reines Atropinsulfat muss völlig geruchlos und gegen Lackmuspapier neutral sein. Zur Ausführung letzterer Reaction macht man eine möglichst concentrirte Lösung.“

Atropinsulfat erhitzt, mit Schwefelsäure versetzt und abermals erwärmt, entwickelt nach Zusatz von etwas Wasser einen angenehmen, blumenduftartigen Geruch und auf nachfolgenden Zusatz von etwas Kaliumpermanganat den Geruch nach Bittermandelöl (Identität). Diese Reaction zeigt übrigens auch Hyoscyaminsulfat. Als Unterscheidungsmerkmal des Atropinsulfats von Hyoscyaminsulfat dient das Verhalten ihrer Goldchloriddoppelsalze. Atropingoldchlorid erstarrt aus salzsäurehaltigem Wasser zu mattgelben, nicht glänzenden Massen, welche bei 137—139° schmelzen, während Hyosciamingoldchlorid stark glänzende, krystallinische Blättchen mit dem Schmelzpunkte bei 160—161° bildet.

Atropinsulfat werde von reiner concentrirter Schwefelsäure farblos gelöst (Staub) und bleibe auch farblos nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure (Morphin). Durch Ammoniak werde die wässrige Lösung des Atropinsulfats nicht getrübt (Belladonnin und andere fremde Basen).

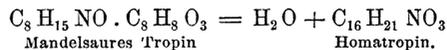
Die wässrige Lösung des Atropinsulfats ist optisch inactiv, während Hyoscyaminsulfat linksdrehend ist.

Oxytoluyltropieinhydrobromid $C_{16}H_{21}NO_3HBr$.

Homatropinum hydrobromicum. Homatropinhydrobromid.

Homatropin besitzt eine dem Atropin gleich starke mydriatische Wirkung, nur ist diese Wirkung nicht so lange andauernd wie beim Atropin und findet daher da Anwendung, wo man nur eine einige Stunden anhaltende Erweiterung der Pupille zu erzielen wünscht.

Homatropin entsteht aus mandelsaurem Tropin durch Austritt von 1 Mol. Wasser bei mehrtägigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure.



Homatropinhydrobromid bildet farblose, geruchlose, in Wasser leicht neutral lösliche Krystallconglomerate, welche bei 190—192° schmelzen. Durch Jodlösung wird die wässrige Lösung braun, durch Kalilauge weiss gefällt. Mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, nach dem Erkalten mit etwas alkoholischer Kalilauge versetzt, färbt es sich röthlichgelb (dauernde Violettfärbung würde Atropinsalze anzeigen). Gerbsäure ruft in der wässrigen Lösung keine Fällung hervor (Atropinsalze). Die wässrige Lösung mit Chlorwasser versetzt und alsdann mit Chloroform ausgeschüttelt, färbt letzteres gelb (Identitätsreaction für Bromwasserstoffsäure).

Die Lösung des Präparats in verdünntem Weingeiste erleidet nach gefälliger Mittheilung von E. Merck-Darmstadt namentlich rasch in der Wärme eine Zersetzung, es bildet sich mandelsaures Tropin.

Hyoscinhydrobromid $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr$.
 Hyoscinum hyrobromicum.

Hyoscinhydrobromid findet ebenfalls in der Augenheilkunde Anwendung als Mydriaticum. Es findet sich in den Blättern von *Duboisia myoporoides*, ferner in der Wurzel von verschiedenen *Scopoli*arten und ist der Hauptbestandtheil des aus *Duboisia*blättern hergestellten Duboisins. Es bildet farblose, rhombische Prismen, welche über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser (12,3 Gewichtsprocente) verlieren. In Wasser und Weingeist löst es sich leicht, zeigt aber, wahrscheinlich in Folge einer Zersetzung, eine schwach saure Reaction. Wie Atropin zeigt es die Vitali'sche Reaction, indem der beim Eindampfen des Präparates mit rauchender Salpetersäure hinterbleibende gelbliche Rückstand sich auf Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge bleibend violett färbt. Der Nachweis der Bromwasserstoffsäure wird, wie dies bei Homatropin angegeben, geführt. Die wässrige Lösung werde durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt.

Physostigminalicylat $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_6O_3$.
 Physostigminum salicylicum. Eserinum salicylicum.

Dieses Salz der neben Calabarin in den Cotyledonen der Calabarbohnen enthaltenen Base dient in der Augenheilkunde als Myoticum, es verengert die Pupille im Gegensatz zu Atropin, Homatropin und Hyoscin. Es bildet farblose, nadelförmige Krystalle, löst sich in 150 Th. Wasser von 15° und in 12 Th. 90procentigem Alkohol zu einer neutralen Flüssigkeit. Mit Ammoniak oder Kalkwasser im Wasserbade eingedampft, resultirt ein blaugefärbter Rückstand (Identität). Die wässrige Lösung mit Eisenchloridlösung versetzt, färbt sich violett (Nachweis der Salicylsäure). In concentrirter Schwefelsäure soll es sich anfangs farblos lösen und erst nach einiger Zeit eine Gelbfärbung bemerken lassen. Die aus dem Salz ausgefallte Base schmelze bei 102—103° C.

Strychninnitrat $C_{21}H_{22}N_2O_2NO_3 \cdot H$.
 Strychninum nitricum.

Strychnin findet sich an Aepfelsäure gebunden neben Brucin in den Samen von *Strychnos nux vomica*. Seiner eminenten giftigen Wirkung halber wird das Strychninnitrat in grossem Maasse zur Vertilgung von Mäusen, Ratten, Füchsen etc. angewendet und seine Anwendung in der Therapie ist eine sehr geringe. Es bildet farblose, luftbeständige, seidenglänzende Spiesse, die sich mit neutraler Reaction in 80—90 Th. kalten, in 3 Th. kochenden Wassers, in 70 Th. kalten, in 5 Th. siedenden Alkohols von 90 Proc. lösen, aber in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

Seine eminente Bitterkeit in sehr verdünnten Lösungen bildet ein allgemeineres Merkmal zu seiner Identitätsbestimmung. Mit Salzsäure gekocht, färbt es sich roth. Concentrirte Schwefelsäure färbt es in der Kälte nicht, jedoch in der Wärme braun. Concentrirte Salpetersäure färbt es gelb.

Zum Nachweis der Salpetersäure zersetzt man das Salz mit Natronlauge und überschichtet das Filtrat mit Ferrosulfatlösung, wobei an der Trennungszone beider Flüssigkeitsschichten der charakteristische braune Ring erscheinen muss.

Veratrin $C_{32}H_{49}NO_9$.
Veratrinum. Cevadin.

Das meist aus dem Sabadillasamen gewonnene Alkaloid findet in der Therapie als Mittel bei Gicht und Rheumatismus in Form von Salben äusserliche Anwendung.

Das Veratrin des Handels ist kein einheitlicher Körper, dasselbe besteht vielmehr aus einem Gemenge verschiedener, zum Theil krystallisirender, zum Theil amorpher Basen, deren Trennung sehr schwierig und theilweise bis jetzt unmöglich ist. Den Hauptbestandtheil bilden die amorphen Basen. Das in den Pharmacopöen officinelle Präparat ist ein weisses, amorphes, voluminöses Pulver, dessen Staub sehr zum Niesen reizt. 1 Theil löst sich in 1500 Theilen heissen Wassers. Die Lösung reagirt schwach alkalisch und schmeckt brennend scharf. Es schmelze bei 150 bis 155° und löse sich, was sehr wesentlich ist, gut in Chloroform und Aether. Die weingeistige Lösung werde durch Platinchlorid nicht gefällt.

Morphinhydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_2.HCl$.
Morphium hydrochloricum. Salzsaures Morphin.

Die wichtigste der im Opium enthaltenen Basen ist das Morphin. So wohlthätig dieses Mittel in kleinen Gaben als Narcoticum ist, so unheilvoll wirkt es, wenn die Gaben gesteigert werden, und andauernd genommen, dem Menschen zum Bedürfniss werden (Morphinisten).

Das Morphinhydrochlorid bildet weisse, bündelförmig vereinigte, nicht verwitternde Nadeln von neutraler Reaction. Es ist klar löslich in 25 Th. Wasser und in 50 Th. 90 proc. Alkohol von 15°, in der Siedehitze in gleichen Theilen Wasser und in 10 Th. Alkohol.

Bei 100° getrocknet, darf das Salz nur 14,5 Proc. Wasser verlieren und soll bis 130° noch farblos sein. In concentrirter reiner Schwefelsäure löse es sich farblos auf (Narcotin, Salicin, Codein, Zucker).

Diese Reaction ist nach E. Merck mit besonderer Vorsicht auszuführen, denn geringe, sonst nicht nachweisbare Beimengungen in der Schwefelsäure genügen, um beim Einwerfen von salzsaurem Morphin eine

schwachröthliche Färbung hervorzurufen. Diese Färbung wurde mit mehreren Proben Schwefelsäure, welche die Prüfungen der Ph. G. III. vollkommen aushielten, beobachtet.

Durch Ammoniak soll ein Niederschlag entstehen, der sich leicht in Natronlauge, schwieriger in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und in Kalkwasser löse!

Diese Fassung der Ph. G. III. kann Grund zu Missverständnissen geben, weshalb nach E. Merck die Fassung in folgender Weise zu wählen wäre:

Das aus der wässrigen Lösung durch Ammoniak gefällte Morphin löse sich in Natronlauge leicht wieder auf. (Narcotin bleibt ungelöst.) Die wässrige Lösung mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss versetzt, darf sich, der Luft ausgesetzt, nicht grün färben (Apomorphin).

Apomorphinhydrochlorid $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$.

Apomorphinum hydrochlorium. Salzsaures Apomorphin.

Apomorphin entsteht beim Erhitzen von Morphin oder Codeïn mit überschüssiger Salzsäure. Therapeutisch wird es hauptsächlich als Hustenmittel angewendet.

Das Apomorphinhydrochlorid bildet kleine, weisse bis grünlich weisse, glänzende Blättchen oder ein grauweisses Pulver von neutraler Reaction; es löse sich bei gewöhnlicher Temperatur in 40 Th. Wasser und Alkohol klar und farblos auf. Namentlich die farblose Löslichkeit in Wasser ist ein Kriterium für die Reinheit. Nach einiger Zeit werden die Lösungen unter Zutritt der Luft smaragdgrün.

Es verbrenne ohne Rückstand.

Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$.

Chininum sulfuricum. Schwefelsaures Chinin.

Namentlich das salzsaure und schwefelsaure Salz des in den China- rinden enthaltenen Chinins dient der Heilkunde als vornehmstes Mittel bei Rückfallfieber und ist bei Malaria noch durch kein synthetisches Mittel zu ersetzen gewesen.

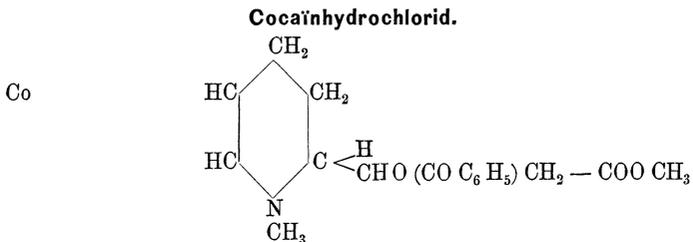
Das Chininsulfat bildet weisse, lockere, seidenglänzende Nadeln, welche, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen sollen. In 30 Th. siedenden Wassers löse es sich zu einer nicht fluorescirenden, farblosen, klaren, neutral reagirenden Flüssigkeit auf, welche auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure eine schön blaugrüne Fluorescenz zeigt. Bei 100° getrocknet, soll es nicht mehr als 16 Proc., aber auch nicht unter 13 Proc. an Gewicht verlieren. Wird 1 g Chininsulfat mit 10 g einer Mischung von Alkohol und Chloroform (1:2) bis 50° erwärmt, so soll völlige

Lösung eintreten und auch nach dem Erkalten soll die Flüssigkeit klar bleiben (Salze, Zucker, Salicin).

Durch Eisenchlorid darf die wässrige Lösung nicht violett gefärbt werden (Salicylsäure). Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure dürfen das trockene Sulfat in keiner Weise färben.

Zum Nachweis der Nebenalkaloide bedient man sich zweckmässig der de Vry'schen Chromat- oder der Kerner-Weller'schen Ammoniakprobe. Letztere gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des Chininsulfats in Wasser und die verhältnissmässig leichte Löslichkeit der aus ihren Salzen ausgeschiedenen Base in Ammoniak. Die Sulfate des Chinidins, Cinchonins, Cinchonidins und Hydrochinins sind leichter in Wasser, dagegen in Ammoniak schwerer als die freie Base löslich. Die Ausführung der Prüfung geschieht folgendermaassen:

2 g des bei 40—50° verwitterten Chininsulfats lässt man, mit 20 ccm Wasser übergossen, auf einem Dampfbade bei 60—65° unter Umrühren 1/2 Stunde stehen. Hierauf kommt die Lösung für 2 Stunden in ein Wasserbad von 15° und wird darin tüchtig umgeschüttelt. Nun werden von der Lösung mittelst eines Filters von 7 cm Durchmesser aus schwedischem Filtrirpapier 5 ccm in ein trockenes Reagirglas abfiltrirt und in dieses Filtrat so lange 10 proc., ebenfalls auf 15° abgekühlte Ammoniakflüssigkeit zugegeben, bis das Anfangs abgeschiedene Chinin sich wieder vollkommen klar gelöst hat. Zur Bewerkstelligung der Lösung dürfen nicht mehr als 4 ccm der Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden, wodurch ein Gehalt von 1 Proc. an Nebenalkaloiden noch gestattet ist.



Cocainum hydrochloricum. Salzsaurer Benzoyl-Methyltetrahydropyridyl- β -oxypropionsäuremethyläther.

Die in den Blättern des Cocastrauches (Erythroxyton Coca) neben Hygrin enthaltene Base Cocaïn hat erst seit einigen Jahren als locales Anästheticum Aufnahme in den Arzneischatz gefunden, aber während dieser Zeit eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden.

Das Hydrochlorid bildet entweder weisse, farblose Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform zu einer klaren, farblosen, neutralen Flüssigkeit löst.

Auch kalte Schwefelsäure löst das Salz farblos auf. Mit alkoholischer Kalilauge auf dem Uhrgläschen erhitzt, entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Benzoësäureäthyläther. In wenig Wasser gelöst, soll es auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung einen violetten Niederschlag geben, aber die Lösung darf beim Erwärmen nicht den Geruch nach Bittermandelöl entwickeln (Isotropy- und Cinnamyl-Cocain). 0,1 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser, unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, gebe eine Flüssigkeit, welcher durch 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) eine $\frac{1}{2}$ Stunde bestehenbleibende violette Färbung ertheilt wird. Löst man 0,5 Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und fügt der Lösung 5 Tropfen 5 proc. Chromsäurelösung zu, so entsteht ein Niederschlag, der sich jedoch sofort wieder löst. Wird die Mischung jedoch mit 1 ccm Salzsäure versetzt, so scheidet sich sofort ein starker orangefarbener Niederschlag von Cocainchromat aus.

D. Bitterstoffe.

Digitalin.

In der Digitalispflanze sind verschiedene Glycoside enthalten, welche den Gesamtnamen Digitalin führen und wegen ihrer die Herzthätigkeit erhöhenden Wirkung eine sehr hervorragende Stelle im Arzneischatz einnehmen. In der Beschreibung der Eigenschaften lehnen wir uns an eine uns von der Firma E. Merck-Darmstadt gütigst gemachte Mittheilung an.

Die mit *Digitalis purpurea* dargestellten und als Digitaline bezeichneten Körper kann man zweckmässig eintheilen in solche, welche sich in Chloroform lösen und solche, die darin unlöslich sind.

Die Chloroform löslichen Digitaline sind:

Das Digitalin. amorph. Pharm. Gallica und Belgica und das Digitoxin, diese beiden Digitaline sind in den Digitalisblättern enthalten. In den wässrigen Aufguss geht indessen nur das erstere über, welches daher als der wesentlich wirksame Bestandtheil des Digitalisinfusums angesehen werden muss. Die Reindarstellung dieses Körpers ist eine schwierige und nach der in der französischen Pharmacopoë gegebenen Vorschrift kaum zu erreichen.

Das Digitalin Ph. Gall. bildet in reinem Zustand ein gelblich weisses Pulver, welches sich schwer in Wasser und Aether, leicht in Chloroform und Weingeist auflöst. Die Lösung in Chloroform muss rasch und völlig klar erfolgen. Durch eine concentrirte Lösung desselben in verdünntem Weingeist wird blaues Lackmuspapier schwach geröthet. Mit concentrirter Salzsäure (1,14) übergossen und dann erwärmt, entsteht eine smaragdgrüne Färbung.

Das Digitoxin lässt sich den Digitalisblättern erst durch Weingeist entziehen. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol allmählich in strahlig gruppirten zarten Nadeln. In Wasser löst es sich nicht, sehr schwer in Aether, leicht in Weingeist und Chloroform. Die Farbenreaction mit Salzsäure giebt es wie das Digitalin. amorph. Ph. Gall.

Die in Chloroform unlöslichen Digitaline sind:

Das Digitalin, das Digitonin und das Digitin, Digitalin. crystallisat. der Merck'schen Preisliste.

Diese 3 Körper sind die Bestandtheile des Digitalin. pur. pulv. germanic, des deutschen Digitalins, welches in den Digitalisblättern und Samen enthalten ist. Dieses Präparat bildet ein fast weisses Pulver, in Wasser leicht zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich. In Weingeist löst es sich ebenfalls leicht. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Bei sorgfältiger Darstellung grosser Quantitäten, wie dies bei E. Merck geschieht, ist das Verhältniss der dasselbe zusammensetzenden Körper ein constantes und damit auch die Wirkung eine stets gleichmässige.

Eine Trennung in die reinen Körper, so wie auch die völlige Reindarstellung dieser ist nur unvollkommen und unter grossen Verlusten möglich.

Das Digitalin löst sich leicht in Wasser und absolutem Alkohol, ist amorph und schmeckt stark bitter.

Das Digitonin ist in Wasser ebenfalls leicht löslich, dagegen schwer in absolutem Alkohol, es ist ebenfalls amorph und bitter.

Das Digitin ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und krystallisirt aus diesem in warzenförmigen Krystallen. Es schmeckt nicht bitter.

Die smaragdgrüne Färbung mit Salzsäure, welche dem Chloroform löslichen Digitalin eigenthümlich ist, zeigen weder das Digitalin. german. noch die dasselbe zusammensetzenden Körper.

Das Deutsche Digitalin ist ein amorphes, gelblich weisses Pulver, dessen wässrige Lösung neutral reagirt und bitter schmeckt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlich brauner Farbe, die allmählich in kirschroth übergeht.

Eine charakteristische violettrothe Färbung tritt auf, wenn der frisch bereiteten Lösung in Schwefelsäure eine Spur Bromwasser zugesetzt wird. Auf Zusatz von etwas Wasser färbt sich die Lösung alsdann grün.

(Flores Cirae) Santonin $C_{15}H_{18}O_3$.

Der in dem Wurmsamen enthaltene Bitterstoff, Santonin, ist ein specifisches Mittel gegen Spulwürmer. Es stellt farblose, geruchlose, bitter schmeckende rhombische Blättchen dar, welche bei 170° schmelzen sollen. Es löse sich

in concentrirter Schwefelsäure farblos und werde erst allmählich gelblich bis gelbroth. Diese erwärmte Mischung, mit Eisenchlorid versetzt, färbe sich violett. Es verbrenne ohne Rückstand.

Zur Bestimmung des Santoningehalts in Santoninzeltchen zieht man die gepulverten Zeltchen mit Chloroform aus, trocknet den nach dem Verdunsten des Chloroforms verbliebenen Rückstand bei 100° und wägt.

Bei Chokoladetabletten ist vorherige Extraction des Fettes durch kalten Petroläther nothwendig.

E. Aetherische Oele.

Die genaue Prüfung der ätherischen Oele ist meist eine äusserst schwierige, da die ätherischen Oele aus natürlichen Gemengen bestehen, welche unter Einwirkung von Licht und Luft verschiedene Veränderungen erleiden und dadurch nie stets denselben Charakter zeigen. Die Verfälschung der Oele geschieht gewöhnlich durch Vermischen der theueren Sorten mit billigeren. Bei der Beurtheilung von ätherischen Oelen wird man gut thun, eine Vergleichung des Probeobjects mit einem sicher echten oder doch erfahrungsgemäss als brauchbar erkannten Oele vorzunehmen. Die Hauptanhaltspunkte werden dabei der Geruch, der Geschmack und der sonstige Gesamtcharakter des Oeles, die Löslichkeit in Alkohol, das specifische Gewicht abgeben. Siedepunktbestimmung, wie Bestimmung des Drehungs- und Brechungsvermögens wird nur in den seltensten Fällen Gewissheit verschaffen, da einestheils das optische Verhalten der Oele sich ändert, anderentheils die Fälscher wohl Mittel in Händen haben, dieses optische Verhalten der verfälschten Oele mit dem der reinen Oele übereinstimmend zu machen.

Eine Verfälschung mit fetten Oelen lässt sich daran erkennen, dass ein durchscheinender Fleck zurückbleibt, wenn man ätherisches Oel auf weisses Schreibpapier tropft und verdunsten lässt.

Einen Wassergehalt erkennt man durch Einlegen eines Stückchen Chlorcalcium, welches erweicht oder zerfliesst.

Ein Weingeistgehalt lässt sich nachweisen, wenn man etwa 5 ccm des zu untersuchenden Oeles in ein trocknes Reagirrohr bringt, die Oeffnung des Glases mit einem Baumwollpfropf, der in seinem unteren Ende ein Fuchsinkryställchen eingeschlossen enthält, verschliesst und nun das Reagirrohr im Wasserbade erwärmt. Der verdampfende Alkohol wird das Fuchsin lösen und dadurch die Wolle roth färben.

Zum Nachweis einer Verfälschung mit Terpentinöl oder anderen minderwerthigen Oelen dienen gewöhnlich die Löslichkeitsverhältnisse der Oele in Alkohol, oder man schüttelt eine Probe des Oeles mit Wasser, filtrirt nach einiger Zeit und lässt die Lösung mehrere Tage stehen.

Häufig macht sich alsdann eine Verfälschung durch Geruch und Geschmack bemerkbar.

Eine Verfälschung mit Sassafrasöl zeigt sich an der kirschrothen Farbe, welche entsteht, wenn man das gefälschte Oel mit Schwefelsäure mischt und darauf mit Weingeist verdünnt.

Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff erkennt man durch fractionirte Destillation des Oeles und nachherige Anstellung von Specialreactionen mit dem Destillate (spec. Gewicht).

Man hat versucht, wie bei den fetten Oelen durch die Bestimmung der Säurezahl, der Jodzahl und der Methylgruppen im Molecül Anhaltspunkte für die Reinheit der ätherischen Oele zu schaffen, jedoch sind die Methoden noch nicht vollkommen genug ausgearbeitet, um sie hier anzuführen.

Bei der Beschreibung der wichtigsten Prüfungen der einzelnen ätherischen Oele machen wir Gebrauch von Mittheilungen, welche uns von der weltbekannten Firma Schimmel und Co. in Leipzig in liebenswürdigster Weise gemacht wurden.

1. Sauerstofffreie ätherische Oele. (Terpene, Camphene.)

Citronenöl.

Oleum citri.

Gepresstes Citronenöl ist klar, dünnflüssig, neutral reagirend und blassgelb; das destillirte ist farblos und von weniger angenehmem Geruch und Geschmack.

Die Prüfung erstreckt sich auf fettes Oel und Spiritus.

Anderen Verfälschungen ist bis jetzt nur durch Geruch und Geschmack beizukommen. Das spec. Gewicht betrage 0,855—0,865. Es hinterlasse beim Verdunsten bei 100° circa 3,5% Rückstand.

Bergamottöl.

Oleum Bergamottae.

Bergamottöl ist dünnflüssig, durch Gehalt an Chlorophyll grünlichgelb oder grün gefärbt, hat ein specifisches Gewicht von ca. 0,880—0,888. Niedrigeres specifisches Gewicht kann durch Alkohol oder Pomeranzenschalenöl bedingt sein. Es sei löslich in $\frac{1}{2}$ Theil und mehr Spiritus von 90 Proc. Hinterlässt beim Verdunsten bei 100° 5—6 Proc. Rückstand.

Orangeblüthenöl.

Oleum Aurantiorum florum.

Orangeblüthen- oder Neroliöl ist frisch bereitet dünnflüssig, farblos, allmählich gelblich bis röthlichgelb werdend, rechtsdrehend und vom spec. Gew. 0,86—0,88. Die weitere Prüfung erstreckt sich auf Geruch, Alkohol und fettes Oel.

Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini.

Rosmarinöl oder Oleum Anthos ist farblos oder grünlich, reagirt frisch neutral, ist rechtsdrehend, hat ein spezifisches Gewicht von 0,902 bis 0,906, jedoch nicht unter 0,9, es löst sich in 2 Theilen 90 proc. Alkohol.

Lavendelöl.

Oleum Lavandulae.

Lavendelöl ist farblos oder schwach gelblich, schwach sauer reagirend (Essigsäure), spezifisches Gewicht von 0,890—0,895. Beginnt bei 185° zu destilliren und hinterlässt bei der Destillation eine harzige Masse.

Rosenöl.

Oleum Rosarum.

Da die türkischen Rosenöle (spec. Gewicht von 0,87—0,89) wohl selten unvermischt im Handel vorkommen, verdient das deutsche Rosenöl, welchem Dank der Bemühungen der Firma Schimmel & Co., Leipzig, eine grössere Zukunft beschieden sein wird, den Vorzug. Der Werth der Rosenöle wird nach dem Geruche in verdünntem Zustande und nach dem Gehalt an Stearopten beurtheilt.

Bei 12,5° soll Rosenöl die Stearoptenkrystalle in reichlichem Maasse abscheiden. Dem Stearopten zugesetztes Wallrath erkennt man durch Bestimmung der Verseifungszahl. Als hauptsächlichstes Verfälschungsmittel dient das ätherische Oel von Andropogon Schoenanthus (indisches Geraniumöl), welches im Gegensatz zu dem schwach rechtsdrehenden Rosenöl optisch inactiv ist. 1 Theil Rosenöl bedarf mehr als 100 Theile Spiritus von 90 Proc. zur Lösung.

1 Theil Rosenöl, in 5 Theilen Chloroform und 20 Theilen Alkohol gelöst und filtrirt, darf feuchtes Lackmuspapier nicht röthen (Pelargonium und andere Oele).

2. Sauerstoffhaltige Oele.

Anisöl.

Oleum Anisi.

Anisöl ist blassgelblich, schwach linksdrehend, vom spec. Gew. 0,980 bis 0,990. Sein Erstarrungspunkt bez. Schmelzpunkt liegt bei + 14° bis + 19°. Je höher der Schmelzpunkt liegt, desto besser ist die Qualität des Oeles. Prüfung auf fettes Oel und Alkohol wie oben angegeben.

Kümmelöl.

Oleum Carvi.

Das Kümmelöl ist farblos, rechtsdrehend, vom spec. Gew. 0,910. Je höher das spezifische Gewicht, desto carvolreicher ist das Oel. Reines

Carvol hat ein specifisches Gewicht von nicht unter 0,960. In einer Mischung aus 2 ccm 90 proc. Weingeist und 1 ccm Wasser müssen sich 20 Tropfen Kümmelöl klar lösen.

Fenchelöl.

Oleum Foeniculi.

Fenchelöl ist farblos bis schwach gelblich, dünnflüssig, scheidet erst unter 0° das mit dem Anisstearopten identische Anethol aus. Sein specifisches Gewicht ist rein 0,970, sein Schmelzpunkt liegt bei + 5° bis + 10°. Es sei löslich in gleichen Theilen Alkohol von 90 Proc.

Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum.

Nelkenöl ist frisch blassgelb, wird später dunkelgelb bis bräunlich, ist ziemlich dickflüssig und optisch inactiv. Das specifische Gewicht betrage mindestens 1,06. Die Prüfung der Reinheit, namentlich auf eine Verfälschung mit Nelkenstielöl, geschieht am besten durch Geruchvergleichung mit einem notorisch echten Nelkenöl.

Cajeputöl.

Oleum Cajeputi.

Cajeputöl ist farblos oder durch einen geringen Kupfergehalt von hellgrüner Farbe, sehr dünnflüssig und linksdrehend, vom spec. Gew. 0,915 bis 0,930. Es giebt mit Wasser Krystalle von Terpinhydrat.

Zimmtöl.

Oleum Cinnamomi.

Frisches Zimmtöl (Cassiaöl) ist farblos, wird später braungelb, hat ein spec. Gew. von 1,055—1,070, reagirt schwach sauer, ist in Wasser nur wenig löslich. Das Zimmtöl wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid kaum verändert. Bei der Destillation dürfen höchstens 10 Proc. Rückstand bleiben, welcher nicht sprödes Harz, sondern von dickflüssiger Consistenz sein muss. Zur Bestimmung des Werthes eines Zimmtöles ist die Bestimmung des Aldehydgehaltes nothwendig, welcher nicht unter 70% sein darf.

Pfefferminzöl.

Oleum Menthae piperitae.

Pfefferminzöl ist farblos bis gelblich oder blassgrünlich, dünnflüssig und von brennend campherartigem Geschmack. Das specifische Gewicht ist 0,90 bis 0,92. Es löst sich in 1 Theil 90 proc. Alkohol und dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links. Eine Auflösung von 2 ccm Pfefferminzöl in 1 ccm Eisessig färbt sich nach einigen Stunden intensiv

blau und erscheint in reflectirtem Lichte blutroth. Versetzt man diese Mischung mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewichte, so schlägt die Farbe allmählich in grün, graublau, zuletzt violett um und erscheint im auffallenden Lichte mit kupferrothem Schimmer (Identität). Gutes Pfefferminzöl muss beim Einstellen in eine Kältemischung Menthol abscheiden. Mit Jod darf es nicht verpuffen ((Terpentinöl).

Mitcham-Pfefferminzöl löst sich in ca. 3 Theilen 70 proc. Alkohol, amerikanisches nicht.

Menthol $C_{10}H_{20}O$.
Mentholum. Pohoöl.

Menthol, welches den eigenartigen Geruch und Geschmack des Pfefferminzöles bedingt, kommt in wohlausgebildeten, farblosen, glänzenden, hexagonalen Nadeln im Handel vor, welche bei 43° schmelzen und bei 212° sieden. Es löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, flüssigem Paraffin, Eisessig und dreht den polarisirten Lichtstrahl links. Es sei vollkommen flüchtig und fühle sich nicht fettig an.

Acidum thymicum $C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)OH$.
Thymolum. Thymiancampher.

Thymol stellt grosse, farblose, hexagonale Krystalle dar, welches bei 44° zu schmelzen beginnen und das specifische Gewicht 1,028 besitzen. Es sei vollkommen flüchtig und gebe nach dem Zerreiben und Pressen zwischen Fliesspapier an dieses keine Feuchtigkeit ab. Die alkoholische Lösung reagire neutral und werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Bromwasser ruft in wässriger Lösung nur eine milchige Trübung hervor, aber keine krystallinische Fällung.

Allyl-Senföl C_3H_5N . CS.
Oleum sinapis aethereum. Isosulfocyanallyl.

Das ätherische Senföl sei farblos oder doch nur schwach gelb und klar, habe ein spec. Gewicht von 1,016—1,020 und siede bei 147 — 149° . Auf der Haut zieht es Blasen. Unter Abkühlung mit dem dreifachen Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt, löse es sich ohne Färbung klar auf (fette Oele, Chloroform, Schwefelkohlenstoff). Wenn es auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade erhitzt wird, verflüchtige es sich vollständig (mercaptanartige Verbindungen). Reines Senföl, in Wasser geträufelt, sinkt sofort zu Boden, ohne das Wasser dabei zu trüben (Alkohol). Die alkoholische Lösung des Senföles (1 : 10) werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenole, Gaultheriaöl).

Eine unterscheidende Reaction für natürliches und künstliches Senföl existirt zur Zeit noch nicht.

III. Werthbestimmung von Rohdrogen.

Chinarinde.

Um den Gehalt der Chinarinde an Alkaloiden zu ermitteln, werden 10 g feinen Rindenpulvers (Durchschnittsprobe) mit der gleichen Menge Calciumhydroxyd gut gemischt. Nach dem Befeuchten mit Wasser wird das Gemisch bei mässiger Wärme wieder getrocknet und alsdann 2—3 Stunden in einem Extractionsapparate nach Soxhlet mit Chloroform vollständig erschöpft. Dem nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstande wird eine bestimmte Menge $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure zugegeben, die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt, das Filter mit Wasser sorgfältig nachgewaschen. Das Filtrat titrirt man nun mit $\frac{1}{100}$ Normalkalilauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator zurück. Aus der zur Neutralisation verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern $\frac{1}{100}$ Normalkalilauge ergibt sich, verglichen mit der Menge von Cubikcentimetern, welche zur Neutralisation der angewandten Salzsäure für sich nöthig wäre, die Anzahl von Cubikcentimetern Salzsäure, welche durch die in der Probe vorhandenen Alkaloide neutralisirt wurden. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure entspricht 0,0309 g Chinaalkaloiden (entsprechend dem Mittelwerthe von Chinin und Cinchonin $\frac{324 + 294}{2}$). Eine gute Chinarinde soll mindestens 5 Proc. Chinaalkaloide enthalten.

Nach der gleichen Methode lässt sich auch der Gehalt der Chininpräparate, Chininpulver und Chinaweine bestimmen.

Opium.

Der Werth des Opiums richtet sich nach seinem Gehalt an Morphin und dieses Morphin bestimmt man am besten nach der abgekürzten Methode von E. Dieterich, Helfenberg (Pharm. Centralhalle 1890 No. 40c). Hiernach werden 6 g feines Opiumpulver in einem Mörser mit 6 g Wasser angerieben, mit Wasser verdünnt und die Mischung unter Nachspülen mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen gebracht. Hier wird noch so viel Wasser zugegeben, bis das Gesamtgewicht 54 g beträgt. Man lässt unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{4}$ Stunde lang stehen, filtrirt dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 42 g des Filtrates versetzt man mit 2 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken und filtrirt sofort durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 36 g dieses Filtrates mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten recht kräftig. Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion

zu trennen, fügt man dann sofort 10 g Essigäther hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und so weit wie möglich ab, fügt nochmals 10 g Essigäther hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit Essigäther gesättigtem Wasser nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°, bringt den Filterinhalt mittelst Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum constanten Gewicht fort.

Cocablätter.

Das neben Hygrin in den Blättern von Erythroxyton Coca enthaltene Cocaïn, welches den Werth der Droge bedingt, wird am besten nach der Methode von Squibb bestimmt. Man übergiesst die gepulverten Cocablätter mit dem gleichen Gewichte einer Mischung aus 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Alkohol von 92 Proc. und extrahirt sie in einem Percolationsapparat bis zur Erschöpfung. Nach dem Verdampfen des Alkohols verdünnt man den zurückgebliebenen Extract mit Wasser, lässt absetzen und filtrirt. Das mit Natriumcarbonat versetzte Filtrat wird mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser, welchem 0,2 Proc. Schwefelsäure zugesetzt sind, aufgenommen. Die filtrirte saure Alkaloidlösung wird dann zur Reinigung noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt, darauf mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Rohcocaïn als gelbbraune krystallinische Masse zurück. Will man den Gehalt der Blätter an reinem Cocaïn kennen lernen, so hat man das Rohcocaïn mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, die Lösung mit Thierkohle zu entfärben und alsdann mit Natriumcarbonat fractionirt zu fällen, wobei zuerst das Hygrin und die amorphen Basen, später das Cocaïn ausfällt. Das so gewonnene Cocaïn wird bei wenig hoher Temperatur getrocknet und gewogen.

Strychnossamen.

Die Werthbestimmung der Strychnossamen geschieht nach H. Beckurts am besten folgendermaassen: 10 g gepulverter Strychnossamen werden in einem Extractionsapparate mit einem Gemisch von 75 Th. Chloroform und 25 Th. ammoniakalischem Spiritus ausgezogen. Von dem Auszuge wird das Chloroform abdestillirt und der Rückstand nach Verjagung des Spiritus mit einer Mischung von 5 ccm Wasser, 5 ccm 10procentigem Ammoniak und 5 ccm Alkohol aufgenommen und die Lösung in einem kleinen Scheide-

trichter 3 Mal mit 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Von den Chloroformauszügen wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand im Kölbchen bis zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade erwärmt, mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure aufgenommen, 5 Minuten auf dem Wasserbade digerirt, filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt und mit $\frac{1}{100}$ Normalnatronlauge der Ueberschuss an Salzsäure unter Anwendung von Cochenille als Indicator zurücktitrirt. Durch Subtraction der verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Normalnatronlösung von 150 erfährt man die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure, welche zur Bindung der in 10 g des Samens enthaltenen Alkaloide erforderlich gewesen sind. 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normalsalzsäure entspricht 0,00364 Alkaloid bei der Annahme, dass Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen vorhanden sind. Die Säuren sollen durchschnittlich 2,176—2,384 Proc. Alkaloide enthalten.

Granatwurzelrinde.

Zur Werthbestimmung der Granatwurzelrinde werden 10,0 gepulverte Granatwurzelrinde mit 2,0 Kalkhydrat, 100 ccm Wasser und 4,0 Natronlauge von 15 Proc. (Pharm. Germ.) unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang macerirt, hierauf in einen Extractionsapparat gebracht und die Masse mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit fast kein Alkaloid mehr enthält. Das Filtrat wird hierauf zuerst mit 20, alsdann mit 10 ccm destillirtem Wasser ausgeschüttelt; die gesammelten Chloroformauszüge werden mit überschüssigem, salzsaurem, später mit reinem Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung der salzsauren Alkaloidsalze wird nun auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest verdampft und zuletzt im Exsiccator ausgetrocknet. Die Ausbeute soll bei einer guten Granatwurzelrinde nicht weniger als 1 Proc. betragen, daher muss der Rückstand welcher kaum gefärbt sein darf, mindestens 0,1 g wiegen.

Senfsamen.

Der Werth des Senfsamens, des Senfmehles und des Senfpapiers er giebt sich aus der Menge des ätherischen Senföles, welches er beim Befechten mit Wasser entwickelt. Dieses Senföl bestimmt man nach E. Dieterich quantitativ am besten, indem man das Senfmehl (event. das von Senfpapier abgeschabte) in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 50 ccm Wasser von 20—25° C. übergiesst und unter öfterem Umschwenken genau 10 Minuten stehen lässt, dann durch Zusatz von 5 ccm Alkohol die Einwirkung unterbricht und unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlers 20—25 ccm abdestillirt. Das Destillat wird in 10 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH_3 -Gehalt in einen 100 ccm fassenden Kolben aufgefangen, das

Destillat zu 100 ccm aufgefüllt und mit Silbernitratlösung in geringem Ueberschusse versetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsilber wird nach 12 bis 24 stündigem Stehen auf einem Filter gesammelt und bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet.

Da dem ätherischen Senföl ein Gehalt von mindestens 30 Proc. Schwefel zukommt, so ergibt sich die Menge des gebildeten Senföles aus der Multiplication der gefundenen Menge Schwefelsilber mit 0,4301. Das Resultat ist nun entweder auf 100 Gewichtstheile oder, falls Senfpapier nach seinem Flächeninhalt untersucht wurde, auf 100 qcm umzurechnen.

IV. Prüfung der medicinischen Seifen.

Namentlich durch das Vorgehen Unna's fanden die medicinischen Seifen immer verbreitetere Anwendung bei den verschiedensten Hautkrankheiten. Während vor einigen Jahren fast nur Carbol-, Schwefel- und Theerseife dargestellt und gebraucht wurden, zeigen jetzt die Preislisten der Seifenfabrikanten eine nahezu unabsehbare Reihe von Seifen der verschiedensten Zusammensetzung. Wenn einestheils der Werth einer Seife, namentlich vom Laien, nach dem Aeusseren, der Form, Verpackung etc. bestimmt wird, so ist es andertheils doch geboten, nach unzweifelhaften Werthbestimmungsmethoden zu suchen. Entsprechend der Neuheit dieser verschiedensten Seifenarten sind die zur Zeit erprobten Methoden noch nicht für alle medicinischen Seifen ausgearbeitet, man muss sich vorerst begnügen, allgemeinere Eigenschaften festzustellen. Die Untersuchung greift in sich die Bestimmung des Wassergehaltes, der Alkali- und Fettsäuremengen und die Bestimmung der Zusätze.

Der Wassergehalt, welcher bei guten Kernseifen höchstens 20 Proc., bei guten Kaliseifen 35—40 Proc. beträgt, wird entweder so bestimmt, dass man 5—10 g geschabte Seife in einem verschliessbaren Glasgefässe bei 90—95° bis zur annähernden Gewichtsconstanz trocknet oder dass man die gewogene geschabte Seife mit ausgeglühtem Sand unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und verreibt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird das Gemenge bei 104° bis zu constantem Gewicht getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust zeigt den Wassergehalt an, den man alsdann auf den Procentgehalt umzurechnen hat. Zur Bestimmung des Alkalis und der Fettsäure löst man ungefähr 20 g geschabter Seife in einer tiefen Porzellanschale in 100 ccm Normalschwefelsäure auf dem Wasserbade auf, wobei die Seife zersetzt wird. Die Fettsäure schwimmt alsdann auf der sauren, wässrigen Flüssigkeit. Man bringt hierauf eine gewogene Menge festes Paraffin in das Schälchen, lässt es schmelzen und darnach erstarren. Das Paraffin schliesst die Fettsäure ein und bildet einen festen, auf dem Wasser aufliegenden Kuchen. Der Kuchen

wird heruntergenommen, mit Wasser abgespült, zwischen Filtrirpapier möglichst gut abgetrocknet und darnach bei 50° bis zu annähernd constantem Gewichte erwärmt und dann gewogen. Nach Abzug des Gewichtes des zugesetzten Paraffins erhält man das Gewicht der in der Seife vorhandenen wasserhaltigen Fettsäure. Da der Fettsäuregehalt als Fettsäureanhydrid angegeben zu werden pflegt, zieht man von dem gefundenen Gewichte 3,25 g, welches im Mittel dem Wassergehalte der wässrigen Fettsäure entspricht, ab und muss alsdann aus der gefundenen Fettsäure bei einer guten Natronseife einen Procentgehalt von 65—70 g Fettsäureanhydrid berechnen können. Zur Bestimmung des Alkaligehaltes der Seife titrirt man die mit dem Waschwasser vereinigte Mutterlauge mit Normalkalilauge und berechnet aus der Differenz der zugesetzten Säuremenge und der verbrauchten Natronlauge die in der Seife enthalten gewesene Menge Natron. Eine gute Kernseife soll 10—12 Proc. Na_2O enthalten.

Eine medicinische Seife soll namentlich neutral sein. Dies zu ergründen, verfährt man nach E. Dieterich in folgender Weise: 1 g Seife löst man je nach Art der Seife in 20—50 g Wasser, salzt die Seife vollständig aus, filtrirt, wäscht mit Chlornatriumlösung nach, löst den Filterrückstand in Wasser, salzt die Seife nochmals aus und bestimmt in den beiden vereinigten Filtraten durch Titration mit $\frac{1}{100}$ Normal-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator das freie Alkali. Die zweimal ausgesalzene Seife löst man in 30 ccm absoluten Alkohols, bestimmt durch Titration mit $\frac{1}{100}$ Normal-Kalilauge die freie Säure und berechnet sie als Oelsäure. Da der Alkohol stets geringe Mengen von der Phenolphthaleinkaliumlösung entfärbenden Substanz enthält, so bestimmt man in einer besonderen Probe von Alkohol die Menge von ccm $\frac{1}{100}$ N.-Säure, welche durch 30 ccm entfärbt werden und zieht dieselben von denen der ersten Bestimmung ab. Alkalicarbonate werden bestimmt, indem man die Seife nach dem Trocknen in 98 proc. Alkohol löst, das Ungelöstgebliebene abfiltrirt, mit Wasser abwäscht und den Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Die dabei in Lösung gegangenen Carbonate werden durch Titration mit Normal-Salzsäure bestimmt.

Beim Lösen der Seife in absolutem Alkohol bleiben Verfälschungen, wie Stärkemehl, Gyps, Kreide, Schwerspath zurück und können alsdann nach bekannten Methoden bestimmt werden. Metallische Verunreinigungen findet man in der nach dem Veraschen der Seife dargestellten salzsauren oder salpetersauren Lösung nach den bekannten Methoden. Ein Wasserglaszusatz giebt sich durch den charakteristischen, gallertartigen Niederschlag zu erkennen, welcher entsteht, wenn man die erwärmte wässrige Lösung der Seife mittelst Schwefelsäure zersetzt.

Bei der Prüfung der medicinischen Seifen kommt noch die Prüfung des Gehaltes und der Reinheit der incorporirten Heilmittel in Betracht.

Carbolseife.

Zur Bestimmung des Phenols in Seifen verfährt man nach Allen folgendermaassen:

Man löst 5 g der zu untersuchenden Seife in warmem Wasser unter Zusatz von 20—30 Tropfen 10 proc. Natronlauge, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Den ätherischen Auszug lässt man bei niederer Temperatur verdampfen und erfährt auf diese Weise das Gewicht der etwa anwesenden Kohlenwasserstoffe. Aus der alkalischen Lösung werden die reinen fettsauren Salze durch concentrirte Kochsalzlösung als Seife ausgeschieden. Falls die Seife nicht gut coagulirt, fügt man vorher etwas in Wasser vertheiltes Palmöl oder Talgseife hinzu. Der Niederschlag wird zweimal mit Salzlösung ausgewaschen und sämtliche Filtrate, auf 1 Liter ergänzt, vereinigt. Nun werden 100 ccm der Flüssigkeit (= 0,5 g Seife) in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Bromwasser unter stetem Umschütteln bis zur bleibenden Gelbfärbung titirt.

Der durch Bromwasser entstehende Niederschlag bildet rein weisse, krystallinische Flocken, wenn krystallisirte Carbolsäure zur Herstellung der Seife verwendet wurde, er ist dagegen milchig und scheidet sich schlecht ab, wenn hauptsächlich Kresole angewendet wurden. In diesem Falle ist es vortheilhaft, eine kleine bekannte Menge krystallisirter Carbolsäure zuzusetzen, um den Niederschlag schneller zum Absetzen zu bringen, es lässt sich alsdann die Gelbfärbung leichter erkennen.

Das zum Titriren verwendete Bromwasser enthält ungefähr 1 Proc. Brom und wird dargestellt durch Vermischen gesättigten Bromwassers mit dem doppelten Volumen Wasser. Um es auf Carbolsäure einzustellen, was jedesmal direct vor der Verwendung zu geschehen hat, löst man 0,5 g Carbolsäure oder die gleiche Quantität, welche in der Seife vorhanden sein soll, und 5 g carbolsäurefreier Seife in 20 ccm 10 proc. Natronlauge, fällt, wie angegeben, mit Salzlösung und bringt das Filtrat auf 1 Liter. 100 ccm der Lösung werden hierauf mit dem Bromwasser titirt, es entspricht alsdann das verbrauchte Volumen Bromwasser 0,05 g Carbolsäure. Zur Controle säuert man den Rest der von der ausgesalzenen Seife abfiltrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und versetzt mit Bromwasser in geringem Ueberschuss. Dann schüttelt man das Bromphenol mit Schwefelkohlenstoff aus. Die reinen Bromphenole bleiben nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als lange, fast farblose Nadeln zurück, deren Gewicht, mit 0,281 multiplicirt, annähernd den Betrag an reinem Phenol angiebt. Die Bromverbindungen des Kresols sind tief gelb oder rothbraun und krystallisiren schwer.

Sublimatseife wird zwecks Feststellung des Gehaltes an Sublimat

und fettsaurem Quecksilberoxyd mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt. Dabei geht Sublimat in Lösung und kann bestimmt werden, während metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydulverbindungen ungelöst verbleiben. Ferner kann man das Quecksilber bestimmen, indem man die angesäuerte, wässrige Lösung der Seife mit Schwefelwasserstoff sättigt.

V. Prüfung der Verbandstoffe.

Mit Einführung der Lister'schen antiseptischen Wundbehandlungsmethode entwickelte sich eine blühende Industrie: „Die Fabrikation der Verbandstoffe“. Meist Baumwollfaser, aber auch die Faser von Ramie, Gaze, Mull, Jute, Holzwolle, Torfmoos werden mit antiseptisch wirkenden Mitteln, wie Carbolsäure, Salicylsäure, Sublimat, Jodoform, Borsäure neuerdings Ichthyol, Pyoktanin, Aristol getränkt und zu den antiseptischen Verbänden benutzt. Die antiseptischen Verbände unterscheiden sich von den neuerdings in Anwendung kommenden aseptischen Verbänden. Während bei den antiseptischen das Antisepticum die vorhandenen Eiterkeime (*Staphylococcus pyogenes aureus* und *albus*, *Bacillus pyoryanlus*, *Streptococci*) zu tödten oder wenigstens deren Weiterentwicklung zu hemmen bestimmt ist, trachtet man bei den aseptischen Verbänden danach, die Keime von der Wunde überhaupt fern, die Wunde steril zu halten. Dies geschieht durch peinlichste Sorgfalt, Reinlichkeit und Verwendung sterilisirter Instrumente und sterilisirter Watte bei der Operation und dem Verband.

Die aseptische Wundbehandlungsmethode, welche aber mit sicherem Erfolge wohl nur in Kliniken und weniger in der Privatpraxis anzuwenden ist, hat den Vorzug vor der antiseptischen, dass sie eine Zersetzung des Blutes, wie das durch Behandeln mit energischen Antiseptics der Fall, nicht bewirkt und dadurch das Blut selbst, welches in gesundem, lebendigem Zustande an sich für die Eitercocci kein günstiger Nährboden ist, in seiner antibacillären Wirkung nicht schädigt.

In der nun folgenden Aufführung der Prüfungsmethoden der Verbandstoffe lehnen wir uns an die sehr ausführlichen Mittheilungen an, welche uns die in der Verbandstoffsbranche weltberühmte Firma Paul Hartmann in Heidenheim in liebenswürdigster Weise zugehen liess.

Von den unpräparirten Verbandstoffen kommt zunächst die Verbandwatte nach Bruns — entfettete Baumwollwatte — *Gossypium depuratum* — die entfetteten Samenhaare von *Gossypium herbaceum* und *arboreum*, in Betracht.

Gereinigte Baumwolle soll rein weiss sein, höchstens 3 Proc. Asche enthalten, auf Wasser geworfen, sich sofort benetzen und untersinken. Ein mit siedendem Wasser bereiteter Auszug soll neutral reagiren.

Ob die Bedingung der neutralen Reaction unbedingt einzuhalten ist, scheint fraglich, da von der Praxis vielfach sogenannte „knirschende“ Watte verlangt wird, der eben diese Eigenschaft durch Spuren freier Stearinsäure ertheilt wird, die übrigens kaum nachweisbar sind und daher für Wunden nicht schädlich sein werden, wenn ihnen nicht gar ein anti-septischer Werth beizulegen ist.

Wo natürlich die höchsten Anforderungen an chemische Reinheit der Watte gestellt werden, muss auf das „Knirschen“ verzichtet werden.

Die Prüfung auf Fettsäuren kann in der Weise bewerkstelligt werden, dass 20—50 g Verbandstoff mit Aether erschöpft werden, worauf man den Aether verdunstet und das Gewicht bez. die Beschaffenheit des etwaigen Rückstandes ermittelt.

Der Handelswerth der Baumwolle hängt wesentlich von der Länge der einzelnen Fasern sowie von der mehr oder weniger vollkommenen Cardirung ab.

So unbestreitbar der langfaserigsten Baumwolle da der Vorzug zu geben ist, wo auf die Kosten nicht gesehen werden muss, so gewiss lässt sich auch kurzfaserige Waare in den meisten Fällen für Verbandzwecke ohne Nachtheil verwenden unter Erzielung einer wesentlichen Ersparniss.

Ebenso ist für die meisten Fälle eine Baumwolle recht gut verwendbar, die noch Spuren von anderen Theilen der Baumwollpflanze enthält, falls diese nur die Aufsaugungsfähigkeit nicht beeinträchtigen und nicht etwa durch Härte oder Rauheit die Wunde schädigen.

Es liessen sich so auch für ökonomisch weniger günstig gestellte Anstalten noch recht brauchbare billige Verbandwatten herstellen, ohne dass für die Wunde eine Schädigung zu befürchten wäre, da die Reinigung und Entfettung solcher billigen Sorten sich ebenso vollkommen ausführen lässt, wie die der hochwerthigen.

Von vielen Aerzten wird heutzutage auch verlangt, dass die Verbandwatte vollkommen „steril“ sei, was durch bacteriologische Methoden leicht festzustellen ist.

Nach Mittheilungen der Firma Paul Hartmann in Heidenheim wäre eine sorgfältig hergestellte Watte auch ohne besondere Sterilisirung schon nahezu als keimfrei zu betrachten.

Zur vergleichenden Prüfung der Aufsaugungsgeschwindigkeit verschiedener Verbandstoffe leistet der von Fehleisen vorgeschlagene Apparat gute Dienste, während die Firma Paul Hartmann die quantitativen Versuche meistens nach Walcher's Methode ausführt.

Nach den neusten Untersuchungen von Link (Vosswinkel) wäre bei der Prüfung von Verbandbaumwolle, besonders wenn dieselbe zur Herstellung von Sublimatwatte dienen soll, auch auf deren Gehalt an Holzgummi Rücksicht zu nehmen.

Es wird dabei noch zu untersuchen sein, ob neben Holzgummi nicht auch andere organische Verbindungen aus der Pflanzenfaser ebenfalls reducierend auf das Sublimat einwirken.

50 g Verbandstoff werden mit 300 g 5 proc. Natronlauge übergossen und 48 Stunden bei Seite gestellt. Hierauf werden 150—200 g unter leichtem Pressen abgossen und nach dem Absetzen und Abgiessen mit gleichem Volumen Weingeist versetzt. Etwa vorhandener Holzgummi scheidet sich hierbei zunächst als Trübung und nach längerem Stehen als Niederschlag aus. Eine mehr summarische, aber noch geeignetere Prüfungsmethode besteht darin, dass man 20 g Verbandstoff mit 300 g einer 0,2 proc. wässerigen Sublimatlösung mehrere Stunden unter Ersatz des verdunsteten Wassers kocht und nunmehr prüft, ob der Sublimatgehalt der Flüssigkeit zurückgegangen ist. Findet hierbei kein Rückgang statt, so ist das Verbandmaterial geeignet zur Herstellung von Sublimatverbandstoffen.

P. Hartmann hält es für thunlich und technisch practischer, dass bei der Präparirung der Sublimatverbandstoffe ein dem Gehalt an Holzgummi entsprechender Mehrgehalt an Sublimat angewendet wird, welcher in die unlösliche Verbindung mit Holzgummi übergeführt, nicht mehr schädlich wirken wird, während die normale Menge von Sublimat bei Abwesenheit anderweitiger reducirender Körper in löslichem Zustande unverändert erhalten bleibt und seine Wirkung voll ausüben kann.

Man nimmt allgemein an, dass der durch Holzgummi reducirte Sublimat wegen seiner Unlöslichkeit für die Wunde nicht gefährlich wirkt, vielmehr wird auch diesen Reductionsproducten, ähnlich wie dem Serosublimat Lister's ein gewisser antiseptischer Werth zukommen.

Bei der Prüfung der chemisch reinen Verbandgaze — Mull — kommen zunächst ganz die gleichen Gesichtspunkte in Betracht, wie bei der Baumwolle, da dieselbe aber ausserdem noch Reste der beim Weben verwendeten Stärke — Schlichte — enthalten kann, so untersucht man mit Jodlösung, ob jene vollkommen entfernt ist. Das Gewebe enthält nach dem gewöhnlichen Bleichprocess, auch wenn es noch so schön weiss und aufsaugend erscheint, meistens noch Stärke, welche bei verschiedenen Präparirungen (Jodoform) schädlich wirkt; sie muss desshalb durch ein besonderes Verfahren entfernt werden.

Ausserdem muss die Gaze natürlich auch den für Baumwolle oben angeführten Bedingungen der Reinheit entsprechen.

Rohe Jute, welche übrigens nur noch wenig Verwendung findet, soll möglichst feinfaserig und frei von Holztheilen sein.

Holzwohle nach Dr. Walcher (D. R. P. 26903) — nicht zu verwechseln mit den neuerdings ebenfalls Holzwohle genannten dünnen Packspänen — soll feinfaserig und von wolliger Structur sein, ohne gröbere, körnige Holztheile oder Sägemehl, von grosser Elasticität und Aufsaugungsfähigkeit.

Holzwollwatte soll 70—80 Proc. solcher Holzwole enthalten und 20—30 Proc. Verbandbaumwolle, sie soll wie Watte reissbar sein und sich gut theilen lassen.

Von den präparirten Stoffen kommen hauptsächlich in Betracht: Carbolpräparate sollen in ihren allgemeinen Eigenschaften frei von empyreumatischem Geruch und nicht gefärbt sein.

Um Phenol in Verbandstoffen zu bestimmen, möchten wir die von J. Messinger & Vortmann (Ber. d. d. chem. Ges. 1890 S. 2753) angegebene Methode zur Bestimmung von Phenolen empfehlen.

25—50 g Carbolwatte wird 3 Mal je mit 150 ccm Wasser ausgezogen, der Lösung soviel Natronlauge zugesetzt, dass auf 1 Molecül Phenol mindestens 3 Mol. Natronhydrat vorhanden sind. Die Mischung wird auf 500 ccm aufgefüllt und 25 oder 50 ccm davon in ein Kölbchen gegeben, auf 60° erwärmt und $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung so lange zufließen gelassen, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist, worauf beim Umschütteln ein hochrother Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 100 oder 200 ccm, filtrirt davon einen beliebigen Theil (50—100 ccm) ab und titirt in demselben den Ueberschuss an Jod durch $\frac{1}{10}$ Normal-Thiosulfatlösung zurück. Die verbrauchte Menge Jod mit dem Factor 0,123518 multiplicirt, ergibt die Menge an reinem Phenol.

Salicylpräparate sollen die Säure fein vertheilt enthalten, nicht stäuben und nicht röthlich gefärbt sein.

Die Säure wird mit Aether extrahirt und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natron titirt.

Jodoformpräparate werden mit Alkohol oder besser Alkohol-Aether ausgezogen, in einem aliquoten Theil der Lösung mit salpetersaurem Silber als Jodsilber gefällt und auf Jodoform berechnet. Wenn man rasch verfährt und namentlich die alkoholische Lösung nicht lange stehen lässt und etwas mit Salpetersäure ansäuert, werden die Resultate befriedigend.

Ob dem Jodoform etwa fremde Farbstoffe beigemischt wurden, erkennt man an der nach dem Uebergiessen mit Natronlauge entstehenden Braunfärbung.

Sublimatpräparate untersucht die Firma Paul Hartmann in der Regel durch Fällung eines aliquoten Theiles des wässerigen Auszuges nach dem Ansäuern mit phosphoriger Säure. Dabei werden natürlich die durch Reductionsvorgänge in unlösliche Verbindungen übergeführten Theile des ursprünglich dem Verbandstoff einverleibten Sublimats nicht bestimmt. Da diesen unlöslichen Theilen vom Arzte nur geringer antiseptischer Werth beigelegt wird, dieselben in der Regel auch in geringen Mengen vorhanden sein werden, wird diese Methode für gewöhnliche Fälle genügen.

Wo mehrere Analysen hinter einander gemacht werden sollen und Uebung im chemischen Arbeiten vorhanden ist, wird man auch zweckmässig nach der Methode von Denner verfahren.

Falls auch auf etwaige unlösliche Quecksilberverbindungen Rücksicht genommen werden soll, muss man nach den für forensische Analysen üblichen Methoden verfahren.

Etwa 20 g Verbandstoff werden in einem Glasgefäße mit 300 ccm destillirtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur unter mehrfachem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen, worauf ein aliquoter Theil (zu 2 Bestimmungen je 100 ccm) abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit etwas Salzsäure und 100 ccm Chlorwasser versetzt, das freie Chlor durch Erwärmen beseitigt, nunmehr Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, nach dem Absetzen abfiltrirt und nun der ausgewaschene Niederschlag von Schwefelquecksilber im Glasstöpselgläschen mit etwas Schwefelkohlenstoff und einer bestimmten Menge $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung versetzt und unter Anwendung von Stärkelösung mittelst $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung die nicht gebundene Jodmenge ermittelt, so dass daraus die zur Bildung von Jodquecksilber verbrauchte Menge Sublimat berechnet werden kann.

Die Untersuchung der Pyoktaninverbandstoffe erstreckt sich nach gefälliger Mittheilung des Herrn E. Merck Darmstadt auf die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser und verdünntem Weingeist, ferner auf die Abwesenheit von freier Säure und Alkalien, sowie auf einen etwaigen Gehalt auf Arsen. Der Verbrennungsrückstand wird in bekannter Weise auf Schwermetalle, namentlich auf Chlorzink und Chlorkupfer geprüft.

Nähmaterial wie Catgut und Seide werden auf Festigkeit, Sterilität und event. auch Resorbirbarkeit geprüft.

Die zu den Verbandstoffen verwendeten Chemikalien müssen natürlich den berechtigten Anforderungen an Reinheit voll entsprechen und wo Verdacht vorliegt, dass unreine Präparate zum Imprägniren benutzt wurden, muss sich die chemische Untersuchung auch auf die chemischen Verunreinigungen erstrecken.

Die Firma Paul Hartmann berechnet den Procentgehalt der Verbandstoffe an wirksamer Substanz stets auf den fertigen Verbandstoff und nicht auf das Gewicht des ursprünglichen Rohmaterials, da dieses sich in vielen Fällen nur schwer und ungenau ermitteln lässt.

Es wäre zu wünschen, dass diese Berechnungsweise allgemein angewendet würde.

VI. Prüfung der Desinfectionsmittel.

Da Infectionen durch die verschiedensten Keime und an den verschiedensten Orten bedingt sein können, sind auch die Desinfectionsmittel, d. h. die Mittel zur Zerstörung dieser Keime sehr verschieden. Allgemein gültige Werthe lassen sich daher für ein Desinfectionsmittel nicht auf-

stellen, sondern der Werth eines Mittels muss für jeden einzelnen Desinfectionszweck festgestellt werden.

Der Wirkungswerth der Desinfectionsmittel lässt sich nicht durch die chemische Analyse, sondern nur durch bacteriologische Untersuchungen feststellen. Desinfectionswerthbestimmungen führt man derart aus, dass man Uhrgläser, Krystallisationsschalen oder Reagirgläser mit einer Lösung des zu prüfenden Mittels in verschiedenen Concentrationsgraden beschickt und in einige derselben Seidenfäden bringt, welche mit den Bacterien (sporenfrei und sporenhaltig), auf die eben Desinfection angewendet werden soll, imprägnirt sind. In verschiedenen langen Zeitzwischenräumen nimmt man die Fäden mit sterilisirter Pincette aus der Flüssigkeit heraus, spült sie mit sterilisirtem Wasser ab und bringt sie alsdann auf gekochte Kartoffelscheiben oder feste Nährgelatine oder Agar, welches auf Glasplatten oder in Petri'schen Doppelschalen ausgegossen ist und drückt darin etwas ein. Auf gleiche Nährsubstrate werden inficirte Fäden gelegt, welche nicht mit dem Desinfectionsmittel behandelt waren und solche, die nur mit sterilisirtem Wasser abgewaschen worden waren. Aus der Zeit der Einwirkung der Desinfectionsmittel auf die inficirten Fäden bis zur Abtödtung der betreffenden Keime, also bis auf den Nährsubstraten sich keine Colonien mehr entwickeln, bemisst man dann die abtödtende Wirkung, den Werth des betreffenden Desinfectionsmittels.

Die Wirkung von Desinfectionsmitteln in gelöster Form bestimmt man nach Hueppe bequemer derart, dass man erst eine frische Bouilloncultur der Bacterienart anlegt, so dass man die Bakterien im kräftigen Zustande in einem zusagenden Medium hat. Dann bereitet man sich eine Lösung der zu prüfenden Substanz von doppelter Stärke, welche man prüfen will. Darauf fügt man von dieser Lösung eine bestimmte Menge zu der gleichen Menge der Bacterienbouilloncultur und schüttelt gut durch, um beide Lösungen zu mischen und die Bakterien gleichmässig mit den gelösten Mitteln in Berührung zu bringen. Dann unternimmt man nach bestimmter Zeit z. B. nach 30, 45, 60 Secunden, nach 2, 5, 10 Minuten eine Platinöse und überträgt dieselbe in ein Reagirglas mit verflüssigter Nährgelatine, mischt und legt damit eine Rollcultur an.

Hier ist auch die Zeit, welche nothwendig ist, um die Bakterien in der Lösung des Desinfectionsmittels abzutöden, das Maass für die Wirkung des Desinfectionsmittels.

Als widerstandsfähigste Keime werden die Milzbrandsporen betrachtet. Wenn ein Desinfectionsmittel diese unschädlich macht, so wird auch kaum ein anderer Organismus demselben widerstehen.

Einige Desinfectionsmittel sollen hier noch nach ihren allgemeineren Eigenschaften besprochen werden.

Rohe Carbolsäure¹⁾.

1 Volum rohe Carbolsäure wird mit 9 Volumen Natronlauge von 1,079—1,08 spec. Gew. tüchtig geschüttelt und dann vollkommen absetzen lassen. Der unlösliche Theil, welcher obenauf schwimmt und flüssig oder halbflüssig ist, sollte nicht mehr als 10 Proc. betragen, wodurch sich eine 90proc. Carbolsäure zu erkennen giebt. Das Gelöste sollte sich bei einer guten Säure auf Zusatz von Salzsäure wieder ausscheiden und zu seiner Lösung nicht mehr als 30 Th. Wasser erfordern.

Desinfectionspulver.

Die Prüfungsweise der verschiedenen Carbolpulver geht meist davon aus, denselben zuerst die rohen Theersäuren zu entziehen und dann in dem isolirten Gemisch den Gehalt an wirksamen Phenolen zu bestimmen. Muter und Koningh (Köhler, Carbolsäure und Carbolsäurepräparate. Berlin Verlag Jul. Springer) geben ein Verfahren an, welches sich auf folgende Thatsachen stützt: 1. Phenol, Kresol und die Homologen lösen sich vollständig beim Schütteln in einer 5 proc. Lösung von Natronhydrat. 2. Flüssiges Phenol und Kresol sind unlöslich in einer gesättigten Natronzinnchloridlösung. 3. In Gegenwart eines genügenden Ueberschusses von Alkali kann selbst eine stark verdünnte Lösung ohne merklichen Verlust von Phenol oder Kresol eingekocht werden. 4. Theeröle werden nur sehr wenig von Alkali gelöst und können aus der Lösung durch Schütteln mit Benzol entfernt werden.

Zur Werthbestimmung eines Carbolpulvers, in welchem die Base nicht Kalk ist, wird in dem gleichen Werke von Dr. Köhler folgende Methode angegeben: 100 g Pulver werden mit gleichen Theilen Kleie gemischt und in Soxhlet's Apparat mit der gerade hinreichenden Menge Spiritus extrahirt. Die erhaltene Lösung wird mit 200 cc einer 5proc. Natronlösung versetzt und das Gemisch auf die Hälfte des Volums eingedampft. Die dabei sich abscheidenden Theeröle oder Naphthalin werden abfiltrirt, das Filtrat auf ein 50 ccm nicht übersteigendes Volum eingedampft, in eine graduirte Messröhre, einen sogenannten „Carbolimeter“ gegeben und mit Wasser nachgespült, so dass das Volum genau 65 ccm beträgt. Zu dem Röhreninhalt giebt man vorsichtig 25 ccm conc. Salzsäure und darauf ca. 10 g Chlornatrium. Alle Phenole steigen an die Oberfläche, ihr Volum bei 15° C. giebt den ungefähren Betrag von in 75 g des Pulvers vorhandener künstlicher Carbolsäure an.

Enthält das Carbolpulver als Base Kalk, so verreibt man das Pulver vorher sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure und verfährt dann wie oben angegeben.

¹⁾ Vergl. auch den gleichen Abschnitt unter „Theerdestillation“ S. 17.

Creolin.

Eine recht hervorragende Stelle unter den Desinfectionsmitteln nahm das vor einigen Jahren von England aus in den Handel gebrachte „Creolin Pearson“ (Jeyes) ein. Dasselbe ist eine eigenartig riechende, schwarzbraune, klare, dickliche Flüssigkeit, welche mit Wasser in jedem Verhältniss längere Zeit bestehen bleibende weisse Emulsionen giebt und sich in Alkohol ohne Fluorescenz auflöst. Creolin wird als ein Nebenproduct der Carbonsäurefabrikation gewonnen und besteht, ausser aus wechselnden Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (59 Proc.), aus höher siedenden, in Wasser schwer oder gänzlich unlöslichen Phenolen (Parakresol, Xylenol, Phlorol) und anderen (10,4 Proc.) basischen Körpern (Leucolin), ferner höher siedenden Pyridinbasen (0,8 Proc. bis 4,5 Proc.) Asche, die aus Natriumcarbonat, -sulfat, -chlorid besteht und 23 Proc. Abietinsäure. Diese Abietinsäure stammt aus der im Creolin Pearson enthaltenen Harzseife, welche die Emulsionsfähigkeit des Präparates mit Wasser bedingt. Ein Creolin „Artmann“, welches später als das englische in den Handel gebracht wurde, enthielt keine Harzseife.

Creolin besitzt keine ätzenden Eigenschaften und ist als relativ ungiftig zu bezeichnen. Sein antiseptischer Werth ist, wie sowohl durch klinische als auch durch bacteriologische Untersuchungen festgestellt wurde, ein sehr hoher. Bei den bacteriologischen Untersuchungen von Henle ergab sich das interessante Resultat, dass die Mischung der Kohlenwasserstoffe, Phenol und Harzseifen stärker wachsthumbemmend auf die Eitercoccen wirkt als die Summe der Wirkungsfähigkeit der einzelnen Bestandtheile des Creolins.

Die Art der Wirkung lässt sich vielleicht auf mechanische Ursachen zurückführen. Die in emulsionsartiger, feiner Vertheilung befindlichen Harzseifen-, Phenol- und Kohlenwasserstofftheilchen umschliessen die Bacterien, so dass sie in ihrer freien Bewegung und in der Ausübung ihrer Lebensfunctionen gehindert sind.

Die Güte des Creolins erkennt man an der längeren Haltbarkeit (mindestens 12 Stunden) der wässrigen Emulsion, der klaren Löslichkeit in Alkohol. Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, Phenole, Harz-, Fett- und Sulfosäuren wird nach Bodländer (Dr. Köhler's Carbonsäure und Carbonsäurepräparate) eine gewogene Probe mit gleichem Volum Natronlauge von 1,3 spec. Gew. verseift, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt; der Aether nimmt gleichzeitig noch Phenolalkali auf und muss daher durch Schütteln mit schwach alkalischem Wasser davon befreit werden. Nach Abdestilliren des Aethers zeigt der über Schwefelsäure zu trocknende Rückstand die Menge der anwesenden Kohlenwasserstoffe an.

Die von den Kohlenwasserstoffen befreite alkalische Lösung, sowie die Waschwasser der ätherischen Lösung werden vereinigt und mit Schwefelsäure übersättigt; nun schüttelt man mit Aether die Phenole und organischen Säuren aus, um alsdann aus dieser ätherischen Lösung die Säuren durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleiben die über Schwefelsäure zu trocknenden, gewichtsanalytisch zu bestimmenden Phenole zurück. Zur Bestimmung der organischen Säuren säuert man den Sodaauszug an, schüttelt mit Aether aus und lässt letzteren verdunsten.

Lysol.

Ebenfalls aus den Destillationsproducten des Steinkohlentheers ist das Lysol dargestellt, welches in neuester Zeit als Antisepticum mit grosser Reclame angepriesen wurde. Es stellt eine schwarzbraune, klare, theerartig riechende Flüssigkeit dar, welche beim Umschütteln stark schäumt. Seine Darstellung beruht auf der Eigenschaft der höheren Phenole, durch Kaliseife in Wasser in Lösung erhalten zu werden. Lysol ist eine Mischung von Schmierseife mit roher Carbolseife, also ein dem schon lange bekannten Präparat „Sapocarbol“, welches ebenfalls zu Desinfectionszwecken dient, sehr ähnliches Gemisch.

Harnanalyse.

Von

Dr. P. Jeserich,

vereidigtem Chemiker der Berliner Gerichte.

Der menschliche Harn besteht im Wesentlichen aus einer Lösung von Harnstoff und anorganischen Stoffen, vorwiegend Chlornatrium. In geringen Mengen finden sich: Milchsäure, Glycerinphosphorsäure, Kreatinin, Xanthin, Indican, Harnsäure, Oxalsäure, Phenylschwefelsäure u. A., an mineralischen Stoffen: Phosphate von Kalk, Magnesia, Natron, Eisenoxyd und Sulfate; Ammoniak in Spuren etc. — Im krankhaften Zustande sind noch Eiweiss, Casein, Fibrin, Blut, Gallenfarbstoffe, Leucin, Tyrosin, Fette, Lecithin, Traubenzucker und Andere im Harn nachgewiesen worden.

Der frisch gelassene Harn soll klar und durchsichtig sein, setzt jedoch bald Schleimwölkchen und mikroskopische Krystallausscheidungen ab. Er hat wechselnde Reaction, meist schwach sauer, von sauren Phosphaten. Die Farbe schwankt vom hellsten Gelb bis zum dunklen Braun, sein specifisches Gewicht ca. 1,017 (von 1,005 bis 1,030), bei Krankheiten wird derselbe merklich verändert.

Die Bestimmung der festen Stoffe des Harnes geschieht meist durch das specifische Gewicht; will man sie gewichtsanalytisch machen, so trocknet man ein gemessenes Volum in einem Strome trockener Luft im Wasserbade; diese Bestimmung wird indess selten verlangt.

Aus dem specifischen Gewichte erhält man den Gehalt des Harnes an festen Körpern in 100 ccm mit Hülfe der Häser'schen Zahl (2,33)¹⁾ auf folgende Weise: Man rückt das Komma in der das specifische Gewicht bezeichnenden Zahl zwei Stellen nach rechts und lässt die vor dem Komma stehende 1 wegfallen.

Die so erhaltene Zahl multiplicirt man mit 2,33 und hat als Product die Gramme der festen Bestandtheile in 100 ccm Harn.

Für den Harn bei ganz jungen Kindern tritt nach Ruge und Martin der Coëfficient: 1,66, statt 2,33 ein.

¹⁾ Trapp giebt als Coëfficienten 2,0, Christison 2,30 an.

Hat man also z. B. einen Harn mit 1,025 spec. Gewicht, so enthalten 100 ccm desselben an festen Bestandtheilen: $02,5 \cdot 2,33 \text{ g} = 5,825 \text{ g}$.

Die Auffindung der einzelnen mineralischen Harnbestandtheile geschieht nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse, die quantitative Analyse ebenfalls nach den üblichen Methoden, die deshalb hier nur anzudeuten sind.

Chlor wird entweder durch Silberlösung direct im Harn titrirt, oder nach dem Verbrennen des mit Salpeter eingedampften und geglühten Harnes, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Neutralisiren mit reinem kohlen-sauren Kalk in angegebener Weise durch Titriren bestimmt.

Phosphorsäure durch Titriren mit Uranklösung, oder gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode.

Mercier wendet als Indicator beim Urantitriren Cochenille an; es tritt bei Ueberschuss des Urans Grünfärbung ein, die nicht durch die Harnfarbe verdeckt wird¹⁾.

Die Phosphorsäure kommt, ausser an Alkalien und an alkalische Erden gebunden, noch als Glycerinphosphorsäure und als Neurinsalz in derselben Gestalt im Lecithin vor. — Die Glycerinphosphorsäure und das Neurin, und somit auch das Lecithin, werden wie folgt ermittelt:

Ein grösseres Volum des Harnes wird mit Aether vollständig ausgeschüttelt, der Aether vollständig verdunstet. Der Verdunstungsrückstand nach Kochen mit überschüssigem Barytwasser und Ausfallen des Baryts mit Kohlensäure filtrirt, das Filtrat eingedampft, mit Alkohol absolutus extrahirt. In Lösung geht Neurin, im Rückstand bleibt das in Alkohol unlösliche glycerinphosphorsaure Barium. — Dieser Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure versetzt, gekocht und zur Trockniss gebracht und im wässrigen Extract dieses Rückstandes die Phosphorsäure wie gewöhnlich nachgewiesen. Statt dessen genügt es auch, den in Alkohol unlöslichen Rückstand zu glühen und dann in Salpetersäure gelöst auf Phosphorsäure zu prüfen.

Die alkoholische Lösung des Neurins wird mit salzsäurehaltigem Platinchlorid gefällt; das ausgefallene Neurinplatinchlorid ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Kalium, Ammonium) und hinterlässt nach dem Glühen 31,87 Proc. Platin.

Schwefelsäure kommt im Harn als solche in den Sulfaten der Alkalien etc. (präformirt) vor und tritt ausserdem in Form von Aetherschwefelsäure resp. Sulfonsäure des Phenols, Brenzkatechins und Indigo auf. Die in letzter Form auftretende Schwefelsäure bildet mit Barium lösliche Salze, während die in den Sulfaten vorhandene unlöslichen schwefelsauren Baryt bildet.

¹⁾ Chem. C.B.L. 88, 503.

Hierdurch werden präformirte und Aetherschwefelsäure von einander unterschieden und getrennt (Baumann).

Fällt man einen Harn mit Bariumchlorid in stark essigsaurer Lösung, so fällt nur die präformirte Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt aus. Kocht man den Harn vor dem Ausfällen längere Zeit mit Salzsäure, so fällt mit Bariumchlorid die Gesamt-Schwefelsäure (d. i. präformirte + Aetherschwefelsäure) aus, da sich die Aetherschwefelsäuren beim Kochen mit starken Mineralsäuren, unter Bildung von Schwefelsäure, zersetzen (Differenz zwischen zweiter und erster Bestimmung giebt also: Aetherschwefelsäure).

Ausser in den oben erwähnten Verbindungen tritt Schwefel im Harne noch in **Rhoda**nverbindungen und in **Cystin** auf.

Erstere werden wie gewöhnlich nachgewiesen, letzteres wird nach Loebisch aus ca. 500 ccm Harn durch Zusatz von 20 ccm 20procentiger Essigsäure und mehrtägiges Kaltstellen abgeschieden, mit der zugleich ausgeschiedenen Harnsäure, den Oxalaten und Uraten auf gewogenem Filter gesammelt, mit verdünnter Essigsäure und heissem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen; dann mit wenig Salzsäure das Cystin gelöst und nach vorsichtigem Auswaschen und Trocknen wieder tarirt. Differenz: Cystin. — Cystin bildet hexagonale Prismen resp. Tafeln.

Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Eisen werden nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung des Gehaltes des **Harnstoffes** ist am besten die Bestimmung durch Eintrocknen des Harns mit Oxalsäure auf dem Wasserbade im Hofmeister'schen Schälchen und Verbrennen des Rückstandes mit Natronkalk nach Will-Varrentrapp.

Petri, Lehmann und C. Arnold haben durch vielfache Versuche erwiesen, dass die Stickstoffbestimmung im Harne nach der Kjeldahl'schen Methode in jeder Weise zuverlässige, mit der nach Will-Varrentrapp oder Dumas ausgeführten Vergleichsanalyse bis auf Hundertstel Procent übereinstimmende Resultate giebt. Ganz genügende Resultate liefert die Bestimmung mit dem von P. Wagner verbesserten Knop'schen Azotometer. Man verwendet zu dieser Bestimmung 5—10 ccm Harn.

Der Harnstoff zerfällt bei dieser Bestimmung nach der Gleichung



die Kohlensäure wird durch die Natronlauge absorhirt.

Ein von A. W. Gerhard construirter Apparat¹⁾ ist dem Knop-Wagner'schen Azotometer nachgebildet und beruht auf denselben Principien; er unterscheidet sich von demselben dadurch, dass an der Theilung direct

¹⁾ Pharm. Journ. and Transact. 755, 464 (84).

die Menge des vorhandenen Harnstoffs abgelesen wird; da aber Temperatur und Druck hierbei ausser Acht bleiben, ist die Genauigkeit bei diesem Apparat wesentlich vermindert.

Ein anderer von Francesco Anderlini beschriebener Apparat beruht auf denselben Principien, ist jedoch keinesfalls einfacher und bequemer zu handhaben wie das Knop-Wagner'sche Azotometer.

Die anderen Bestimmungen des Harnstoffes, z. B. durch Titriren mit Quecksilbernitrat, sind nicht genügend genau. — Die Heintz und Bagsky'sche Methode, die in Bestimmung des Harnstoffes durch directes Fällern des Harnes mit Platinchlorid, und zweitens durch Fällern des gleichen Volums Harnes nach Zerstören des Harnstoffes durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 200° und Berechnen des Harnstoffes aus der Differenz der erhaltenen Platinniederschläge besteht, giebt recht genaue Resultate, ist jedoch sehr umständlich.

Harnsäure wird an der Krystallform ihrer Salze, sowie durch die Murexid-Reaction, d. i. durch Eindampfen mit Salpetersäure zur Trockene auf dem Wasserbade und Aufnehmen mit Ammoniak, wobei purpurrothe Färbung eintritt, nachgewiesen.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung wird sie aus 100—200 ccm Harn durch Zusatz von ca. 5 ccm Salzsäure oder concentrirter Essigsäure und 48stündiges Stehen abgeschieden, auf gewogenem und getrocknetem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

E. Ludwig¹⁾ versetzt den Harn gleichzeitig mit Magnesiummischung, 100 g Mg Cl₂ pro Liter, und ammoniakhaltiger Silberlösung, 26 g Ag NO₃ pro Liter in überschüssigem Ammoniak, wäscht den entstandenen Niederschlag auf dem Filter mit ammoniakhaltigem Wasser und setzt ihn dann mit Einfachschwefelalkali in der Wärme zu löslichem harnsauren Alkali um. Aus der vom Silbersulfid und dem Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirten Lösung wird nach Zusatz von Salzsäure und Eindampfen auf ein kleines Volum die Harnsäure krystallinisch abgeschieden und wie oben gewogen, nachdem vorhandener Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahirt ist.

Es ist nach Voit und Schwanert auf je 100 ccm Harn 0,0045 g Harnsäure, die in Lösung bleibt, zuzuaddiren.

Herrmann hat das Verfahren insofern modificirt, als er aus 50 ccm Harn die Harnsäure mit obiger Silber- und Magnesiumlösung ausfällt, 4 g Natriumbicarbonat zufügt, das Filtrat auf Silbergehalt mit Salzsäure prüft und mit $\frac{1}{50}$ Normalrhodanlösung titirt. 1 ccm Rhodanlösung = 0,00336 g Harnsäure²⁾.

¹⁾ Z. anal. Ch. 24, 637.

²⁾ Z. anal. Ch. 28, 261.

Camerer endlich fällt die Harnsäure mit ammoniakalischer Silberlösung und berechnet die Menge aus dem Stickstoff des entstandenen Niederschlages.

300 ccm Harn (auf 1,010—1,011 spec. Gew. gebracht) werden mit 50 ccm Magnesiamixtur zur Ausfällung der Phosphate versetzt, 175 ccm des Filtrates werden dann mit ca. 0,5 g feinem kohlen sauren Kalk und 5 ccm 3procentiger Silberlösung versetzt, letztere muss, wie eine abgeheberte Probe zeigt, im Ueberschuss vorhanden sein. In dem auf einem Filter unter Lichtabschluss gesammelten und gewaschenen Niederschlag wird der Stickstoff nach dem Trocknen bestimmt¹⁾.

Nach Salkowski fallen auch andere stickstoffhaltige Körper mit, und bringt deshalb Camerer 10 Proc. des Gesamtstickstoffes in Abzug.

Man kann die Harnsäure übrigens auch durch Kochen mit Bleisuperoxyd in Harnstoff und Allantoin zerlegen und dann den Stickstoff dieser Verbindungen im Azotometer bestimmen.

Kreatinin. Nachweis: 5—10 ccm Harn werden mit einer verdünnten Nitroprussidnatriumlösung versetzt und tropfenweise Natronlauge hinzugefügt; es tritt Rothfärbung ein, die sich nur kurze Zeit hält und in Strohgelb übergeht.

Quantitativ bestimmt man Kreatinin durch Chlorzinklauge. Man versetzt 300 ccm Harn mit wenig Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, fügt, so lange ein Niederschlag entsteht, Chlorcalciumlösung zu, filtrirt nach 2 Stunden, verdunstet im Wasserbade zur Syrupconsistenz und fügt noch warm 50 ccm 95proc. Weingeist zu.

Man lässt ca. 8 Stunden kalt stehen, filtrirt, wäscht mit Alkohol, fügt $\frac{1}{2}$ ccm Chlorzinklösung²⁾ hinzu, rührt gut um, lässt 2—3 Tage stehen, filtrirt, wäscht mit wenig Alkohol, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr giebt und bestimmt das Zink nach irgend einer Methode. Hieraus findet man das Kreatinin nach der Formel für Kreatininchlorzink: $(C_4 H_7 N_3 O)_2 Zn Cl_2$.

Indigobildende Substanz. Bianchi (Annal. di chim. 84, 79, 129) hat erwiesen, dass dieselbe weit häufiger vorkommt, als man bisher glaubte; er fand sie stets bei Malariafieber, Diabetes, Nierenkrankheiten, Magenkatarrh, Typhus, Verstopfung erhöht, dagegen vermindert bei Bleichsucht, Magenkrebs, Tuberculose. — Er weist dieselbe wie folgt nach: 0,5 ccm von je 100 ccm des (in 24 Stunden) gelassenen Harns werden mit gleichem Volum Salzsäure gemischt, auf 40—60° erwärmt und nach dem Erkalten mit 2 ccm Chloroform stark durchgeschüttelt. Zu dem von der Flüssigkeit getrennten, trüben Chloroform wird Alkohol gefügt, bis dasselbe klar

¹⁾ Z. anal. Ch. 28, 751.

²⁾ Alkoholische säurefreie Lösung von 1,2 spec. Gewicht.

wird und dann das Chloroform durch Salzsäure im kleinen Scheidetrichter ausgeschieden, getrennt und colorimetrisch geprüft d. h. mit Lösungen von bekanntem Gehalt an Indigblau verglichen.

Die Indicanreaction mit Chloroform und spätere Oxydation mittelst Chlorkalk wird, wie Renault nachwies, bei Gegenwart von Jodsalzen (aus Medicin!) durch freiwerdendes Jod gestört; er vermeidet diese Störung durch Reduction des Jodes zu Jodwasserstoff, indem er Natriumhyposulfit zufügt¹⁾.

Nach Michailow wird Indican neben Urobilin dadurch nachgewiesen, dass der angesäuerte Harn mit schwefelsaurem Ammon im Ueberschuss versetzt, durch Ausschütteln mit Essigäther vom Urobilin befreit, und dann erst Indican mit Chloroform, Salzsäure und Bromwasser erkannt wird²⁾.

Die übrigen im normalen Harn vorkommenden selteneren Körper übergehen wir und verweisen für ihren Nachweis und ihre Bestimmung auf die eingehenden Werke von Neubauer und Vogel und von Zuelzer.

Eiweiss. Der Nachweis und die Bestimmung dieses Körpers wird sehr häufig verlangt.

Zur Prüfung auf Eiweiss erhitzt man den mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzten Harn zum Sieden; es tritt bei Gegenwart von Eiweiss eine starke Trübung ein. Essigsäure ist zum Ansäuern nicht zu empfehlen.

Eine zweite Probe wird mit Essigsäure stark sauer gemacht und mit dem gleichen Volum einer gesättigten Glaubersalzlösung zum Sieden erhitzt: Coagulation.

Eine ebenfalls essigsäure Harnprobe wird mit 2—3 Tropfen gelber Blutlaugensalzlösung versetzt: in der Kälte weisser, flockiger Niederschlag.

Quantitativ wird das Albumin durch Fälln, Filtriren, Trocknen und Wägen (getrocknetes Filter), oder durch das Polarisationsvermögen des entfärbten Harnes bestimmt; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker werden zwei Polarisationen, eine mit dem unveränderten Harn, die zweite nach Ausscheidung des Eiweisses vorgenommen und aus der Differenz das Albumin gefunden.

Lecerf fällt Eiweiss durch schwefelsaures Natron und Essigsäure und bestimmt im Niederschlag den Stickstoff nach Kjeldahl (Eiweiss = 6,24 Stickstoff)³⁾.

Christensen endlich⁴⁾ hat eine optische Probe, ähnlich der Vogel'schen Milchprobe eingeführt, die noch bis auf $\frac{1}{100}$ Proc. genaue Resultate

1) Chem. C.B.L. 88, 500.

2) Chem. C.B.L. 87, 1270.

3) Chem. C.B.L. 88, 503.

4) Z. anal. Ch. 30, 109.

geben soll, jedenfalls für dauernde Controle der Veränderung des Eiweissgehaltes sehr expeditiv ist. Der mit verdünnter Tanninlösung ausgefällte Harn wird mit Gummilösung emulsionirt und von dieser Lösung aus einer Bürette in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Glaszylinder so lange zugetropft, bis am Boden des Cylinders befindliche schwarze Striche auf weissem Grunde unsichtbar werden. Die Eintheilung der Bürette ist derart, dass sie den Eiweissgehalt pro Liter in Grammen angiebt. Die Apparate sind bei Cornelius Knudsen, Kopenhagen käuflich.

Zucker. Als Proben auf Zucker mögen hier erwähnt werden:

Die Trommer'sche, von Salkowski modificirte Probe:

Klarer, vom Eiweiss befreiter Harn wird mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ der officinellen Natronlauge und dann tropfenweise mit Kupfersulfatlösung (1:10 Wasser) versetzt; man fügt so lange Kupferlösung zu, bis ein Theil des gefallen Kupferoxydhydrates sich nicht wieder löst; wird erwärmt, so sieht man gelbrothe Streifen von Kupferoxydul; die Reaction muss sofort eintreten.

Gegenwart von Kreatinin verhindert nach Campari das Eintreten dieser Reaction, selbst wenn alles Eiweiss entfernt ist. Man muss daher vor der Kupferreaction das Kreatinin durch Ausfällen aus dem alkoholischen Harnextracte mit concentrirter, neutraler, alkoholischer Chlorzinklösung und achtundvierzigstündigem Stehenlassen ausscheiden. — (Ann. di Chim. 77, 158).

Die nachstehende Wismuthprobe wird durch Kreatinin und Harnsäure nicht beeinflusst.

Verdünnt man eine Harnprobe mit dem gleichen Volum einer Lösung von kohlensaurem Natron, setzt eine geringe Menge Magisterium Bismuthi zu und kocht längere Zeit, so färbt sich das Wismuthsalz, je nach der Menge des Zuckers, grau bis schwarz; besonders schön ist die Schwarzfärbung nach dem Absetzenlassen als oben auf dem weissen Salz sich ablagernder, schwarzer Ring zu sehen.

Wendet man auf 2 g Bismuth. subnitric. 4 g Seignettesalz und 100 g 8 proc. Natronlauge an und setzt dieses Reagens im Verhältniss 1:10 zum Harne, so giebt es noch 0,05 Proc. Zucker absolut sicher und deutlich an (Ztschr. phys. Chem. 8, 175, E. Nylander).

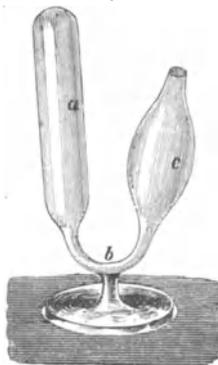
Versetzt man von Eiweiss befreiten Harn mit etwa dem halben Volum Aetzkalilauge (1:3), schüttelt um und erhitzt im Probirglase nur den oberen Theil der Flüssigkeitssäule, so färbt sich dieser bei Anwesenheit von Zucker braunroth, während der untere, zum Vergleich dienende Theil ungefärbt bleibt.

Bringt man zuckerhaltigen Harn in ein Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Durchbohrung ein gerades Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens geht, während durch die andere Durchbohrung

ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht, das mit dem unteren Rande des Korkes abschneidet, mit seinem zweiten verticalen Schenkel jedoch durch den Kork eines zweiten Kölbchens bis auf den Boden dieses Kölbchens geht, während in der anderen Durchbohrung des im zweiten Kölbchen befindlichen Korkes ein nur bis unter den Kork reichendes Glasrohr steckt, und fügt zum Harn Hefe (gut gewaschen) hinzu, so wird man bei Gegenwart von Zucker, wenn der kleine Apparat an einem mässig warmen Ort steht, und der zweite Kolben mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, bald eine Gasentwicklung wahrnehmen und das Gas (von der Gährung des Zuckers herrührende Kohlensäure) durch die Schwefelsäure entweichen sehen können.

Ist das Volumen des Harnes gemessen und der beschickte Apparat gewogen, so kann man aus dem Verlust an Kohlensäure, den man durch Wägung nach Verlauf der Gährung bestimmt, den Gehalt an Zucker berechnen.

Fig. 72.



Für dieselbe qualitative Probe kann man auch einen kleinen, ca. 8 cm hohen Apparat aus Glas von nebenstehender Form anwenden. Der Harn wird mit der Hefe gemischt, in das oben geschlossene Rohr *a* gebracht, dann Quecksilber in kleiner Menge nachgefüllt und der Apparat vorsichtig umgedreht: das nun im engen Theile des Rohres *b* befindliche Quecksilber schliesst luftdicht ab, und die ev. entwickelte Kohlensäure erscheint im oberen Theile von *a*, nachdem der Apparat längere Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hat. Die kleinen äusserst expeditiven Apparate sind im Handel fertig zu haben.

Andererseits prüft man den entfärbten und nöthigenfalls von Eiweiss befreiten Harn mit dem Polarisationsapparat auf Zuckergehalt (siehe dort).

Eine dritte quantitative Bestimmung des Zuckers besteht in der Titrirung des Harnes mit Fehling'scher Lösung. (10 ccm der Lösung = 0,05 g Harnzucker.)

Man verdünnt den Harn so, dass er in maximo $\frac{1}{3}$ Proc. Zucker enthält, und fügt ihn aus einer Bürette zu 10 ccm Fehling'scher Lösung, welche in einem Kolben unter Zusatz von 40 ccm Wasser zum Kochen erhitzt sind, tropfenweise so lange zu, bis die Flüssigkeit farblos d. i. kupferfrei geworden ist.

Man beobachte die Flüssigkeit bei durchfallendem, horizontalem Lichte nach dem schnell erfolgten Absetzen des ausgeschiedenen Oxyduls, was, je näher man dem Endpunkte der Reaction kommt, desto schneller vor sich geht.

Ist durch die letzten zwei bis drei Tropfen der letzte Schimmer der Blaufärbung genommen, so filtrirt man von der kochenden Flüssigkeit eine

Probe ab und theilt sie in zwei Theile; den einen Theil prüft man nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Ferrocyankaliumlösung auf Kupfer; tritt keine Braunfärbung ein, so prüft man die zweite Probe durch Erhitzen mit ein Paar Tropfen Fehling'scher Lösung auf etwa überschüssig zugesetzten zuckerhaltigen Harn: es darf keine Kupferreduction eintreten.

Man kann übrigens auch das ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltriren und quantitativ nach Reduction im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom als Kupfer bestimmen und so den Gehalt von Zucker durch Rechnung finden (genaueste Methode).

Schwarz weist geringe Zuckermengen nach, indem er von 10 ccm des mit 1—2 ccm Bleiessig ausgefällten und filtrirten Harnes 5 ccm abnimmt, mit 5 ccm Normalkalilauge und 1—2 Tropfen Phenylhydrazin versetzt, schüttelt und zum Sieden erwärmt. Bei Gegenwart von Zucker tritt Gelb- bis Orangefärbung und beim Uebersättigen mit Essigsäure sofort Fällung eines gelben Niederschlages ein¹⁾.

Auf **Gallfarbstoffe** prüft man, indem man 30—50 ccm Harn mit Chloroform ausschüttelt und das abgehobene, die Gallfarbstoffe enthaltende Chloroform mit rauchender Salpetersäure überschichtet: es entsteht ein grüner, allmählich steigender und sich nach unten erst blau, dann violett und gelb färbender Ring. (Gmelin-Fleischl.) Lässt man auf einen gallfarbstoffhaltigen Harn im Reagensglase vorsichtig Jodtinctur auffliessen, so entsteht eine grüne Berührungszone. (Nicht bei Indican.) (Smith.)

Hämoglobin ergibt sich durch das mikroskopische Auffinden von Blutkörpern (siehe unter Blutnachweis im folgenden Abschnitte) und durch Auftreten der Hämoglobinlinien bei spectroscopischer Prüfung (siehe ebendasselbst).

Gallensäuren (Cholsäure, Taurochol- und Glycocholsäure) fällt man mit Bleiessig und wenig Ammon, kocht den Bleiniederschlag mit Alkohol aus und verdunstet die heiss filtrirte Lösung nach Zusatz von wenig kohlen-saurem Natron zur Trockne, um dann das gallensaure Natron durch heissen Alkohol absolutus zu extrahiren. Dieses Extract giebt, bis auf wenige Tropfen verdunstet, nach Zusatz von ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 H₂ O) und eines Körnchens Rohrzucker beim Erwärmen violettrothe Färbung.

Die Gallensäuren zeigen im Spectrum Absorptionsstreifen bei F und nahe an E, zwischen D und E.

Anilin weist Fr. Müller im Aetherextract mit Kairinlösung, verdünnter Salzsäure und Kaliumnitrit durch prächtige Blaufärbung nach²⁾.

Schwefelwasserstoff findet man nach Miller, wenn man durch

¹⁾ Z. anal. Ch. 28, 380.

²⁾ Z. anal. Ch. 27, 122.

Kalilauge gewaschene und so vom Schwefelwasserstoff befreite Luft durch den Harn leitet und in einer feinen Spitze gegen Bleipapier strömen lässt¹⁾.

Eiweiss und Blut werden chemisch durch die Ozonprobe nachgewiesen, indem bei ihrer Gegenwart der mit Guajak und Terpentin geschüttelte Harn letzteres blau färbt.

Fett siehe auf S. 717.

Spermatozoiden desgl.

Zum Schlusse mögen noch einige mikrochemische Reactionen zur Prüfung der **Harnsedimente** hier Platz finden, während für die Aufsuchung und Bestimmung der seltener im Harn und den Secretionen der Harnwege vorkommenden Stoffe, deren Beschreibung hier zu weit führen würde, auf Specialwerke zu verweisen ist.

Man lässt den Harn in einem reinen Gefässe absetzen, bringt das Sediment nach Decantiren der Flüssigkeit auf den Objectträger des Mikroskopes und prüft bei ca. 300 facher Linearvergrößerung. Sind farblose Krystalle vorhanden, so können dieselben bestehen aus: phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, saurem phosphorsaurem Kalk, Gyps, oxalsaurem Kalk, Cystin, Xanthin, Tyrosin; und zwar bildet Gyps und Tyrosin feine Nadeln, saurer phosphorsaurer Kalk rhombische Prismen, Cystin rhombische oder sechsseitige, Xanthin sechsseitige Tafeln, oxalsaurer Kalk tetragonale Octaeder, oft wie Briefcouverts aussehend, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia drei- bis vier- oder sechsseitige Prismen mit schrägen Endflächen meist sargdeckelförmig.

Farblose Kugeln oder rundliche Anhäufungen sind kohlenaurer oder oxalsaurer Kalk.

Gelbroth oder braun gefärbte Krystalle sind stets Harnsäure, sie haben Wetzsteinform.

Gelbroth oder braun gefärbte kugel- oder morgensternartige Gebilde sind Urate.

Feine nicht zu bestimmende Körnchen und Kügelchen sind Urate, Calciumphosphat und Xanthin.

Auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure lösen sich: phosphorsaurer und kohlenaurer Kalk (letzterer unter Gasentwicklung), phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Ungelöst bleiben: schwefelsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk, Cystin, Xanthin, Harnsäure. Harnsaure Salze werden unter vorausgehender theilweiser oder ganzer Lösung in Krystalle von Harnsäure verwandelt. Man erkennt letztere nach mehrstündigem Stehen an den gefärbten Krystallen.

Auf Zusatz von Salzsäure zu einer neuen Probe bleiben nur ungelöst: Harnsäure und schwefelsaurer Kalk.

¹⁾ Z. anal. Ch. 27, 257.

Durch Ammoniak werden Urate, oxalsaurer, phosphorsaurer, schwefelsaurer Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nicht verändert, Tyrosin, Cystin, Xanthin lösen sich leicht, freie Harnsäure wird langsam angeätzt und mit Körnchen besetzt.

Fett im Harn verschwindet durch Schütteln mit Aether, der das Fett beim Verdunsten hinterlässt.

Spermatozoiden sind ebenso wie Blut in gerichtlicher Chemie unter den betreffenden Rubriken eingehend charakterisirt.

Schleim und Epithelien. Ersteres sind runde, stark granulirte ein- oder mehrkernige Zellen, letzteres ebenfalls kernhaltige Zellen, theils geschwänzt (ein- und zweifach), theils länglich oder polygonal, theils plattenförmig.

Eiterkörper kommen nur im eiweisshaltigen Harne vor und sind nicht wesentlich von Schleim- und weissen Blutkörpern zu unterscheiden (siehe diese), mit Kali (in Stückchen) versetzt, werden sie gelatinös und grün gefärbt, sich zu Klumpen zusammenballend. (Donné.)

Harncylinder sind im Sedimente vorkommende, schlauch- oder cylinderförmige Körper. Sie sind Abdrücke der Harnkanälchen und bestehen aus granulirter Epithel- oder Blutmasse. Ausserdem finden sich noch stark durchsichtige „hyaline“ Cylinder und sehr selten solche von Bacterien oder Amyloidsubstanz.

Pilze und Infusorien kommen selten im frischen, stets im älteren Harne vor und gehören den verschiedensten Arten an (Hefepilze, Sarcine, Coccen, Vibrionen etc.).

Die charakteristischen Nachweisungsmerkmale der oben angegebenen Sedimente auf chemischem Wege sind bei den betreffenden Körpern bereits eingehend angegeben und können deshalb hier fortbleiben.

Es sei nur noch bemerkt, dass man gut thut, bei Angabe der Harnanalysen, besonders bei dauernder Controle, sich einer Tabelle, die alle Daten genau wiedergiebt, zu bedienen, da nur bei vollständig eingehenden Angaben vergleichende Schlüsse über die Veränderung des Harnes und die pathologische Bedeutung derselben sich ziehen lassen. (Siehe die Tabelle auf S. 718.)

Als Beispiel diene folgende Tabelle.

Journal-No.	Datum:
Name:	Alter:
Diagnose:	Stand:
Temperatur:	Puls:

H a r n.

Geruch:	Farbe:	Reaction:
Spec. Gew.:	in 24 St. gelassene Menge:	

In 100 ccm:		
Extractivstoffe:	g	Sediment:
Harnstoff	"	Blut
Harnsäure	"	Eiter
Chlor	"	Schleim
Schwefelsäure	"	Harnzylinder
Phosphorsäure	"	Pilze
Eiweiss	"	Spermatozoën
Zucker	"	Sonstige Sedimente:
Gallfarbstoffe	"	
Indigobild. Subst. }	"	
Kreatinin	"	
Aetherschwefelsäuren	"	

Natürlich brauchen in nebenstehender Tabelle nicht immer alle Rubriken ausgefüllt zu werden; es treten aber auch Fälle ein, in denen noch nicht vorgesehene Beobachtungen einzufügen sind.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen.

Von

Dr. P. Jeserich,

vereidigtem Chemiker der Berliner Gerichte.

Da in den nachstehenden Anleitungen zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen das bis jetzt vorhandene Material in möglichster Kürze und Gedrängtheit gegeben werden und alles nicht durchaus zur Sache und zum Verständniss selbst Nothwendige möglichst vermieden werden soll, so scheint es angezeigt und gerechtfertigt, wenn wir die geschichtlichen Daten über die Entstehung und Entwicklung der gerichtlichen Chemie ohne Weiteres übergehen und die sich für diesen Theil Interessirenden auf die ausführlichen Angaben in Sonnenschein's gerichtlicher Chemie u. dgl. verweisen.

Es soll deshalb zuerst mit der Stellung des Chemikers als Sachverständigen bei gerichtlichen Untersuchungen begonnen, und seine Pflichten und Ansprüche nach Maassgabe der bestehenden Gesetze geschildert werden.

Zum Sachverständigen ernennt (nach § 75 Str.-Pr.-O.) der Richter; jedoch sollen, wenn für gewisse Arten von Gutachten Sachverständige öffentlich ernannt sind, nur dann andere Personen gewählt werden, wenn besondere Umstände es erfordern.

Der so zum Sachverständigen Ernante hat (nach § 75 Str.-Pr.-O., § 372 Civ.-Pr.-O.) der Ernennung Folge zu leisten, wenn er zur Erstattung von Gutachten der erfordernten Art öffentlich bestellt ist, oder wenn er die Wissenschaft, die Kunst oder das Gewerbe, deren Kenntniss Voraussetzung der Begutachtung ist, öffentlich zum Erwerbe ausübt, oder wenn er zur Ausübung derselben bestellt ist.

Im Falle des Nichterscheins oder der Weigerung eines zur Erstattung des Gutachtens verpflichteten Sachverständigen wird dieser zum Ersatz der Kosten und zu einer Geldstrafe bis zu 300 Mk. verurtheilt; im Falle wiederholten Ungehorsams kann (nach § 77 Str.-Pr.-O.) noch einmal auf eine Geldstrafe bis zu 600 Mark erkannt werden.

Nach vorstehenden Paragraphen der Straf-Process-Ordnung könnte es scheinen, als könne jeder mit der Chemie sich öffentlich Beschäftigende (Lehrer, Apotheker, Docent, Gewerbechemiker) zur Uebernahme gerichtlich-chemischer Arbeiten ohne Weiteres verpflichtet werden; dem ist aber nicht so; wenn der Betreffende auf die an ihn seitens des Richters ergangene Aufforderung zur Leistung einer Untersuchung erklärt, er sei nicht im Stande, aus irgend welchen Gründen (Mangel an passenden Localitäten und Einrichtungen, fehlender Uebung u. dgl.) die ihm aufgetragene Arbeit zu übernehmen, so wird stets diese Weigerung als berechtigt angesehen und der Betreffende von der Ausführung der Arbeiten entbunden werden.

Wie schwierig die Untersuchungen von Leichentheilen und dergleichen auf Gift sind, liegt auf der Hand, und ist es deshalb nicht oft genug zu empfehlen, vor der Uebernahme solcher Untersuchungen, von deren Ausgang meistens die Existenz eines Menschen abhängig ist, sich Klarheit darüber zu verschaffen, ob man auch vollkommen im Stande sei, Fragen von so weitgehender Bedeutung zu beantworten und allen den Verpflichtungen, die durch Ausführung einer solchen Arbeit übernommen werden, zu genügen. — Bei der grossen Schwierigkeit und vor allem Verantwortlichkeit solcher Analysen sollten daher nur diejenigen sie übernehmen, die auch über hinreichende practische Erfahrung verfügen.

Als besonders wichtige Vorschriften, die bei Uebernahme von gerichtlichen Untersuchungen zu beachten sind, mögen hier folgende bemerkt sein:

Der Chemiker hat sich bei Uebernahme der Untersuchungsobjecte davon zu überzeugen, dass die Gefässe, in denen sie enthalten sind, wohl erhalten, dass die Siegel, welche die Gefässe verschliessen, sowie die etwa zum Verschluss dienenden anderen Hilfsmittel (Bindfaden, Schlösser etc.) unverletzt und so angebracht sind, dass ein Oeffnen der betreffenden Gefässe, ohne Verletzung des Siegels, beziehungsweise des Verschlussmittels nicht möglich war.

Er hat die Beschaffenheit der Objecte und ihr Gewicht (d. h. das Gewicht des Gefässes mit Object und später des leeren Gefässes) genau festzustellen.

Die Untersuchung selbst ist in einem abgeschlossenen Raume, zu dem Andere keinen Zutritt haben, auszuführen, und es sind bei nöthig gewordener Unterbrechung der Arbeit die Zugänge zum Arbeitsraum sicher zu verschliessen, beziehentlich zu versiegeln.

Für die Untersuchungen hat der Sachverständige eine Vergütung der bei der Arbeit verbrauchten Apparate und Reagentien, sowie der durch dieselbe versäumten Zeit nach Maassgabe der Gebühren-Ordnung zu beanspruchen.

Ausserdem kann der Sachverständige noch die Kosten eines besonderen Locales nach § 8 des Gesetzes vom 9. März 1872 beanspruchen.

Für die Reagentien hat der Sachverständige nicht etwa, wie dies des Oefteren fälschlich verlangt wird, nur die üblichen Preise der Medicinaltaxe anzunehmen; er kann mit vollem Recht die Preise in Ansatz bringen, die ihm die Reagentien in Wirklichkeit gekostet haben, d. h. er kann die Zeit, welche er zur Prüfung der Reagentien auf ihre absolute Reinheit verwandt hat, die bei dieser Prüfung verbrauchten Mengen der Reagentien etc. voll und ganz in Rechnung ziehen und auf die betreffenden Reagentien vertheilen. — Für die absolute Reinheit der Reagentien ist einzig und allein der untersuchende Chemiker verantwortlich und darf er desshalb in keiner Weise bei ihnen an Mühe und Kosten sparen.

Er erhält für seine Leistungen, beziehungsweise für versäumte Zeit, wozu auch die zur Vorbereitung nöthige Zeit gerechnet wird, nach Maassgabe der erforderlichen Zeitversäumniß eine Vergütung von 2 Mark auf jede angefangene Stunde; für einen Tag dürfen jedoch nicht mehr als 10 Stunden Versäumniß gerechnet werden (Geb.-O. § 3).

Nach § 4 derselben Ordnung ist dem Sachverständigen bei schwierigen Untersuchungen und Sachprüfungen auf Verlangen für die aufgetragene Leistung eine Vergütung nach dem üblichen Preise derselben und für die ausserdem stattfindende Theilnahme an Terminen die im § 3 bestimmte Vergütung zu gewähren.

Als versäumt gilt für den Sachverständigen auch die Zeit, während welcher er seine gewöhnliche Beschäftigung nicht wieder aufnehmen kann (§ 5).

Als „üblicher Preis“ wird vom Regierungs-Medicinalrath, dem die Revision bez. die Festsetzung der liquidirten Gebühren obliegt, nach dem Gesetze vom 9. März 1872 § 8 der Satz von: 12—75 Mark (in maximo) excl. der verbrauchten Apparate und Reagentien angenommen; ein Satz, der jedoch nach einer Ministerialverfügung vom 25. Nov. 1872 mehrfach angesetzt werden kann, wenn es sich bei der Untersuchung um die Feststellung mehrerer Beweisthatsachen handelt.

Bei grösseren Untersuchungen, bei denen voraussichtlich eine Gebühr zu fordern sein wird, welche den Maximalsatz von 75 Mark übersteigt, wird desshalb der untersuchende Chemiker stets gut thun, vorher bei der Behörde, von welcher ihm die Untersuchung übertragen ist, anzufragen, ob ihm auch das zu untersuchende Material als mehrere Beweisthatsachen in Anrechnung gebracht werde, sonst kann es vorkommen, dass ihm eine auf das Sorgfältigste durchgeführte Untersuchung mit möglicherweise mehreren quantitativen Bestimmungen mit nur wenigen Mark honoriert wird; wie z. B. in einem dem Verfasser vorgekommenen Falle, wo derselbe 12 verschiedene Drogen, Pulver, Medicamente und Kräuter, eingehend chemisch und mikroskopisch untersuchte, aber trotzdem, da die sämtlichen Untersuchungsobjecte zusammen als nur eine Beweis-

thatsache angesehen wurden, für alle Untersuchungen zusammen nur 75 Mark erhielt.

Gegen dennoch etwa eintretende Streichungen und Herabsetzungen des Honorares steht der Weg der Beschwerde offen und zwar zunächst an das Amtsgericht und dann in zweiter Reihe an das Landgericht.

Ausser der Entschädigung für die von ihm geleistete Arbeit hat der Chemiker bei auswärtigen Terminen das verauslagte Post- oder Eisenbahnfahrgeld zu beanspruchen und für den durch Abwesenheit vom Aufenthaltsorte verursachten Aufwand, nach seinen persönlichen Verhältnissen, bis höchstens 5 Mark pro Tag und 3 Mark für jede Nacht.

Schliesslich sei noch auf einen besonders wichtigen Paragraphen hingewiesen (§ 16 d. Geb.-Ordng.), nach welchem die Gebühren dem Sachverständigen nur auf Verlangen desselben gewährt werden, und der Anspruch auf dieselben erlischt, wenn das Verlangen binnen 3 Monaten nach Abgabe des Gutachtens bei der zuständigen Behörde nicht angebracht wird.

Was die Art der Abfassung des die Untersuchung und deren Resultate beschreibenden Gutachtens, wie solches stets von den Behörden eingefordert wird, angeht, so mögen hier nur einige kurze Andeutungen genügen.

Auf die linke obere Seite des halbgebrochenen Foliobogens, der stets auf der rechten Seite mit dem laufenden Text zu beschreiben ist, steht das Actenzeichen und darüber Bezeichnung der Untersuchungssache z. B.:
Strafsache (oder Voruntersuchungssache u. dergl.)

c/a

R. H. 1825/de 83;

auf derselben Seite, unten, die Adresse der Behörde, von welcher die Untersuchung eingefordert ist.

Der Bericht selbst beginnt mit Aufführung der ersuchenden Behörde, Datum des Einganges des Gesuches und Wiederholung des Gesuches selbst.

Hieran schliesst sich die Aufzählung der zur Untersuchung übersandten Gegenstände, unter gleichzeitiger Erwähnung der Art der Verpackung, der Unverletztheit der Siegel (bez. der Gefässe).

Der nun folgende Bericht über die Untersuchung selbst trägt an der Spitze die Angabe des Gewichtes des Untersuchungsobjectes, worauf eine genaue Beschreibung der ausgeführten Untersuchung folgt und zwar so, dass die einzelnen angestellten Versuche derart beschrieben werden, dass ein anderer Sachverständiger im Stande ist, aus der Beschreibung der Versuche einen Schluss auf die Correctheit der Ausführung derselben zu ziehen; es muss jede einzelne Operation und die dabei auftretenden charakteristischen Erscheinungen (z. B. Entstehung eines Niederschlages, der in den und den Lösungsmitteln löslich, in den und den Lösungsmitteln un-

löslich war; Entstehung einer Farbenreaction; Angabe der Farbe etc.) eingehend beschrieben werden.

Es ist nicht gestattet, sich auf bekannte Untersuchungsmethoden ohne nähere Angabe der Versuche selbst zu beziehen, ebensowenig ist Bezugnahme auf beigefügte Druckschriften, gedruckte Brochüren etc. gestattet.

Nach Beschreibung der Untersuchung selbst sind die daraus zu ziehenden Schlüsse anzugeben und zum Schluss des Berichtes in kurzen Worten das Resultat der ganzen Untersuchung mit darauf folgender Namensunterschrift und Datum.

Nachdem wir so kurz die Ansprüche, Forderungen und Formalitäten bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen besprochen, wollen wir in Nachfolgendem zu den Untersuchungen selbst und ihren Ausführungen übergehen.

Bei der ungemein weiten Ausdehnung des hierher gehörigen Materials muss es natürlich dabei sein Bewenden haben, nur die am häufigsten vorkommenden Gifte zu beschreiben, dagegen von den nur in seltenen, vereinzelt auftretenden Körpern Abstand zu nehmen und dem Untersuchenden für solche Fälle überlassen bleiben, in ausgedehnten Specialwerken Rath zu suchen.

Die Praxis des Gerichtschemikers zerfällt naturgemäss in zwei gesonderte, durchaus von einander verschiedene Theile:

1. die Untersuchung von Leichentheilen, Speiseresten und dergl. auf Gifte resp. schädliche Stoffe,
2. die mikroskopisch-chemischen Prüfungen, insbesondere den Nachweis, die Bestimmung von Blutflecken, Samenflecken und Haaruntersuchungen.

Dieser natürlichen Eintheilung gemäss sollen im Folgenden auch die einzelnen Theile behandelt werden und zwar so, dass zuerst die wichtigsten charakteristischen Merkmale und Eigenschaften der einzelnen Gifte besprochen, der Befund bei Vergiftung mit denselben und ihr Nachweis angegeben werden und alsdann ein allgemeiner Gang für den Nachweis aller wichtigeren Gifte neben- beziehungsweise nacheinander folgt; hieran sollen sich als zweiter Theil die mikroskopisch-chemischen Untersuchungen, die auf den Nachweis von Giften keinen Bezug haben, schliessen.

Für den ersten Theil, nämlich den Nachweis von Giften überhaupt, wird sich wiederum eine Theilung in zwei gesonderte Unterabtheilungen geltend machen, nämlich die:

- in organische Gifte und
- in anorganische Gifte. '

Bevor wir zu diesen gesonderten Theilen übergehen, wollen wir noch Einiges über die dabei anzuwendenden allgemeinen Arbeiten mittheilen und des Näheren ausführen.

Beim Oeffnen der Gefässe, in welchen man die zur Untersuchung gesandten Leichentheile u. s. w. erhalten hat, achte man sogleich auf etwa dabei auftretende abnorme, auffällige Erscheinungen.

Oft genug kann man bei starker Arsenvergiftung an dem aus den Arsenverbindungen entwickelten, stark knoblauchartig riechenden Arsenwasserstoff sicher auf eine Arsenvergiftung hingeletet werden.

Auch die durch das Vorhandensein von Arsen bedingte Mumificirung und Verhinderung der Fäulniss bieten vielfach bei genauer Beobachtung einen Anhalt.

In anderen Fällen konnte man (neben dem Fäulnissgeruch) einen intensiven Geruch nach Blausäure wahrnehmen, während wieder in anderen Fällen die Leichentheile und Speisereste schon im Dunklen, besonders bei Umrühren, ein recht deutliches Leuchten zeigten und somit die Andeutung einer Phosphorvergiftung gegeben war.

Ein Conserviren von Leichentheilen durch Alkoholzusatz sollte (nach Fleck) nur dann statt haben, wenn die Art der Vergiftung bekannt ist. Alkohol zersetzt Säuren und fällt auch mit Eiweiss Alkaloide, vereitelt also leicht den Nachweis dieser Körper¹⁾.

Lassen sich dergleichen auffällige Erscheinungen, wie dies wohl meistens der Fall ist, nicht wahrnehmen, so schreite man zunächst zur Prüfung der chemischen Reaction des Objectes.

Man thut dies am besten, indem man einen Streifen Lackmuspapier zur Hälfte in den dickflüssigen Brei, der meistens die Leichentheile umgiebt, taucht und nach kurzem Verweilen herausnimmt, auf eine reine Glasplatte legt und mit lauem destillirten Wasser abspritzt. Man kann so, wenn man einen blauen und einen rothen Lackmusstreifen nebeneinander eintaucht, deutlich die Reaction feststellen und wird nicht durch die oft irreleitende Färbung der Extracte selbst getäuscht.

Ist die Reaction fast neutral, so kann man einen weiteren Schluss nicht ziehen, muss jedoch stets den Befund, auch wenn er ein nicht entscheidender war, im Gutachten anführen.

Starke Röthung oder Bläuung des Reagenspapiers deuten auf Vergiftung mit Säure (resp. sauren Salzen) oder Alkali; jedoch sei hier ausdrücklich bemerkt, dass bei derartigen Vergiftungen (mit Säuren oder Alkali) die Reaction nicht immer abnorm sein muss.

Nach Prüfung der Reaction der Leichentheile muss eine genaue Feststellung der äusseren Eigenschaften derselben selbst erfolgen, da dies vielfach einen recht deutlichen Hinweis für den untersuchenden Chemiker geben kann; so ist beispielsweise bei Ammoniakvergiftungen das Gewebe

¹⁾ 14.—17. Jahresbericht der chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege. Dresden.

leicht zerreibbar und weich, bei Schwefelsäurevergiftungen oft geschwärzt, bei Oxalsäurevergiftung röthlich und zu einer Gallerte aufgequollen u. s. w. Die genaue Aufzählung all' dieser Abnormitäten, die hier zu weit führen würde, findet sich im speciellen Theile, meistens sind übrigens derartige Merkmale von den Obducenten beobachtet und in dem Sectionsprotokoll niedergelegt worden, wesshalb der Chemiker nie versäumen sollte, sich den Einblick in die Acten zu verschaffen, den er nach § 80 der Straf-Process-Ordnung fordern kann.

Als weitere, so zu sagen immer noch vorbereitende Arbeit folgt alsdann die Durchmusterung der einzelnen Theile des Objectes. Man thut gut, hierzu die ganze Masse mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren und absetzen zu lassen.

Bei dieser Durchmusterung, die theils mit blossem Auge, theils mit einer Lupe erfolgt, hat man besonders den Bodensatz, der sich nach einiger Zeit bildet, zu berücksichtigen. In demselben finden sich häufig abnorme, charakteristische Bestandtheile, die bei einer damit angestellten besonderen qualitativen Analyse Aufschluss über die Art der Vergiftung geben können; so lagen in einem Falle kleine schwere Körperchen am Boden, die sich bei der Prüfung als Arsenik erwiesen. In einem anderen Falle liessen sich deutliche Pflanzelemente wahrnehmen, die bei genauer Untersuchung und mikroskopischer Prüfung sich als zweifellos von *Datura Stramonium* herrührend erwiesen und somit als Beweis dienen konnten, dass ein unfiltrirtes Absud von dieser Pflanze gegeben war, was durch den gleichzeitigen chemischen Nachweis des pupillenerweiternden Daturins bestätigt wurde; in einem dritten Falle wurden noch kleine Stückchen unveränderten Schweinfurter Grüns gefunden. Aehnliche Fälle liessen sich aus der Praxis noch sehr viele und interessante anführen, was jedoch zu weit führen würde, da ja schon durch die bereits angeführten Beispiele zur Genüge der Beweis geliefert sein dürfte, wie wichtig eine genaue Durchsichtung der Untersuchungsobjecte ist und wie sie Thatsachen zu Tage zu fördern im Stande ist, die für die Beweisführung von allerhöchster Bedeutung sind.

Auf diese Arbeit der äusserlichen Besichtigung folgt dann die eigentliche chemische Untersuchung auf Gifte beziehentlich schädliche Stoffe.

Hierbei ist vor Allem, wenn nicht nur auf einen bestimmten Körper Rücksicht genommen werden soll, die Untersuchung möglichst derartig anzuordnen und auszuführen, dass durch die voraufgehenden Operationen der Nachweis anderer, später nachzuweisender Gifte nicht erschwert oder etwa gar unmöglich gemacht werde.

Ferner ist, wenn irgend möglich, nur ein Theil des zur Verfügung stehenden Materials in Arbeit zu nehmen, damit für den Fall, dass unvorhergesehener Weise durch Springen eines Gefässes, Umfallen desselben

oder dergleichen die in Angriff genommene Substanz verloren geht, stets noch Reservematerial für eine zweite Untersuchung vorhanden ist.

Aus demselben Grunde soll man stets das Filtriren, Absetzenlassen, Behandeln mit den verschiedenen Reagentien so weit, wie irgend möglich, in recht starken, gegen Zerschneiden möglichst widerstandsfähigen Gefäßen vornehmen, und unter die Gefäße (Cylinder, Bechergläser etc.), wenn zugänglich, einen tellerförmigen Untersatz stellen, damit bei etwaigem Bruch die Lösung nicht fortfließe und verloren gehe.

Ebenso thut man gut, die Erhitzungen, die, wie dies meistens der Fall ist, eine Temperatur von 100° nicht zu übersteigen brauchen, nicht auf directem Feuer, sondern auf dem Wasserbade vorzunehmen und so einem Zerspringen der Gefäße nach Möglichkeit vorzubeugen.

Für die Absonderung, beziehungsweise die Extraction der einzelnen giftigen Körper und Körpergruppen sind im Allgemeinen noch folgende Vorschriften zu beachten.

Handelt es sich um einen Fall, in dem irgend welche Andeutungen und Hinweise auf ein bestimmtes Gift nicht gegeben sind, so muss bei der chemischen Untersuchung sowohl auf organische wie anorganische Gifte Rücksicht genommen werden und zu dem Behufe zuerst eine Extraction der organischen Gifte und dann zum Nachweis der abnormen mineralischen Bestandtheile eine Zerstörung der organischen Massen stattfinden.

Die Extraction der organischen Gifte (Alkaloide) geschieht durch Alkohol.

Es werden die der oben beschriebenen genauen Besichtigung und Durchmusterung unterzogenen Untersuchungsobjecte gut zerkleinert, was am besten durch Zerschneiden der mit einem Rührstabe emporgehobenen Theile mittelst einer Scheere geschieht, und nun, nachdem sie, wenn sie nicht schon selbst sauer sind, schwach sauer gemacht waren (mittelst Oxalsäure oder Weinsäure), mit Alkohol bei schwacher Erwärmung mehrere Stunden unter öfterem und gründlichem Umrühren und Durchkneten stehen gelassen.

Alsdann wird die stark gefärbte Lösung durch ein mit Alkohol befeuchtetes Faltenfilter abgesehen, die Untersuchungsobjecte von Neuem mit Alkohol in angegebener Weise behandelt, das hierbei gewonnene alkoholische Extract mit dem ersten nach dem Filtriren vereinigt, und diese Extraction mit Alkohol so lange fortgesetzt, als derselbe noch etwas aufzunehmen im Stande ist. Eine drei- bis viermalige Extraction wird in den meisten Fällen bei exactem Arbeiten vollständig ausreichend sein.

Das so erhaltene Gesamt-Extract wird nun auf dem Wasserbade in einer Schale vorsichtig zur Syrupconsistenz verdampft, der Verdampfungsrückstand mit lauwarmem Wasser aufgenommen, durchgeknetet, vollständig

ausgezogen, filtrirt und der wässrige Auszug wieder vorsichtig auf dem Wasserbade verdampft. Der hierbei bleibende Rückstand wird mit Alkohol in der vorhin beschriebenen Weise behandelt und diese Behandlung abwechselnd mit Alkohol und Wasser so lange fortgeführt, bis ein Rückstand resultirt, der gleichmässig in Wasser und in Alkohol löslich ist. Dieser Rückstand enthält alle Pflanzenbasen und wird zur Untersuchung auf dieselben nach dem später zu beschreibenden Gange verwandt.

Sämmtliche bei dieser Alkoholextraction erhaltenen Rückstände werden zur Prüfung auf Mineralgifte vereinigt.

Zum Nachweis letztgenannter Gifte kommt es vor Allem darauf an, dieselben so viel als möglich zu extrahiren und in Lösung zu bringen.

Am vollständigsten und besten könnte man dies durch Lösung der vorliegenden organischen Massen selbst erreichen. Eine solche Lösung, wie man sie vielleicht durch Einwirkung kaustischer Alkalien erreichen könnte, ist jedoch deshalb nicht anwendbar, weil sich das Filter angreifende und verstopfende, schwer zu filtrirende Lösungen ergeben würden, weil die Niederschläge sich schlecht absetzen würden und kaum auszuwaschen wären und anderes mehr.

Man hat deshalb von vornherein auf diesen Weg verzichtet und ist zunächst darauf bedacht gewesen, die Metalle in Lösung durch Extraction mit Salzsäure zu bringen.

Die Objecte werden mit Salzsäure (selbstverständlich absolut reiner) längere Zeit digerirt; sie schrumpfen hierbei zusammen, die Metalle werden gelöst und man hat schliesslich durch dialytische Wirkung eine vollkommen gleichmässige, alle in Salzsäure löslichen Körper enthaltende saure Lösung, die nach dem Decantiren oder Abfiltriren vom Ungelösten ohne Weiteres zur eingehenden Prüfung verwendbar ist.

Für viele Fälle ist diese Methode der einfachen Salzsäurelösung auf's Angelegentlichste zu empfehlen, in einzelnen Fällen ist sie sogar die einzig mögliche und anwendbare.

Kommt es darauf an, den Beweis zu führen, dass in einem Objecte z. B. Quecksilber in Gestalt von löslichem Sublimat und nicht als unlöslicher Zinnober vorhanden sei, ob Arsen vorhanden sei als unlösliches Auripigment oder lösliches Arsenik, dann wird man nothwendiger Weise auf die Extraction mit Salzsäure zurückgreifen müssen, um mit Sicherheit das erstrebte Ziel zu erreichen.

Für den allgemeinen Nachweis aller nur denkbaren Mineralgifte aber ist die Salzsäureextractions-Methode nicht wohl zu empfehlen, da man dann ja stets eine zweite Operation folgen lassen müsste, die durch Einwirkung von Chlor, sei es im status nascendi durch Einwirken von Salzsäure von Kaliumchlorat, sei es durch Einleiten von Chlorgas, eine Zerstörung der organischen Massen und Lösung der Metalle bezweckt.

Man hat desshalb auch einen anderen Weg, der die Vorzüge der Extractionsmethode mit denen der Zerstörungsmethode durch Oxydation vermittelt Chlorgas in sich vereinigt und dabei äusserst einfach und bequem ist, gesucht und gefunden.

Es ist dies die vereinigte Wirkung von Salzsäure und chloresaurem Kali, die allen an sie gestellten Anforderungen entspricht und desshalb die seit langer Zeit allgemein angewandte und gebräuchlichste Methode ist.

Sie besteht im Wesentlichen in Folgendem:

Die gut zerkleinerten Objecte werden in einen langhalsigen, nöthigenfalls mit einer gekühlten Vorlage versehenen Kolben gebracht und hier, nach Hinzufügung von geringen Mengen absolut reinen Kaliumchlorats (ca. 3—4 g genügen in den meisten Fällen), mit Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade langsam erhitzt.

Als bald beginnt die Entwicklung von Chlor und dessen Oxydationsproducten, welche eine schnell zerstörende Wirkung auf die organischen Massen und lösende Wirkung auf die etwa vorhandenen Metalle ausüben.

In dem Maasse, wie die Entwicklung des Chlores (resp. dessen Oxyde) nachlässt, setzt man neue kleine Mengen chloresauren Kalis zu und fährt mit dieser Zerstörungsarbeit so lange fort, bis die Massen möglichst entfärbt und zersetzt sind.

Zum Schlusse wird stets eine dünne, nur wenig gefärbte Flüssigkeit übrig bleiben, auf der eine fast klare, schwach gefärbte Fettschicht schwimmt.

Die Mengen des chloresauren Kalis und der Salzsäure, die zur Erreichung dieses Resultates erforderlich sind, sind selbstverständlich je nach der Eigenschaft des zu zerstörenden Objectes sehr verschieden; bei einem Kindermagen und stark verwesten Theilen wird natürlich bedeutend weniger erforderlich sein, als bei stark ausgebildeten, wohl erhaltenen Gewebetheilen.

Ist die Zerstörung vollständig, so erhitzt man noch, ohne weitere Zuführung von Reagentien, einige Zeit auf dem Wasserbade zur Entfernung der sauren Gase, verdünnt hierauf mit Wasser, lässt nach nochmaligem Erwärmen ca. 24 Stunden ruhig stehen und filtrirt alsdann durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter.

Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird auf dem Wasserbade concentrirt, erkalten gelassen, wenn nöthig nochmals filtrirt, und die so erhaltene, schliesslich klare Flüssigkeit zur weiteren eingehenden Prüfung auf Metalle nach dem in jedem Falle angezeigten Gange benutzt.

Ausser dieser schon lange Zeit üblichen und gebräuchlichen Methode ist schliesslich noch eine vom Verfasser im Verein mit Sonnenschein ausgebildete Methode der Zerstörung organischer Massen behufs Untersuchung auf Mineralgifte zu beschreiben, die neben den Vortheilen der Kaliumchlorat-Salzsäuremethode noch den Vorzug gewährt, dass bei der-

selben die Einführung grösserer Mengen Kalisalze (also nicht flüchtiger Körper) in das Untersuchungsobject vermieden wird.

In Fällen, in denen es darauf ankommt, den Nachweis von abnormen Mengen von Alkalien in den Untersuchungsobjecten zu erbringen, und solche Fälle gehören nicht zu den seltensten (man denke an Kalilauge, Kleesalz etc.), ist diese Methode als die einfachste und bequemste dringend zu empfehlen, während sie auch bei Fällen, in denen der Nachweis von Alkalien nicht erforderlich, sondern nur nach Metallen zu suchen ist, deshalb der Kaliumchlorat-Salzsäuremethode vorzuziehen ist, weil sie das Einbringen fester Körper und die dadurch stets bewirkte Verlangsamung einzelner Operationen, wie z. B. des Eindampfens und Filtrirens, umgeht.

Vor Allem aber besteht der Vortheil der Methode in der Schnelligkeit der erzielten Wirkung; man wird bei einiger Uebung frische Leichentheile in 2—3 Stunden, ältere in ca. 5 Stunden vollständig zerstört haben und eine vollkommen klare, fast farblose Lösung erzielen. Sie hat sich denn auch bei den viel forensisch thätigen Fachleuten allgemein eingeführt und überall die gebührende Anerkennung gefunden, wie am besten wohl (gegenüber vereinzelt nicht unparteiischen Angriffen) die Thatsache beweist, dass alle chemischen Fabriken seit Einführung der Methode auch Chlorsäure in grösserer Menge darstellen und absetzen.

Es ist dies die Methode der Zerstörung organischer Massen durch gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure und wässriger Chlorsäure.

Die Anwendung derselben ist folgende:

Die gut zerkleinerten Massen werden mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, bald darauf wird diesem Brei Chlorsäure zugefügt und dann langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Die verdünnte Chlorsäure-Lösung dringt auf diese Weise in die einzelnen Gewebetheile ein und beginnt überall ihr Zerstörungswerk. Schon nach verhältnissmässig recht kurzer Zeit erhält die ganze Masse ein aufgetriebenes, schwammartiges Aussehen und es finden sich nur noch einzelne grössere und deshalb schwerer angreifbare Stückchen, die festerer Structur zeigen; man thut gut, die erforderliche Menge Chlorsäure nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen nach einander zuzufügen. Wenn die Chlorsäure in der angegebenen Weise gewirkt hat, so giebt man Salzsäure in kleinen Theilen nach und nach zu; fast augenblicklich tritt eine äusserst energische und starke Wirkung ein.

Die Salzsäure wirkt auf die Chlorsäure, welche bereits in die äussersten und feinsten Poren des Gewebes eingedrungen ist, zersetzend ein, sie entwickelt aus derselben reichliche Mengen Chlor, und gerade dieses im status nascendi entwickelte Chlor übt eine überaus kräftig zerstörende Wirkung aus. In kürzester Zeit ist die ganze Masse unter fortlaufender Gasentwicklung in einen gleichmässig dünnen Brei umgewandelt und schon nach

ungefähr 2—3 Stunden haben sich zwei gesonderte Schichten gebildet: eine obenauf schwimmende Schicht von fast reinem, gelblich gefärbtem Fett und eine darunter befindliche, ebenfalls schwach gelblich gefärbte, fast klare Lösung, welche die in Lösung gebrachten Metalle enthält.

Ist dieser Punkt erreicht, so verdünnt man noch warm mit wenig destillirtem Wasser und lässt langsam erkalten. Die obenauf schwimmende Fettschicht erstarrt sehr bald zu einem festen Kuchen von meistens krystallinischer Structur, den man durchsticht. — Die darunter befindliche Flüssigkeit giesst man ab. War sie nicht ganz klar, so filtrirt man und prüft alsdann auf Metalle.

Als besonders bei dieser Zerstörungsweise zu beachten, muss noch Folgendes erwähnt werden:

Das Zerstören der organischen Massen vermitteltst Chlorsäure geschieht am besten in einer flachen offenen Schale auf dem Wasserbade. Man erreicht so durch die langsame Concentrirung der Chlorsäure eine immer stärker werdende Wirkung und die Chlorsäure wird in dem Maasse, wie sie durch Einwirkung auf die organische Materie und ihre dadurch bedingte Zersetzung schwächer wird, andererseits durch die beim Eindampfen statt-habende Concentrirung wieder verstärkt.

In allen den Fällen, wo auf eine flüchtige Chloride bildende Substanz Rücksicht zu nehmen ist, wird man selbstverständlich sich eines mit gekühlter Vorlage versehenen Kolbens bedienen.

Zudem sind noch zwei Punkte als höchst wesentlich auf's Strengste und Sorgfältigste zu beobachten:

Einmal muss dafür Sorge getragen werden, dass beim Hinzufügen der Salzsäure im zweiten Theile der Operation die Chlorsäure immer im Ueberschuss vorhanden sei, damit nicht etwa sich niedere Oxydationsstufen bilden und verflüchtigen können; den Ueberschuss erkennt man an der Chlorentwicklung bei Salzsäurezusatz.

Als zweiter wichtiger Punkt ist zu berücksichtigen, dass die Concentration beim Eindampfen nicht zu weit vor sich gehe.

Wird nämlich die Chlorsäure zu concentrirt, so übt sie eine zu energische Wirkung auf die organischen Massen aus. Die ganze Masse färbt sich schnell schwarz (zuerst beginnt das Schwarzwerden an den Rändern) und die Wirkung steigert sich oft so sehr, dass kleine, von lebhaften Feuererscheinungen begleitete Explosionen stattfinden.

Man kann jedoch noch im entscheidenden Augenblicke durch Zusatz von kaltem destillirtem Wasser die Gefahr leicht und vollständig verhindern.

Mit einiger Aufmerksamkeit sind also die möglicherweise Gefahr bringenden Zufälle leicht zu bemerken und zu verhindern.

Sollte übrigens die Zerstörung der Massen nach dem Concentriren mit Chlorsäure nicht die gewünschte sein, so wird ein zweiter Zusatz von

Wasser und Chlorsäure stets das verlangte Resultat ergeben. Nachdem man die Methode einige Male angewandt hat, wird man stets das Richtige leicht und sicher zu treffen im Stande sein und die einzelnen Operationen vollständig beherrschen.

Sollte man genöthigt sein, sich die Chlorsäure selbst darstellen zu müssen, so sind es zwei Wege, welche hier in Betracht kommen:

Einmal die Darstellung aus chlorsaurem Baryt, durch Ausfällen in wässriger Lösung mit Schwefelsäure, wobei ein Ueberschuss an Schwefelsäure streng zu vermeiden ist, da er die Haltbarkeit des Präparates gefährdet, und zweitens die Fällung einer Lösung von chlorsaurem Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Concentriren der vom Kieselfluorkalium abfiltrirten wässrigen Chlorsäure.

In den meisten Fällen wird man jedoch in der Lage sein, die Chlorsäure fertig beziehen zu können, da sie jetzt im Handel genügend rein und brauchbar vorkommt.

Die vom Verfasser seit 9 Jahren bezogene¹⁾ Handelschlorsäure hat in dieser Zeit nicht einmal Grund zur Klage gegeben.

Nachdem so die allgemeinen, bei fast allen Untersuchungen ganz oder zum Theil sich wiederholenden Operationen der Untersuchung vorausgeschickt sind, wollen wir im Folgenden auf den Nachweis und die charakteristischen Reactionen der einzelnen Gifte übergehen und an diese Beschreibung eine Schilderung eines allgemeinen Ganges für die Absonderung und den Nachweis aller häufig vorkommenden Gifte nebeneinander anschliessen.

Von den speciell zu beschreibenden Giften soll mit den ätzenden Säuren und Alkalien sowie Phosphor begonnen werden, alsdann die Alkaloide folgen, an welche die Mineralgifte sich anreihen werden.

I. Säuren.

Die Vergiftung mit Säuren ist fast immer durch die Spuren, welche die Säuren an den Körpertheilen, welche sie berührt haben, sowie an den Kleidern und dergl. hinterlassen haben, schon äusserlich wahrzunehmen.

Das Erbrochene, die Speisereste und die Leichentheile selbst zeigen stets, wenn Gegengifte nicht genommen sind, eine stark saure Reaction. Es muss jedoch in jedem Falle der Nachweis geführt werden, dass nicht bloss die Säure vorhanden, sondern dass sie auch in freiem Zustand vorhanden war, da ja vielfach durchaus unschädliche und oft angewandte Salze dieselben Säuren gebunden enthalten.

¹⁾ Bezogen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO.

I. Schwefelsäure.

Der Nachweis dieser Säure wird nicht selten verlangt, da sie oft zur Schädigung von Kleidungsstücken, zur Verletzung des Gesichtes böswilliger Weise benutzt wird und auch vielfach bei Unvorsichtigkeit und Fahrlässigkeit Vergiftung hervorruft.

Sectionsbefund. An den Gesichtstheilen, im Munde, der Speiseröhre etc. finden sich meist verdächtige, weisse (theilweise bräunliche) Flecken.

Die zu untersuchenden Theile sind meist angeätzt und zeigen stark saure Reaction; es sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass selbst bei intensiven Schwefelsäurevergiftungen die Reaction neutral sein kann, wenn nach der Vergiftung viel Wasser oder andere Flüssigkeiten getrunken und viel erbrochen ist.

Nachweis. Die meistens äusserlich schon durch Angeätztsein kenntlichen Objecte werden mit warmem destillirten Wasser längere Zeit digerirt, wenn nöthig filtrirt; die wässrige Lösung wird mit Lackmus auf saure Reaction geprüft; eine weitere Prüfung mit Chlorbarium folgt; ein Niederschlag, weiss, schwer, unlöslich in Salzsäure zeigt Schwefelsäure an. Es ist jedoch zu bemerken, dass auch, wie erwähnt, Sulfate diese Reaction geben, man muss daher stets weiter zum Nachweis der freien Schwefelsäure schreiten:

a) Die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung giebt bei ihrem Zusammenbringen mit frisch gefälltem gut gewaschenen Schwefelzink eine sehr deutliche Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas (nachweisbar durch Bleipapier). Unterschied von organischen Säuren.

b) Die freie Schwefelsäure haltende Flüssigkeit bräunt, auf dem Wasserbade in einem Schälchen mit Zucker eingedampft, den Zucker stark, färbt ihn meistens schwarz (Wasserentziehung und Ausscheidung von Kohlenstoff).

c) Wird das wässrige Extract vorsichtig und langsam auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, filtrirt, nach Zusatz von Wasser wieder verdampft, nochmals mit absolutem Alkohol ausgezogen, so erhält man eine die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung, die man mit Chlorbarium in angegebener Weise prüft, oder aus der man durch Erhitzen mit fein vertheiltem Quecksilber oder Kupfer in einer Retorte schweflige Säure entwickelt und in einer gut gekühlten Vorlage condensirt. (Sulfate sind in absolutem Alkohol unlöslich!)

Die schweflige Säure wird durch Bläuung von mit Jodsäure und Stärke getränktem Papier und durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Zusammenbringen des mit Natronlauge neutralisirten Destillates mit Zink und Schwefelsäure nachgewiesen.

Vielfach wird bei zweifellosen Schwefelsäurevergiftungen in den Leichentheilen freie Schwefelsäure nicht, dagegen freie Phosphorsäure gefunden, die aus Phosphaten durch die Schwefelsäure frei wurde.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure hat durch Fällung mit Chlorbarium in stark salzsaurer Lösung zu erfolgen.

2. Salzsäure.

Vergiftungen mit Salzsäure gehören zu den Seltenheiten.

Sectionsbefund: Aehnlich wie bei Schwefelsäure: Anätzung, saure Reaction.

Nachweis: Extraction mit Wasser, Nachweis von Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat; kann jedoch von Chloriden herrühren, deshalb ist stets Nachweis der freien Säure erforderlich. Derselbe kann geschehen:

- a) Durch Schwefelzink wie bei Schwefelsäure.
- b) Durch Destillation (nach Ausfällung mit Galläpfel-Decoct und Filtration) bis zur Trockniss und Untersuchung des Destillates mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung.

3. Salpetersäure.

Vergiftungen mit Salpetersäure sind selten.

Sectionsbefund: Die Vergiftung macht sich stets durch die an den geätzten Stellen sich findenden gelben Flecken bemerkbar; die Flecken werden durch Kalilauge nicht entfärbt, sondern dunkler, röthlichbraun.

Nachweis: Destillation (ev. mit Schwefelsäure) und Prüfung des Destillates auf Salpetersäure: a) In Schwefelsäure gelöstes Brucin, mit einem Tropfen einer salpetersäurehaltigen Lösung versetzt, giebt eine schöne Rosafärbung.

- b) Die zu prüfende Lösung mit Eisenvitriol versetzt und auf concentrirte Schwefelsäure gegossen, erzeugt eine dunkelbraune Zone.
- c) Indigolösung wird durch Salpetersäure entfärbt.
- d) In Schwefelsäure gelöstes Diphenylamin giebt mit salpetersäurehaltigen Lösungen (tropfenweise) versetzt eine starke blaue Färbung.

Anmerkung: Bei der Reaction ad b) und ad d) thut man gut, die Reagentgläser, in denen sich die concentrirte Schwefelsäure befindet, fast horizontal zu neigen und dann langsam die wässerige Lösung zufließen zu lassen; es tritt alsdann sehr schöne Zonenbildung ein, die selbst die geringste Spur erkennen lässt. — Bei Reaction ad d) ist stets ein kleiner Ueberschuss Wasser in der oberen Flüssigkeit nöthig.

4. Königswasser.

Als Gemisch von Salz- und Salpetersäure wird es durch den Nachweis der es zusammensetzenden Bestandtheile gefunden.

5. Oxalsäure.

Vergiftungen mit Oxalsäure sind häufig.

Sectionsbefund: Die Leichen sind aufgeweicht, die inneren Theile der Leiche gallertartig aufgequollen und röthlich gefärbt.

Nachweis: Eindampfen der zu untersuchenden Theile zur Trockniss, Extraction mit Alkohol, Verdunstungsrückstand des Alkohols mit Wasser aufgenommen und auf Oxalsäure geprüft:

a) Mit Gypswasser geben die Oxalsäure und ihre Salze einen in Mineralsäuren löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Der Niederschlag von Calciumoxalat bildet Krystalle, die unter dem Mikroskope „briefcouvertartig“ aussehen, das heisst als Quadrate bezw. Rhomben mit helleren Diagonalen bei durchfallendem Lichte erscheinen; solche Krystalle finden sich auch im Harn und Blut schon begrabener Leichen¹⁾.

b) Beim Erhitzen mit Superoxyden, z. B. Braunstein, giebt freie Oxalsäure eine Entwicklung von Kohlensäure.

Sind Gegengifte gegeben und so unlösliche Salze gebildet, so muss durch Kochen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und dann erst das so gebildete oxalsäure Natron nachgewiesen werden.

Zur Reindarstellung der Oxalsäure wird das Natronsalz durch Bleiacetat zersetzt, der entstehende Niederschlag gewaschen, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt und in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit die Oxalsäurekrystalle durch vorsichtiges Eindampfen gewonnen.

Das oxalsäure Kali wird genau wie die Oxalsäure nachgewiesen; Sectionsbefund ist derselbe.

II. Alkalien (kaustische).

Die Alkalien (kaustische) rufen auf den damit in Berührung kommenden Körpertheilen Aetzungen, ähnlich wie die Säuren hervor.

Im Allgemeinen weist man Aetzalkalien durch Prüfung des Alkoholauszuges mit Quecksilberchlorür nach. — Vitali extrahirt, um alle Alkalien zu gewinnen, nach dem Alkohol mit Wasser in Siedehitze, extrahirt den beim Verdampfen dieser Lösung gewonnenen Rückstand mit Alkohol und fällt mit Alkohol aus. Dann ev. noch vorhandene unlösliche Verbindungen mit Eiweissstoffen extrahirt er mit Salzsäure²⁾.

In analoger Weise wie die kaustischen Alkalien, nur schwächer, wirken die kohlen-sauren Alkalien.

¹⁾ Z. anal. Ch. 1889, 760.

²⁾ Chem. Centralbl. 88, 503.

1. Kali.

Die Vergiftungen, welche mit kaustischem Kali vorkommen, sind meistens solche mit Kalilauge, da solche im Handel gebräuchlich ist.

Sectionsbefund: Bei solchen Vergiftungen ist stets eine stark alkalische Reaction der verletzten Theile und deutliche Anätzung, ähnlich wie bei Säuren, wahrzunehmen. Die geätzten Stellen sind glatt und schlüpfrig.

Nachweis: Zum Nachweis wird die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die durch Extraction mit Wasser gewonnen ist, in einem Kolben auf ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens abdestillirt: ist die alkalische Reaction nicht verschwunden, so kann sie nicht von bei etwa eingetretener Verwesung gebildetem Ammoniak herrühren.

Zum Nachweis des Kalis selbst zerstört man einen Theil der Massen in der oben angegebenen Weise (S. 729) mit Chlorsäure und Salzsäure, dampft ein, glüht und extrahirt die Asche mit Wasser; in demselben löst sich das Kali und wird nun mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung nachgewiesen: ein gelber, krystallinischer, in Alkohol unlöslicher Niederschlag, der ev. zur quantitativen Bestimmung durch Wägen auf einem bei 110° getrockneten Filter dienen kann.

Als qualitativer Nachweis dient noch:

Die Fällung eines schweren Niederschlages durch Weinsteinsäure (doch darf die Lösung nicht zu verdünnt sein); man thut gut, die kalihaltige Lösung zur Weinsteinsäurelösung tropfenweise zuzufügen.

Die Fällung eines gallertartigen Niederschlages durch Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die charakteristische Blauviolett färbung der Flamme und das Auftreten der für Kali bezeichnenden Spectralbänder bei Beobachtung im Spectralapparate.

Der Nachweis von kohlensaurem Kali erfolgt in derselben Weise wie bei Aetzkali.

Auf dem Objectträger unter Zusatz von Salpetersäure krystallisirt, zeigt Kali gestreifte dünne Prismen.

2. Natron.

Analog, doch minder heftig wie die Wirkung des Kalis, ist die des Natrons.

Der Sectionsbefund ist derselbe.

Der Nachweis wird in derselben Weise wie beim Kali geführt. Die Natronsalze geben mit antimonsaurem Kali in neutraler wässriger Lösung einen krystallinischen Niederschlag, sie werden ausserdem durch die charakteristische Gelbfärbung der Flamme, sowie die betreffenden Spectrallinien im Spectrum erkannt.

Lässt man Natron auf einem Objectträger unter Zusatz von Salpetersäure krystallisiren, so zeigt es rhombische Platten.

Kohlensaures Natron wird wie Aetznatron nachgewiesen.

3. Ammoniak.

Auch Vergiftungen mit Ammoniak kommen recht häufig vor.

Sectionsbefund: Der Befund bei diesen Vergiftungen ist ähnlich dem bei Kali und Natron, die Aetzungen sind scharf und deutlich, das Blut dünnflüssig.

Nachweis: In vielen Fällen wird Ammoniak schon an dem charakteristischen Geruch und dem Entweichen der alkalisch reagirenden Gase erkannt.

Man destillirt das wässerige Extract des Untersuchungsobjectes in eine gut gekühlte Vorlage über, bis der Rückstand neutral oder schwach sauer reagirt ($\frac{2}{3}$ der ganzen Menge überzudestilliren genügt meistens). — Dass bei Theilen, welche schon stark verwest sind und selbst Ammoniak entwickelt haben, der Nachweis schwer oder gar nicht zu führen ist, leuchtet ein.

Im Destillat wird Ammoniak nachgewiesen:

Durch Phosphormolybdänsäure; der gelbe Niederschlag ist in Säure unlöslich, dagegen löslich in Alkalien.

Durch Bildung einer Rothfärbung, beziehungsweise bei grösseren Mengen eines rothen Niederschlages, mit Nessler's Reagens. Durch Fällung der Lösungen vermittelt Platinchlorid: Bildung eines gelben krystallinsichen Niederschlages, der beim Glühen nur metallisches Platin zurücklässt.

Durch Bildung weisser Nebel, wenn der Lösung ein in Salzsäure getauchter Rührstab genähert wird.

Kohlensaures Ammoniak wie Ammoniak.

III. Phosphor.

Vergiftungen mit Phosphor gehören nicht zu den Seltenheiten, wenn auch die Fälle, in welchen derselbe in verbrecherischer Absicht gegeben wurde, wenig häufig vorkommen, da ja schon das Leuchten der damit versetzten Speisen, der intensive Geruch und Geschmack vor dem Genusse warnen.

Sectionsbefund: Bei Phosphorvergiftungen wird fast immer Reizung und Entzündung im Magen wahrgenommen. Oft wird bei den Speiseresten, Eingeweidetheilen u. dergl. noch ein Aufsteigen von Dämpfen und starkes Leuchten, das besonders stark beim Umrühren der zu untersuchenden Theile auftritt, bemerkt. Fettleberbildung wird gleichfalls oft beobachtet.

Nachweis: Von den verschiedenen Methoden des Nachweises von Phosphor in Leichentheilen u. dergl. sollen hier als hauptsächlich Methoden nur das Lipowitz'sche, das verbesserte Sonnenschein-Mitscherlich'sche und das Destillationsverfahren mit Kalilauge eingehender besprochen werden. Die übrigen Nachweisungsmethoden liefern, da sie durch verschiedene Nebenumstände erschwert oder verhindert werden, kein stets sicheres Resultat.

Zum vorläufigen Nachweis von Phosphor kann die Schwärzung eines mit Silbernitratlösung getränkten Papierstreifens durch die entweichenden Dämpfe dienen; man hängt einen solchen Streifen in das die Objecte enthaltende Gefäss und schliesst dasselbe. — Dass ein Leuchten auf Anwesenheit von Phosphor deutet, ist bereits erwähnt.

1. Erhitzt man die zu untersuchenden Massen mit Kali in einem Kolben und leitet die sich entwickelnden Gase in eine Lösung von Silbernitrat, so wird bei Anwesenheit von Phosphor die Lösung bald durch Reduction zu metallischem Silber geschwärzt; nach dem Abfiltriren des schwarzen Niederschlages kann man, nachdem man das überschüssige Silber durch Salzsäure abgeschieden, den Phosphor durch Eindampfen und Fällen mit Ammoniummolybdat nachweisen, es ist jedoch zu bemerken, dass diese Prüfungsmethode dann erfolglos ist, wenn sich im Untersuchungsobject Schwefel befindet.

2. Nach Lipowitz weist man Phosphor dadurch nach, dass man das zu prüfende Object mit Schwefelsäure schwach ansäuert und nach Zusatz einiger Stückchen Schwefel destillirt. Das Destillat ist auf Phosphor zu prüfen. Die auf dem Rückstand sich ausscheidenden Schwefelkugeln werden bei Anwesenheit von Phosphor beim Erwärmen leuchten und rauchen, und, wenn sie durch rauchende Salpetersäure oxydirt werden, den Nachweis von Phosphorsäure liefern. — Nur bei Anwesenheit von Oelen liefert diese Methode keine sicheren Resultate.

3. Nach dem von Sonnenschein verbesserten Mitscherlich'schen Verfahren wird Phosphor folgendermaassen nachgewiesen:

Die zu untersuchenden, gut zerkleinerten Objecte werden, mit Schwefelsäure stark angesäuert, in einen langhalsigen Kolben gebracht. Der Kolben ist durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen; durch die Durchbohrung geht ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das an dem im Kolben befindlichen Ende kurz U-förmig umgebogen ist, so dass sich die Oeffnung dicht unter dem Stopfen befindet, während der zweite verticale Schenkel durch ein mit kaltem Wasser gefülltes Kühlgefäss geht und in ein kleines, Silbernitratlösung haltendes Gefäss taucht.

Wird nun der Kolbeninhalt bis zum Sieden langsam erhitzt, so bemerkt man bei Anwesenheit von Phosphor, oft im Halse, stets aber im Glasrohr ein blitzartiges Leuchten, das sich schliesslich constant an der in das Kühlwasser tauchenden Stelle des Rohres hält.

War Phosphor zugegen, so wird sich das Silber in der untergestellten Absorptionsflüssigkeit geschwärzt haben und Phosphorsäure gebildet sein, welche, nach Abscheidung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure, mit Ammoniummolybdat nachzuweisen ist.

Aber selbst wenn der Phosphor durch theilweise Oxydation in phosphorige Säure übergeführt ist, wird stets in der Vorlage Phosphorsäure, durch den beim Erhitzen übergegangesenen Phosphorwasserstoff entstanden, nachzuweisen sein und als Beweis dafür dienen, dass Phosphor oder eine niedere Oxydationsstufe desselben in den Objecten vorhanden gewesen sei. In solchem Falle ist übrigens ein Destilliren mit metallischem Zink und Schwefelsäure sehr zu empfehlen. — Ein Ueberspritzen etwa vorhandener phosphorsäurehaltiger Körper ist durch die getroffenen Vorrichtungen unmöglich.

Man thut gut, da die Contenta oft bei längerem Kochen an den Wänden des Kolbens anhaften und dann leicht ein Zerspringen desselben veranlassen, die Destillation aus dem Paraffinbade vorzunehmen. Man kann alsdann fast bis zur Trockniss destilliren, das Kochen bleibt stets ruhig und verläuft ohne das sonst häufig und stark auftretende Stossen vollständig gefahrlos.

Die quantitative Bestimmung des Phosphors ist in phosphorsäurefreien Körpern leicht durch Oxydation und Fällung mit molybänsaurem Ammoniak, Lösen des Niederschlages in Ammoniak und Fällen dieser Lösung mit Magnesiamixtur auszuführen.

Eine sehr genaue Bestimmungsmethode ist auch folgende: Man fällt das gehörig concentrirte salpetersaure Destillat mit der Ammoniummolybdatlösung aus, lässt mehrere Stunden bei ca. 40° stehen, absetzen, filtrirt durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit 2procentiger Salpetersäure und trocknet 50 Minuten bei 100° C. und wägt.

Der Niederschlag enthält: 1,62 Proc. Phosphor; er ist genügend getrocknet, wenn er an den das Filtrirpapier berührenden Theilen sich bläut.

Sind die Untersuchungsobjecte (Leichentheile und dergl.) phosphorsäurehaltig, so muss man ein genaues Gemisch herstellen, davon in einem Theile nach dem Filtriren die Phosphorsäure fällen und im anderen Theile nach der Oxydation mit Chlorsäure dieselbe Bestimmung ausführen; aus der Differenz beider Bestimmungen erhält man annäherungsweise den Gehalt an freiem Phosphor durch Berechnung.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dass bei Phosphorvergiftungen vielfach, da besonders häufig Phosphorzündhölzchen in Anwendung kommen, neben dem Phosphor sich Blei, von der in den Zündhölzern enthaltenen Mennige herrührend, auffinden lassen und so auch als Beweisthatsache für das Vorhandensein einer Phosphorvergiftung dienen können.

Auch Mangan tritt wiederholt neben Phosphor in auffälliger Menge auf, und rührt von dem ebenfalls oft in Streichhölzern vorkommenden Mangansuperoxyd her. — Auch Arsen und Antimon finden sich oft im Phosphor der Mäusepillen.

Analog wie bei dem Phosphor ist der Nachweis der Vergiftung bei der phosphorigen Säure, wie dies bereits bei dem Sonnenschein-Mitscherlich'schen Apparate erwähnt ist.

Die tödtliche Dose ist bei Phosphor sehr verschieden, je nach der Art und Weise, in der er zur Wirkung kommt: in gelöster Form, in Oel und dergl.; in fein zertheiltem Zustande wirkt er viel energischer als in grossen compacten Massen; die Dosis toxica wird gewöhnlich von 2—6 Centigramm angenommen. Phosphor hält sich in Leichen oft monatelang, besonders wenn die Theile feucht bleiben.

IV. Blausäure und Cyankalium.

I. Blausäure.

Die Blausäure ist wegen ihrer ausserordentlich schnellen und energischen Wirkung ein vielfach bei Selbstmorden angewandtes Mittel, es fehlen jedoch auch nicht die Fälle, wo dieselbe zur Ausführung von Verbrechen gedient hat.

Sectionsbefund: Bei der Blausäurevergiftung finden sich auffällige äussere Erscheinungen, mit Ausnahme des in den Leichentheilen scharf auftretenden Blausäuregeruches, nicht.

Nachweis: So leicht Blausäure zersetzbar ist, so sind doch Fälle beobachtet, in denen noch nach dem Liegen der Leiche während 10 Tage Blausäure absolut sicher nachgewiesen werden konnte.

Obwohl in den meisten Fällen ein auffälliger Geruch wahrzunehmen ist, so darf doch umgekehrt das Fehlen desselben nicht als Beweis für das Nichtvorhandensein einer Blausäurevergiftung angesehen werden.

Zum Nachweis destillirt man die zerkleinerten Theile nach Zusatz von Alkohol, wenn ein solcher nicht, was allerdings sehr zu empfehlen ist, schon vorher zur Conservirung erfolgt ist, aus einem langhalsigen Kolben in eine Lösung von Silbernitrat über (in letztere muss das Entwickelungsrohr des Kolbens tauchen).

Man kann auch mit Vortheil die Prüfung auf Cyan mit derjenigen auf Phosphor vereinigen unter Anwendung des Mitscherlich-Sonnenschein'schen Apparates.

Bei Anwesenheit von Blausäure entsteht im Destillat ein weisser Niederschlag; erfolgt bei länger fortgesetzter Destillation die Bildung neuer Mengen des Niederschlages nicht mehr, so wechselt man die Vorlage und fügt in

das Destillationsgefäß, das mit einem bis zum Boden gehenden Trichterrohr versehen ist, eine Lösung von Weinsäure. Der zuerst in der Silberlösung erzeugte Niederschlag wird auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt, gewogen und dann zum weiteren Nachweis der Blausäure benutzt.

Zu dem Behufe wird der Niederschlag mit Wasser und Salzsäure in einem wohlverschlossenen Kölbchen geschüttelt, schnell filtrirt, gewaschen und das Filtrat zu folgenden Versuchen verwandt.

Ein Theil wird mit Kalilauge, einem Eisenoxydulsalz (Vitriol), einem Eisenoxydsalz (Chlorid) versetzt und dann mit Salzsäure übersättigt:

Bei Gegenwart von Blausäure tritt die Bildung eines blauen Niederschlages (Berliner Blau) ein, der besonders gut bei geringeren Mengen nach dem Absetzenlassen und Filtriren wahrzunehmen ist.

Ein zweiter Theil des Filtrates wird mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommene Rückstand mit Eisenchlorid versetzt:

Die Entstehung einer blutrothen Färbung beweist die Gegenwart von Blausäure.

Ist im Destillat neben dem Cyansilber auch Chlorsilber ausgeschieden, ein Fall, der öfters eintreten kann, so muss das Chlor durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Fällen aus salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat in einem besonders gewogenen Theile des Silberniederschlags bestimmt und bei der quantitativen Bestimmung in Abrechnung gebracht werden.

2. Cyankalium.

Vergiftungen mit Cyankalium sind häufiger als Blausäurevergiftungen, weil Cyankalium durch seine Verwendung in der Industrie leichter zu erhalten ist.

Die Wirkung der Sectionsbefund und der Nachweis sind analog wie bei Blausäure (unter Zusatz von Weinsäure), doch muss man sich hier, wie bei dem Nachweis der Blausäure, vorher auf's Genauste von der Abwesenheit von Blutlaugensalz, das, obwohl es ungiftig ist, doch mit Weinsäure Blausäure entwickeln kann, überzeugt haben.

Will man neben Blausäure noch Kali nachweisen, so geschieht dies in der bei Kali angegebenen Weise.

V. Mineralische Gifte.

1. Quecksilber.

Von den verschiedenen Salzen des Quecksilbers ist zweifelsohne das Sublimat (Quecksilberchlorid) als das wichtigste zu bezeichnen.

Sectionsbefund: Bei einer Sublimatvergiftung finden wir die Schleim

häute des Magens und der Därme aufgeweicht, entzündet, zum Theil weiss bis grau gefärbt. Die Theile, welche das Gift passirt hat, sind sämmtlich angeätzt.

Nachweis. Für den Nachweis von Sublimat hat man zunächst das betreffende Untersuchungsobject mit Aether zu extrahiren und das Extract zu verdunsten; der mit Wasser aufgenommene Verdunstungsrückstand dient dann zur Anstellung der verschiedenen Reactionen. Diese Behandlung mit Aether scheint aus dem Grunde stets als zuerst ausführbar angezeigt, weil sich gerade Sublimat durch seine Löslichkeit in Aether von fast allen Quecksilbersalzen unterscheidet. Quecksilberbijodid und ölsaures Quecksilberoxyd verhalten sich analog.

Legt man in eine schwach angesäuerte Quecksilberlösung einen Streifen Kupferblech oder besser Goldblech, so schlägt sich auf demselben das Quecksilber in Gestalt eines dünnen Ueberzuges vollständig nieder; besser noch ist es, zwei Goldblechstreifen, die mit den Polen einer schwachen galvanischen Batterie verbunden sind, in die Flüssigkeit zu bringen.

Durch Zusammenrollen des vorher mit Aether, Alkohol und Wasser abgewaschenen Blechstreifens und Einbringen in ein Glasröhrchen, in welchem man es erhitzt, erhält man dann im kälteren Theile des Rohres ein Sublimat von metallischen Quecksilberkügelchen, die man lösen und zu weiteren Reactionen verwenden kann.

Man kann auch den Goldstreifen in Salpetersäure tauchen und die so erhaltene salpetersaure Quecksilberlösung zur weiteren Prüfung benutzen.

Ausser den angeführten Proben zeichnen sich Quecksilbersalze noch dadurch aus, dass sie:

Mit Jodkalium einen rothen, in Quecksilberchlorid und Jodkalium löslichen Niederschlag geben.

Mit Kali geben die Oxydsalze einen braunen (Quecksilberoxychlorid), bei grösseren Mengen Kalis einen gelbrothen Niederschlag (Quecksilberoxyd).

Mit kohlensaurem Natron oder Aetzkalk im Glasrohr erhitzt, geben die Quecksilberverbindungen einen Anflug von metallischen Quecksilberkügelchen.

Mit chromsaurem Kali geben sie in nicht zu verdünnten Lösungen einen rothgelben Niederschlag.

Schwefelwasserstoff erzeugt in Quecksilberlösungen zuerst einen weissen Niederschlag, dann wird derselbe durch gelbroth, roth, rothbraun immer dunkler bis schliesslich schwarz. Es bilden sich nach einander Doppelsalze von unzersetztem Salz und immer mehr Schwefelquecksilber, bis der zuletzt resultirende Niederschlag reines Schwefelquecksilber ist; dasselbe ist in Schwefelammonium unlöslich, löslich in Schwefelkalium, fast unlöslich in Salpetersäure; unter Luftabschluss erhitzt, sublimirt es als rothes Schwefelquecksilber.

Quecksilberamidochlorid, Quecksilberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Quecksilberoxyd erzeugen dieselben Leichenerscheinungen wie Sublimat.

Der Nachweis geschieht, nachdem man sich vorher durch Aetherextraction von der Abwesenheit von Sublimat überzeugt hat, durch Behandeln der Objecte mit Salzsäure beziehentlich mit Salpetersäure und Prüfung in der angegebenen Weise.

Die Quecksilberoxydulsalze, Calomel, salpetersaures Quecksilberoxydul werden durch Salpetersäure oxydirt und wie Oxydsalze nachgewiesen, stets aber muss die erwähnte Aetherextraction vorausgehen.

Um Calomel von Sublimat zu unterscheiden, erwärmt man das Object mit kohlen-saurem Natron, prüft im Filtrat auf Chlor, im Rückstand durch Lösen in kalter Salpetersäure und Zusatz von Salzsäure auf Quecksilberoxydul.

Die Oxydulsalze unterscheiden sich, wie oben erwähnt, dadurch von den Oxydsalzen, dass sie einen schwarzen Niederschlag mit Kalilauge geben und aus ihren Lösungen durch Salzsäure als Calomel gefällt werden.

Hingegen werden sie nicht von kohlen-saurem Baryt, Kaliumbichromat, Oxalsäure, Natriumphosphat gefällt, wie es bei den Oxydsalzen der Fall ist.

Beim Nachweis des Calomel ist auf die leichte Ueberführung desselben in Sublimat zu achten.

Zinnober wird durch Chlorsäure und Salzsäure in Lösung gebracht und dann wie angegeben nachgewiesen.

2. Blei.

Vergiftungen mit Blei sind fast nur bei den löslichen Bleisalzen beobachtet worden.

Sectionsbefund: In den Schleimhäuten finden sich häufig weisse Flecken, Punkte, die jedoch sehr bald verschwinden; Darm und Magenschleimhaut sind bei chronischen Vergiftungen erweicht und gelb bis braun gefärbt.

Nachweis: Behandlung des Objectes mit starker Salpetersäure oder Salpetersäure und Chlorsäure. Das Filtrat wird nach Verjagung der überschüssigen Säure mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Filter gesammelt, getrocknet und in einem Tiegel mit Cyankalium geschmolzen. Nach längerem Schmelzen wird die Masse mit Wasser ausgezogen, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt und mit Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen, getrocknet (bei 115°) und gewogen.

Das so gewonnene metallische Blei kann dann in Salpetersäure gelöst und zu weiteren Prüfungen verwandt werden.

Der bei vorstehender Behandlung mit Salpetersäure (resp. gleichzeitig mit Chlorsäure) ungelöst bleibende Rückstand wird stets zur weiteren Prüfung getrocknet, eingeäschert und mit Salpeter verpufft. Der hierbei resultirende Rückstand wird mit Natriumcarbonat zum Schmelzen erhitzt, die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das ungelöst Gebliebene gewaschen, in Salpetersäure gelöst und dann auf Blei geprüft.

Es sei bemerkt, dass Blei sich in Spuren vielfach in nicht vergifteten Leichen findet (durch Genuss in bleiernen Gefässen bereiteter Speisen).

Schwefelwasserstoff giebt mit Bleilösungen einen anfangs hellen, dann dunkelbraun bis schwarz werdenden Niederschlag, der in Schwefelammonium unlöslich ist.

Mit Cyankalium geschmolzen geben, wie erwähnt, Bleisalze Abscheidung metallischen Bleies.

Ammoniak fällt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Chromsaures Kali giebt einen gelben, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, durch Ammoniak roth werdenden Niederschlag, besonders beim Ueberschichten mit Ammoniak sichtbar.

Schwefelsäure und Sulfate bewirken einen schweren weissen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag, löslich in kaustischem Kali, Ammoniumtartrat und Natriumhyposulfit.

Salzsäure: einen in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslichen, schön krystallinischen Niederschlag.

Vor dem Löthrohr geben Bleiverbindungen neben dem Korn von metallischem Blei einen gelblichen Beschlag, der mit Hinterlassung eines bläulichen Scheines flüchtig ist.

Die übrigen Bleisalze werden nach Lösung genau wie vorher angegeben nachgewiesen.

3. Kupfer.

Kupfervergiftungen sind häufig, tödtlicher Ausgang verhältnissmässig selten, da Kupfersalze als Vomitiva wirken.

Sectionsbefund: Magenschleimhäute entzündet und angeätzt, öfter grün gefärbt. Erbrechen, Kolik, Durchfall.

Nachweis: Zum Nachweis wird die Lösung der zerstörten Leichentheile durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreit, mit Wasser verdünnt, einer längeren Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterzogen, das ausgefällte braune Schwefelkupfer auf einem Filter gesammelt, geglüht und unter Zusatz von Schwefelblumen im Wasserstoffstrom als Halbschwefelkupfer quantitativ bestimmt. (Spuren Kupfer in fast allen Leichen älterer Personen durch Genuss kupferhaltiger Speisen, z. B. Gurken etc. vorhanden!)

Es sei hier darauf ausdrücklich hingewiesen, dass ein Gehalt an Kupfer, wie er sich z. B. in Pfeffergurken findet, nach neuerdings angestellten Untersuchungen in keiner Weise als schädlich zu bezeichnen ist, da er selbst kleinen Kindern erwiesenermaassen nicht nachtheilig war.

Zur weiteren Feststellung kann man das Kupfer in Salpetersäure lösen und damit die einzelnen Proben anstellen.

Mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt intensiv blaue Färbung.

Ferrocyankalium brauner, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag.

Kali bei geringer Menge grünlicher, bei grösserem Ueberschuss blauweisser Niederschlag, der durch Kochen schwarz wird. Die Fällung wird verhindert bei Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure und ihren Salzen.

Eisen (metallisch) überzieht sich mit metallischem Kupfer.

Die Flamme wird durch Kupfer grün gefärbt. Die Boraxperle wird in der äusseren Flamme grün, in der inneren Flamme braunroth gefärbt.

4. Silber.

Vergiftungen mit salpetersaurem Silberoxyd, denn nur dieses ist in Betracht zu ziehen, gehören zu den Seltenheiten.

Sectionsbefund: Die berührten Theile sind stets angeätzt, theils weisslich, theils schwarz gefärbt.

Nachweis: Der Nachweis geschieht am besten durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron, Auslaugen und Waschen des Unlöslichen mit Wasser, Lösen in Salpetersäure und Prüfung dieser Lösung.

Durch Salzsäure: Chlorsilber (löslich in Ammoniak).

Schwefelwasserstoff: Schwefeläther.

Zink: metallisches Silber.

Chromsaures Kali braunrother, in Ammoniak und Säuren löslicher Niederschlag.

Jodkalium in Salpetersäure und Ammoniak unlöslicher gelber Niederschlag, der durch letzteres weiss gefärbt wird.

5. Wismuth.

Die Giftigkeit dieses Metalls wird von den Einen behauptet, von Andern bestritten; es ist ein häufig bei Magenleiden angewendetes Mittel.

Nachweis: Das Vorhandensein wird nach Zerstörung der organischen Massen durch Chlorsäure etc. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und hierdurch bedingte Fällung als Schwefelwismuth erwiesen. Das in möglichst wenig Salpetersäure gelöste Schwefelmetall giebt, in viel Wasser gegossen, eine milchige Trübung von Wismuthoxychlorid.

Beim Schmelzen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron wird

metallisches Wismuth gebildet. Vor dem Löthrohr giebt es auf der Kohle einen gelbrothen, in der Reductionsflamme verschwindenden Beschlag.

Kali und Ammoniak fällen einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat.

6. Arsen.

Dieses Gift kann als das zu verbrecherischen Zwecken am häufigsten verwandte bezeichnet werden. Schon aus den ältesten Zeiten sind Vergiftungen mit Arsen bekannt.

Es ist demnach auch nicht zu verwundern, dass der Nachweis dieses Giftes besonders genau und bis in die kleinsten Details durchgeführt worden ist und wir jetzt im Besitze von Methoden sind, mit denen wir noch Hundertstel Milligramme mit absoluter Sicherheit und Schärfe in Leichentheilen und dergl. nachzuweisen im Stande sind.

Von den Arsenikpräparaten ist es vorwiegend wieder die arsenige Säure (Arsenik), welche vielfach bei Vergiftung angewandt wird.

Sectionsbefund: Meist sind die Schleimhäute stark entzündet, an einzelnen Stellen finden sich, in das Gewebe eingebettet, kleine Körnchen von Arsenik, die bei der stets vorzunehmenden genauen Durchmusterung der Untersuchungsobjecte mit der Lupe gefunden werden und dann für sich zu untersuchen sind.

Nach Binz und Schulz wird durch frisches Protoplasma sowie durch den lebenden Organismus Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und umgekehrt arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt; durch diese dauernden Reductions- resp. Oxydationsprocesse erklärt sich die ätzende und die Gewebe zerstörende Wirkung des Arsens. — (Binz, Arzneimittellehre S. 158.)

Durch Arsenik wird meistens der Eintritt der Verwesung gehemmt und die Leichentheile werden mumificirt. Es darf jedoch, da Fälle, wo diese Erscheinungen nicht eintreten, auch vorkommen, durch die Abwesenheit dieser Merkmale nicht auf das Nichtvorhandensein einer Arsenikvergiftung geschlossen werden.

Neuere Zusammenstellungen von Mumificationen und Arsenvergiftungen von Prof. Zaaijer (Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medicin 44, 249) haben erwiesen, dass Arsenvergiftung, wie gesagt, nicht immer Mumification zur Folge haben muss, dass aber auch umgekehrt Mumification einer Leiche an und für sich durchaus kein Beweis für Arsenvergiftung ist, vielmehr sehr wohl eintreten kann ohne Arsenvergiftung.

Nachweis: Eine eingehende Beschreibung aller der Methoden zu geben, welche bislang zum Nachweis von Arsenik empfohlen sind, würde für den Umfang vorliegenden Werkes zu weit führen, und wir begnügen uns desshalb, die in der Praxis sich als besten erwiesen habenden Methoden zunächst zu beschreiben.

a) Die wohl zerkleinerte, mit Wasser angerührte Masse wird mit Chlorgas, bis die organischen Massen käsig geworden, behandelt, nach 24stündigem bedeckten Stehen in einer mit gekühlter Vorlage versehenen Retorte destillirt bis zum Verjagen des Chlors, und dann sowohl das Destillat wie der Rückstand genauer geprüft.

Eine kleine Abänderung besteht in der Aufnahme des mit Chlor behandelten Rückstandes mit die Arsensäure lösendem Alkohol. Die so erhaltene, mit Salzsäure versetzte Lösung dient dann zur weiteren Prüfung.

b) Von der wissenschaftlichen Deputation wurde eine Commission gewählt, die folgendes Verfahren vorschlug, das jedoch, obwohl sehr scharf, dadurch unpraktisch erscheint, dass die dickflüssige, an den Wänden des Glasgefässes sich fest ansetzende Substanz leicht Zerspringen des Gefässes beim Erwärmen zur Folge haben kann und ausserdem geringe Mengen Arsen als Chlorür bei Gegenwart von Chloriden sich verflüchtigen könnten.

Die Methode besteht im Erhitzen der zerkleinerten Massen mit ca. $\frac{1}{6}$ (bei sehr dünnflüssigen Massen ca. $\frac{1}{12}$) ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte bis zur Verkohlung und Behandlung mit einem gleichen Quantum Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) in derselben Weise. Nach Verjagung der Salpetersäure wird mit Wasser ausgelaugt und die wässrige Lösung zur Untersuchung benutzt.

c) Eine an Methode a sich anschliessende Methode besteht in der Behandlung der mit Wasser oder Kali aufgeweichten Theile mit Chlorgas, Verjagung des überschüssigen Chlors, Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoff bei 70° längere Zeit (über 12 Stunden), Filtriren des entstandenen Niederschlages nach Verjagung überschüssigen Schwefelwasserstoffes, Trocknen und Erwärmen des getrockneten Niederschlages mit rauchender Salpetersäure. — Nach der hierdurch bewirkten Zerstörung bez. Lösung folgt eine Uebersättigung mit kohlenurem Natron, ein Eindampfen der Lösung zur Trockne, Glühen der Masse, Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser und genauere Prüfung der vom Unlöslichen abfiltrirten, mit Schwefelsäure übersättigten Lösung.

Nach den Versuchen von Sonnenschein ist diese sehr gute Methode nur dann nicht ausreichend, wenn es sich um Nachweis ausserordentlich geringer Mengen Arsenik handelt.

Dass übrigens das erwähnte Verfahren durch Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit rauchender Salpetersäure etc. bei allen auch nach anderen Methoden erhaltenen, auf Arsen zu prüfenden Schwefelwasserstoffniederschlägen anzuwenden ist, ist klar.

d) Eine weitere Methode besteht in der Verflüchtigung des Arsens als Arsenchlorür durch Einwirkung von Salzsäure.

Die mit Kochsalz im Ueberschuss vermischten Untersuchungsobjecte werden in einer geräumigen tubulirten, mit einem Trichterrohr versehenen

Retorte, die mit einer gut gekühlten Vorlage (oder auch einem Kühler) verbunden ist, mit Schwefelsäure vorsichtig bis zur Entwicklung aller im Chlornatrium zur Verfügung stehenden Salzsäure behandelt. Die Temperatur wird bei dieser Behandlung vorsichtig und langsam immer mehr bis schliesslich zum Kochen gesteigert.

Zur vollständigen Auffangung etwa nicht vollständig condensirten Arsenchlorürs dient ein an der Vorlage angebrachtes, in destillirtes Wasser tauchendes Absorptionsrohr. Die überdestillirte Arsenverbindung dient zum weiteren Nachweis. — Besonders wichtig bei diesem Verfahren ist, dass stets das Kochsalz vorwalte, damit keine Reduction durch möglicherweise gebildete schweflige Säure eintrete. Es wird desshalb auch Behandlung mit der ca. 4—6 fachen Menge Salzsäure angewandt, jedoch kann der Fall eintreten, dass Spuren Arsenik nicht übergehen und im Destillat desshalb nicht gefunden werden.

Wegen dieser Umstände hat Sonnenschein das Verfahren in folgender Weise verändert und sehr gut erprobt gefunden:

e) Es wird in einem auf dem Chlorzinkbade befindlichen Kolben aus Schwefelsäure und Kochsalz Salzsäure entwickelt und in die in einer tubulirten, mit gut gekühlter Vorlage (und mit dem sub d) beschriebenen, in Wasser tauchenden Absorptionsrohr) versehenen Retorte befindlichen Leichentheile, welche mit Wasser angerührt sind, geleitet, und zwar durch ein in die das Untersuchungsobject umgebende Flüssigkeit kaum eintauchendes, zwischen Retorte und Entwicklungsgefäss durch Quetschhahn abzuschliessendes Glasrohr. — Die Entwicklung des Salzsäuregases wird so lange fortgesetzt, bis die in der Retorte befindliche, sich bei der Absorption des Gases erwärmende Masse vollständig damit gesättigt ist. Nach Eintritt dieses Punktes wird unter stetiger Entwicklung von Salzsäuregas mit Erwärmen der zu diesem Behufe im Wasserbade stehenden Retorte begonnen und so lange mit der Gasentwicklung fortgefahren, als noch eine tropfbare Flüssigkeit überdestillirt; ist dies nicht mehr der Fall, so wird das Entwicklungsrohr durch den Quetschhahn geschlossen, das Entwicklungsgefäss entfernt und noch kurze Zeit die Retorte weiter erwärmt.

Nach dem Erkalten des Apparates werden die in der Vorlage und dem Absorptionsgefäss befindlichen Flüssigkeiten vereinigt und zur weiteren Untersuchung benutzt.

Der in der Retorte gebliebene Rückstand wird nun mit chlorsaurem Kali (und wenn nöthig mit neuen Mengen Salzsäure) oder mit Chlorsäure statt des chlorsauren Kalis versetzt, erhitzt und nach Zerstörung der organischen Massen (siehe Einleitung) und Verjagung des reinen Chlors mit Schwefelwasserstoff etc. behandelt (siehe c).

Der Niederschlag von Arsensulfür wird durch Chlorsäure und Salz-

säure oxydirt und nach Verjagung überschüssigen Chlors dem erwähnten Gemisch der Destillate zugesetzt.

Dieses Destillat wird, wenn eine quantitative Bestimmung erforderlich ist, durch Chlorsäure und Salzsäure oxydirt, mit Ammoniak übersättigt und dann durch Magnesialösung die Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt und in bekannter Weise bestimmt. — Zur qualitativen Bestätigung der Anwesenheit von Arsen wird der so gewogene Niederschlag (arsensaure Ammoniakmagnesia) dann weiter verwandt.

f) Eine verhältnissmässig kurze und sehr sichere Methode des Arseniknachweises ist endlich noch folgende¹⁾:

Die zerkleinerten Leichentheile werden nach der in der Einleitung beschriebenen Methode mit Chlorsäure (oder chlorsaurem Kali) und Salzsäure sorgfältig zerstört und das erhaltene Filtrat wird nach Verjagung des meisten überschüssigen Chlors mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Eine Verflüchtigung selbst ganz minimaler Spuren Arsens ist ausgeschlossen, da der Arsensäure keine flüchtige Chlorverbindung entspricht. Nachdem das Durchleiten des Schwefelwasserstoffes längere Zeit fortgesetzt wurde, bis kein merklicher Niederschlag mehr entsteht, wird es unterbrochen und die den Niederschlag enthaltende, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit erwärmt, bis der Geruch verschwunden ist, und dann von Neuem durchgeleitet. Dieses abwechselnde Durchleiten und Erhitzen geschieht so lange, bis keine Veränderung mehr dadurch hervorgeufen wird, also alles Arsen reducirt und gefällt ist.

Der erhaltene Schwefelwasserstoffniederschlag wird nach dem Absetzen filtrirt, gewaschen, mit dem Filter in einer Lösung von Schwefelkalium (besser als Schwefelammonium, weil dieses Spuren Kupfer löst) digerirt, filtrirt, aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss das Arsen wieder als Schwefelarsen gefällt, auf einem Filter gesammelt und gewaschen.

Der gut getrocknete Niederschlag wird dann mit rauchender Salpetersäure erwärmt, die abgesetzte Lösung filtrirt, mit Weinsäure, Salmiak und Ammoniak (letzteres im Ueberschuss) versetzt, und nach dem Stehenlassen an einem warmen Ort (wenn nöthig nochmals erfolgter Filtration) mit Magnesiamixtur ausgefällt.

Die so abgeschiedene arsensaure Ammoniakmagnesia wird (nach circa 12 stündigem Stehen) auf einem bei 100^o getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und mit kaustischem Ammoniak gut gewaschen, bei 100^o getrocknet und gewogen. Der Niederschlag kann dann in Schwefelsäure gelöst und in den Wasserstoffentwickler zur weiteren Prüfung gebracht werden. —

¹⁾ Diese Methode ist als allgemein gebräuchliche und für alle Fälle passende besonders hervorzuheben.

Arsen und Antimon trennt man nach Zambelli und Luzatto leicht und sicher, indem man die noch feuchten, gut gewaschenen Sulfide beider Körper mit Wasserstoffsuperoxyd mehrere Stunden auf ca. 40° erwärmt, dann die Temperatur auf nahezu 100° steigert und filtrirt. Die Arsensäure geht in's Filtrat, das Antimon bleibt als Oxyd ungelöst. (Annali di Chim. et Farm. 86, 229.)

Zur Darstellung des Arsens in Gestalt eines metallischen Spiegels bedient man sich der Eigenschaft, dass der aus Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure) bei Gegenwart von Arsenverbindungen entwickelte Arsenwasserstoff durch Glühhitze in metallisches Arsen und in Wasserstoff zerlegt wird.

Hat man daher nach einer der erwähnten Methoden das Arsen abgeschieden und wieder in Lösung (nicht salpetersäurehaltig oder schweflige Säure haltig) gebracht, so giesst man dieselbe in den sogenannten Marsh'schen Apparat.

Derselbe besteht aus einem mit bis zum Boden reichendem Trichterrohr versehenen Wasserstoffentwicklungsgefäss, dessen Gas erst einen mit Stücken trocknen Chlorcalciums oder mit Schwefelsäure benetzten Bimbleinstücken gefüllten Cylinder und eine oder mehrere mit Aetzkali gefüllte U-Röhren passiren muss, ehe es in ein an mehreren Stellen eng ausgezogenes, aus schwer schmelzbarem Kaliglas bestehendes Glasrohr gelangt, um dann durch eine Lösung von Silbernitrat zu entweichen.

Sollte die im Entwickler befindliche Flüssigkeit stark schäumen und so ein Uebersteigen in die Trockenapparate zu befürchten sein, so verhindert man dies durch Zusatz von ein Paar Tropfen Amylalkohol. Um die öfters eintretende Verlangsamung in der Entwicklung zu heben, fügt man einige Tropfen salpetersäurefreien Platinchlorids zu. Die Entwicklung wird sofort heftiger durch Niederschlagen von metallischem Platin und dadurch erzeugter galvanischer Contactwirkung.

Dass bei Beschickung dieses Apparates sowohl, wie bei den vorausgehenden Operationen stets nur absolut reine und wiederholt auf Abwesenheit von Arsen geprüfte Reagentien in Anwendung kommen dürfen, sei nochmals ausdrücklich wiederholt. Man thut gut, den Schwefelwasserstoff aus Schwefelcalcium oder Schwefelbarium (dargestellt durch Glühen von Gyps mit Kohle und Mehl, das entstandene Schwefelbarium wird mit dem 4. Theil Gyps zu Würfeln geformt) zu entwickeln, da wie Otto nachgewiesen hat, mit dem aus Schwefeleisen entwickelten Schwefelwasserstoff häufig Spuren Arsen übergehen. Jacobsen reinigt Schwefelwasserstoff durch Ueberleiten über 2—3 g Jod in einem 5—6 cm langen Rohre¹⁾.

Da auch Salzsäure oft leicht zu übersehende Spuren Arsen enthält

¹⁾ Ber. Ges. 20, 1999.

so thut man gut, auch diese, wenn sie nicht concentrirt, vorher auf dem Wasserbade zu concentriren und erst dann zu prüfen.

Ist die Säure schon concentrirt, so destillirt man in eine gekühlte Vorlage ab. Da das Arsenbichlorid mit concentrirten Salzsäuredämpfen flüchtig ist, findet sich in diesem Falle das Arsen im Destillat. Nach Beckurts erhält man eine absolut arsenfreie Salzsäure, wenn man nach Zusatz von Eisenchlorür zur arsenhaltigen Säure fractionirt destillirt. Die in der destillirten Säure vorhandenen Spuren Eisen sind für gerichtlich-chemische Untersuchungen ohne Bedeutung. Aus der rohen Salzsäure stellt man absolut arsenfreie nach Otto dar, indem man dieselbe, nach ev. Verdünnung auf 1,12 spec. Gewicht, mit aus gewöhnlichen Materialien entwickeltem Schwefelwasserstoff so lange behandelt, bis sie darnach riecht, dann bei 30—40° in geschlossenem Gefässe 24 Stunden stehen lässt, um nochmals mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, bis sie dauernd nach Schwefelwasserstoff riecht. Nach Absetzenlassen und Filtriren destillirt man bis auf $\frac{1}{10}$ ab; Arsen fällt nämlich in Gegenwart anderer durch Schwefelwasserstoff fällbarer Körper, wie solche in roher Salzsäure sich stets finden, vollständig durch Schwefelwasserstoff aus.

Um alle Reagentien zusammen auf Reinheit von Arsen zu prüfen, zerstört man am besten nach dem angegebenen Gange ca. 500 g Fleisch, Kartoffeln oder dergl., behandelt die so gewonnene Lösung nach der vorgeschriebenen Weise¹⁾ und prüft schliesslich im Marsh'schen Apparat, den man ca. 8 Stunden, mit der Lösung beschickt, gehen lässt.

Tritt nach dieser Zeit kein Spiegel ein, so sind die Reagentien genügend rein.

In jedem Falle überzeuge man sich, bevor man die qu. Lösung in den Gasentwickler bringt, durch ca. einstündiges Gehenlassen des Apparates nochmals von der Reinheit der Reagentien. Ist, nachdem die Entwicklung längere Zeit gedauert und das schwer schmelzbare Glasrohr währenddessen vor einer ausgezogenen Stelle durch eine untergestellte Flamme im Glühen erhalten wurde, nicht die Spur eines metallischen Anfluges hinter der glühenden Stelle wahrzunehmen, so giesse man erst dann in den Entwickler die zu prüfende Lösung.

Entsteht jetzt ein Anflug von Arsen, und hat man die Lösung vorher in der sub f angegebenen Weise mit Ammoniak, Weinsäure und Magnesia-lösung behandelt, so ist bei Auftreten des Spiegels im Marsh'schen Apparat kein Zweifel, dass dasselbe von Arsen herrühre; es sollen aber dennoch hier ausdrücklich die Unterschiede zwischen einem durch Arsen und einem durch Antimon entstandenen Spiegel hervorgehoben werden.

Uebrigens sei hinzugefügt, dass das Arsen sich (wenn irgend erheb-

¹⁾ Unter Anwendung recht reichlicher Mengen der betreffenden Reagentien.

lich) gleich zu Anfang im Marsh'schen Apparat entwickelt und mit den ersten Theilen des Wasserstoffes übergeht.

Antimonspiegel:

Glänzend schwarz, schwerer flüchtig, sublimirt in Kugeln.

Mit Salpetersäure weisse Antimon-säure, mit Silbernitrat unverändert.

Die Lösung in Königswasser giebt mit Ammoniak und Schwefelammonium eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten orangefarbiges Schwefelantimon hinterlässt. Schwefelantimon ist löslich in Salzsäure.

Schwer löslich in Chlor und unter-chlorigsauerm Natron.

Joddämpfe färben den Spiegel carminroth; diese Jodverbindung ist nicht flüchtig, wird beim Erwärmen heller.

Jodhaltende Jodwasserstoffsäure bleibt anfangs ohne Wirkung und färbt später carminroth.

Arsenspiegel:

Schwarzbraun, leicht flüchtig, sublimirt in rhomboëdrischen Krystallen.

Mit Salpetersäure löslich, nach dem Verdunsten der Lösung erzeugt Silbernitrat einen braunrothen Niederschlag.

Die salpetersaure Lösung giebt mit Ammoniak und Schwefelammonium eine Flüssigkeit, die gelbes Schwefelarsen beim Verdunsten hinterlässt. Schwefelarsen ist unlöslich in Salzsäure.

Leicht löslich in Chlor und unter-chlorigsauerm Natron.

Joddämpfe färben den Spiegel gelb; diese Jodverbindung ist flüchtig.

Jodhaltige Jodwasserstoffsäure löst auf und hinterlässt einen gelben Rückstand nach dem Verdunsten.

Eine elektrolytische Entwicklung von Arsenwasserstoff, bei welcher der Arsenwasserstoff durch Wasserstoff verdünnt und je nach Belieben in Silber oder ein glühendes Glasrohr geleitet werden kann, giebt C. H. Wolff an¹⁾.

In neuerer Zeit hat Flückiger darauf hingewiesen²⁾, dass die Gutzeit'sche Reaction, nach welcher Arsenwasserstoff gegen mit Silbernitratlösung getränktes Papier (1 : 1) geleitet einen gelben Fleck ($\text{Ag}_3 \text{As Ag NO}_3$) erzeugt, schärfer sei als die Marsh'sche Probe; der gelbe Fleck wird durch Einwirkung von Wasser schwarz (Ag), während ähnliche Flecke, durch Schwefelwasserstoff entstanden, zunächst unverändert bleiben. Nur Phosphorwasserstoff giebt ähnliche Flecke und es müssen deshalb vorher die Phosphorwasserstoff entwickelnden Verbindungen durch Chlor oder Brom zerstört werden.

Ist Arsenik nach diesen Methoden mit Sicherheit constatirt, so wird noch oft die Frage gestellt, ob das gefundene Arsen nicht von aussen her in die Leiche gedrungen sein kann. Ein Eindringen aus arsenhaltiger Erde ist nach den Angaben von Orfila und Sonnenschein nicht anzunehmen;

¹⁾ Z. anal. Chem. 27, 125.

²⁾ Z. anal. Chem. 30, 113.

dennoch ist es aber gut, Kirchhofserde, die Kleider, Schmuckgegenstände der Leiche (Kränze) zu prüfen, weil besonders letztere arsenhaltige Farben häufig haben, und andererseits, weil im Falle, dass in der Umgebung der Leiche kein Arsen gefunden, das Auffinden desselben in der Leiche desto gravirender ist.

Garnier und Schlagdenhauffen weisen nach, dass das natürliche arsen-saure Eisen der Erde unlöslich in kaltem Wasser sei, und dass lösliche Arsenverbindungen in die Erde gebracht bei Ueberschuss von Wasser in 7 Monaten völlig unlöslich wurden und dass die löslichen Arsenverbindungen sich bereits im Umkreis von 60 cm von der Einbringungsstelle in unlösliche Verbindungen verwandelt hatten. Eine Verschleppung durch Tageswasser ist also unmöglich¹⁾.

Die Lebensweise vor der Vergiftung und besonders, ob in der Zeit vor der Vergiftung arsenhaltige Medicamente genossen sind, ist ebenfalls genau zu erforschen.

Es ist anzunehmen, da sich Arsen spurenweise wiederholt in Leber, Milz etc. nicht mit Arsen vergifteter Personen findet, dass dasselbe, analog dem Kupfer und Strychnin (siehe diese) sich in den Resorptionsorganen ansammle bez. längere Zeit in diesen Organen verbleibe. — Neuere Versuche haben ergeben, dass sich in Leber, selbst bei acuter Vergiftung, stets nur Spuren von Arsen finden.

Der Befund und der Nachweis bei den anderen Arsenpräparaten ist derselbe wie bei arseniger Säure und wird nur durch die Auffindung eines ev. vorkommenden zweiten Körpers (Chlor, Kupfer oder Schwefel) erweitert.

Ueber Nachweis von Arsen und Zinn in Farben, Geweben, Gespinnsten nach der Verordnung vom 10. April 1887 siehe: Pharmaceut. Jahresberichte 23, 545.

7. Antimon.

Vergiftungen mit Antimon kommen hauptsächlich durch Brechweinstein vor.

Sectionsbefund: Die berührten Theile sind entzündet und angeätzt.

Nachweis: Die Körpertheile und dergl. werden durch Chlorsäure und Salzsäure bei niedriger Temperatur wie angegeben zerstört. Man thut gut, im mit einer Vorlage versehenen Kolben zu arbeiten, um etwa sich verflüchtigendes Antimonchlorür nicht zu verlieren.

Die Lösung wird, wie bei Arsen angegeben, mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag in Schwefelammonium gelöst (Unterschied von Wismuth, dessen Sulfid sich nicht in Schwefelammonium löst), mit Salzsäure aus dieser Lösung gefällt und in möglichst wenig Salzsäure

¹⁾ Pharmaceut. Jahresbericht. Beckurts, 22, 587.

gelöst. In dieser Lösung wird durch Zusatz von viel Wasser Antimonoxychlorid gefällt (Algarothpulver).

Man kann auch die Antimonlösung in einen Wasserstoffapparat (siehe Arsen) bringen: es entsteht dann ein Spiegel von den bei Arsen beschriebenen Eigenschaften.

In Antimonlösungen, welche mit genügenden Mengen Weinsäure und Salmiak versetzt sind, bringt Magnesialösung nach Uebersättigen mit Ammoniak keinen Niederschlag hervor.

Die Antimonsalze (Chlorür, Sulfid, Oxyd) rufen dieselben Erscheinungen hervor und werden in derselben Weise nachgewiesen.

8. Zinn.

Vergiftungen mit Zinnsalzen sind äusserst selten.

Nachweis. Die Vergiftung mit Zinn wird nachgewiesen dadurch, dass man, wie angegeben wurde, mit Chlorsäure zerstört, mit Schwefelwasserstoff behandelt, den entstandenen Niederschlag in gelbem Schwefelammonium löst und mit Salzsäure aus dieser Lösung wieder ausfällt. Das so erhaltene Schwefelzinn wird gelöst und näher untersucht.

Quecksilberchlorid scheidet bei Gegenwart von Zinnoxidulsalzen, je nach der Menge der letzteren, weisses Chlorür oder metallisches Quecksilber beim Erwärmen aus.

Zinnverbindungen geben mit Cyankalium und Soda auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt ein Korn von metallischem Zinn.

Die durch Schmelzen mit Cyankalium reducirten, in Salzsäure gelösten Zinnverbindungen geben mit Goldchlorid einen purpurfarbenen Niederschlag, verdünnt eine Färbung. Zinn in Farben siehe: Pharmaceut. Jahresberichte 23, 545.

9. Zink.

Vergiftungen mit Zink sind selten.

Nachweis: Durch Chlorsäure und Salzsäure (S. 729) werden die betreffenden Objecte zerstört, mit Schwefelwasserstoff wie angegeben ausgefällt, und in der vom Schwefelwasserstoffniederschlag aus saurer Lösung abfiltrirten Flüssigkeit das Zink als Schwefelzink nach Uebersättigen mit Ammoniak durch Schwefelammonium gefällt, dieses in Säure gelöst und geprüft.

Zinkverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle erhitzt, einen heiss gelben, kalt weissen Niederschlag, der mit Kobaltlösung befeuchtet sich beim Glühen grün färbt (Riemann'sches Grün).

Mit Kali werden Zinksalze weiss, gallertartig gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte und wird aus dieser Lösung nur durch anhaltendes Kochen, aber nicht durch Chlorammonium gefällt (Unterschied von Thonerde); erhitzt färbt sich der Niederschlag gelb, beim Erkalten wird er wieder weiss.

Schwefelwasserstoff giebt einen in stärkeren Mineralsäuren löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von weissem Schwefelzink.

Das Zink fällt auch aus ganz schwach schwefelsauren, stark verdünnten Lösungen quantitativ aus und ist diese Art der Bestimmung sehr zu empfehlen.

10. Eisen.

Vergiftungen mit Eisensalzen sind äusserst selten.

Nachweis: Soll es nachgewiesen werden, so werden die organischen Körper durch Chlorsäure und Salzsäure, oder Verpuffen mit Salpeter zerstört und das Eisen nach Fällung der in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle im Filtrat durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt. Nach Lösung des Schwefeleisens wird dasselbe auf irgend eine bekannte Methode (Titriren, Fällern mit Ammoniak oder dergl.) quantitativ bestimmt, da nur abnorm grosse Mengen als giftig bezeichnet werden können.

Von den charakteristischen Reactionen sei hier nur auf die Fällung als Berliner Blau, die Rothfärbung der Oxydsalze mit Rhodankalium, die Schwärzlich-Grünfärbung mit Schwefelammon und die Färbung der Boraxperle (äussere Flamme beim Erhitzen roth, kalt gelb, innere Flamme grün) hingewiesen.

11. Chrom.

Von chromsauren Salzen ist nur Kaliumchromat bez. -bichromat zu berücksichtigen.

Befund. Bei Vergiftungen damit sind die Schleimhäute angeätzt.

Nachweis. Die Objecte werden nach dem gewöhnlichen Gange zerstört. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung wird das Filtrat eingedampft, mit Salpeter geschmolzen, mit Wasser extrahirt und auf Chrom geprüft.

Man kann auch die Objecte direct trocknen und mit Salpeter verpuffen. Die Chromate geben mit Silbernitrat einen rothbraunen Niederschlag, mit Bleiacetat einen gelben, mit Ammoniak erhitzt roth werdenden Niederschlag.

Mit Wasserstoffsuperoxyd und Aether geschüttelt, geben die Chromate der Alkalien eine intensiv blaue Färbung (Ueberchromsäure).

Die Phosphorsalzperle wird durch Chrom grün gefärbt.

12. Barium und Calcium.

Vergiftungen mit diesen alkalischen Erden kommen kaum oder doch nur höchst selten vor.

Man weist sie dadurch nach, dass man das Object trocknet, einäschert, mit concentrirter Lösung von kohlen saurem Natron kocht, filtrirt, im

Filtrat auf die unlösliche Salze bildenden Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure) prüft, den gewaschenen Rückstand mit Salzsäure (verdünnt) aufnimmt und in dieser Lösung Barium oder Calcium nachweist.

Die Barytsalze zeichnen sich durch ihr in Säuren unlösliches Sulfat, fällbar durch Gypswasser (Unterschied von Kalk), durch den in verdünnten Säuren fast unlöslichen Niederschlag von Kieselfluorbarium (auf Zusatz von Kieselfluorwasserstoff), die Grünfärbung der Flamme und das Auftreten der charakteristischen Spectrallinien aus.

Die Kalksalze geben mit Oxalsäure einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. (Krystallform siehe bei Oxalsäure.)

Das Chlorcalcium ist löslich in absolutem Alkohol (Unterschied von Barium) und giebt der Flamme eine mattrothe Färbung; es liefert die charakteristischen Spectrallinien.

Durch Citrate wird die Fällung der Kalksalze durch Kohlensäure, Phosphorsäure, Oxalsäure verhindert.

Am meisten Barium findet sich bei Vergiftungen in den Knochen, weniger in Leber, Niere, Hirn, am wenigsten (Spuren) in Lungen, Herz, Muskeln¹⁾.

VI. Alkaloïde.

Unter dem Theile Alkaloïde sollen dem Umfange des Werkes entsprechend nur diejenigen, welche häufiger vorkommen und zu berücksichtigen sind, Erwähnung finden. Der allgemeine Gang findet sich am Schlusse mit dem allgemeinen Untersuchungsgang für Metalle zusammen.

I. Morphium.

Bei den häufigen, theils mit reinem Morphium, theils mit Opium u. dgl. vorkommenden Vergiftungen, die grösstentheils durch Verwechslung vorräthig gehaltener Pulver vorkommen, sind in einzelnen Fällen Congestionen nach Lungen und Gehirn bemerkbar.

Nachweis. Die zu untersuchenden Objecte werden nach der in der Einleitung beschriebenen Weise abwechselnd mit Alkohol und Wasser behandelt. Die schliesslich in Wasser und Alkohol gleich löslichen Extracte werden mit Ammoniak im geringen Ueberschuss versetzt und an einem mässig warmen Ort so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist. Der hierbei ausgeschiedene, gesammelte und mit kaltem Wasser auf dem Filter gewaschene Niederschlag wird in heissem Alkohol gelöst, filtrirt, die Lösung verdunstet und der Rückstand eingehend geprüft.

¹⁾ Ber. Ges. 21, 373.

Andererseits kann man das Object, nach Entfernung der übrigen Alkaloide, mit Ammoniak stark übersättigen, unverzüglich mit Amylalkohol heiss ausschütteln, filtriren, das Filtrat verdampfen und den Rückstand, nach nochmaligem Eindampfen mit Salzsäure, prüfen.

Die Morphiumsalze sind in Wasser, verdünntem Alkohol, fixen Alkalien und Kalkwasser löslich, unlöslich in Aether, Amylalkohol und Chloroform.

Das Morphin (frei) ist löslich in Amylalkohol und Alkohol (kochend), dagegen schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Ammoniak.

Neutrale Eisenchloridlösung giebt mit Morphinsalzen eine intensive Grünfärbung.

Jodsäure wird in Gegenwart freier Säure zu Jod reducirt, das durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff an der Rosafärbung, welche es dem Schwefelkohlenstoff ertheilt, erkannt wird.

Werden Morphiumsalze in concentrirter Schwefelsäure gelöst und in diese Lösung ein Krystall von Salpeter geworfen, so umgiebt sich letzterer durch Einwirkung der nascirenden Salpetersäure mit einer braunen Zone (Sonnenschein und Husemann).

Platinchlorid giebt einen gelben, käsigen Niederschlag, Phosphormolybdänsäure einen flockigen, gelben, Quecksilberchlorid einen weissen krystalinischen Niederschlag.

Mikrochemisch ist Morphin an den charakteristischen Nadeln des salzsauren Salzes zu erkennen.

Es sei bemerkt, dass zur Erhaltung sicherer und entscheidender Reactionen die zu prüfende morphiuhaltige Lösung möglichst rein erhalten werden muss.

Morphium hält sich längere Zeit, ca. 4 Monate, in begrabenen Körpertheilen und ist deshalb bei nicht sehr alten Leichen zu berücksichtigen.

2. Opium.

Für den Nachweis des Opiums ist neben dem Nachweis des eben besprochenen Morphiums noch der des zweiten charakteristischen Bestandtheiles, der Meconsäure, von Wichtigkeit, oft ebenso noch der des Narcotins. Letzteres wird durch Ausschütteln der aus den zu prüfenden Objecten wie oben erhaltenen Alkoholauszüge mit Aether in alkalischer Lösung und Verdunsten des Aetherextractes gesondert, und wenn nöthig durch nochmaliges Behandeln der sauer gemachten Lösung des Aetherverdunstungsrückstandes mit Aether, Abgiessen des Aethers, Alkalischemachen der Lösung und Extrahiren mit Aether, aus dem Verdunstungsrückstand des letzteren reiner gewonnen.

Das Narcotin krystallisirt in Rhomboëdern (spitz) oder büschelförmig gruppirten Nadeln.

Phosphormolybdänsäure fällt Narcotin bräunlichgelb, flockig.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure in Carmoisinroth übergeht.

Meconsäure wird dadurch nachgewiesen, dass der beim Verdunsten der aus saurer Lösung erhaltenen alkoholischen Auszüge bleibende Rückstand, wie angegeben, mit saurem Wasser gekocht und die erhaltene Lösung nach dem Erkalten und Filtriren mit Bleiessig so lange versetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Der so erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und in der von Schwefelblei abfiltrirten Lösung die Meconsäure nach dem vorsichtigen Verdunsten derselben nachgewiesen.

Das Filtrat von dem durch Bleiessig gefällten Niederschlag dient, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Verjagen des Schwefelwasserstoffs, zum Nachweis des Morphins, welches auf Zusatz von Ammoniak (wie oben gezeigt) ausgeschieden wird, während im Filtrat von dem durch Ammoniak gefällten Niederschlag Narcotin nachzuweisen ist.

Die Meconsäure krystallisirt in Säulen oder Schuppen.

Eisenchlorid giebt eine blutrothe, durch Zusatz von Goldchlorid nicht veränderliche Färbung. (Unterschied von Rhodansalzen!)

Silbernitrat fällt einen weisslich gelben Niederschlag.

Die anderen vielen Pflanzenbasen des Opiums aufzuführen, wäre, da sie für forensischen Nachweis ohne Bedeutung sind, unnütz.

Es ist auch vorgeschlagen, bei Prüfungen auf Opium die weinsauren Extracte mit Gyps anzurühren, nach dem Erstarren zu zerreiben, zunächst im Soxhletapparat mit Aether das Narcotin, dann, nach dem Alkalischemachen mit Natriumcarbonat, mit Aether Morphin, Narcotinreste und Codein zu extrahiren und schliesslich den Rest des Morphins mit Amylalkohol zu erschöpfen. Narcotin und Codein werden durch Chloroform aus saurer Lösung getrennt, wobei ersteres in Lösung geht. Codein wird durch Aether alkalisch ausgeschüttelt¹⁾.

3. Strychnin.

Vergiftungen mit diesem in verschiedenen Strychnosarten vorkommenden, äusserst stark wirkenden Gifte kommen häufig vor, da das Gift als Fuchsigift vielfach zugänglich ist. Es kommt auch in sogenannten Abdominalpulvern für Pferde vor, die leichtfertiger Weise vielfach im Handverkauf abgegeben werden!

Befund. Die Symptome der Vergiftung selbst sind so charakteristisch und scharf ausgeprägt, dass sie stets eine Andeutung von stattgehabter Strychninvergiftung geben. Es entsteht Athemnoth, Zuckungen und starr-

¹⁾ Z. anal. Chem. 29, 118.

krampfartige Erscheinungen; der Körper krümmt sich rückwärts, so dass Füße und Kopf, der hintenüber geworfen ist, sich zu berühren streben. Die Augen treten hervor, der Leib ist hart und gespannt. Die Todtenstarre hält lange vor.

Das Strychnin wird nicht im Organismus zersetzt, sondern unverändert in dem Harn bald nach Aufnahme ausgeschieden. Die Leber behält wahrscheinlich einen Theil des Giftes zurück, analog wie bei anderen Giften. (Dragendorff-Rautenfeld.) — Verfasser hat wiederholentlich bei acuten Strychninvergiftungen, obwohl sehr viel Strychnin noch im Magen gefunden wurde, in Leber, Milz und Niere nicht die Spur des Giftes nachweisen können.

Nachweis. Der aus den Objecten durch Extraction und Behandlung des Extractes mit Alkohol und Wasser, wie in der Einleitung beschrieben, erhaltene, schwach saure Auszug wird mit Kalilauge übersättigt und mit Chloroform oder Aether geschüttelt. Der beim Verdunsten des Chloroforms (bez. Aethers) bleibende Rückstand wird durch Schütteln mit Aether nach dem Ansäuern gereinigt, dann aus ihm durch Schütteln in alkalischer Lösung mit Aether das ev. vorhandene Strychnin extrahirt und genauer geprüft.

Chandon mischt die zerhackten Objecte mit entwässertem Gyps, extrahirt nach dem Trocknen und Pulvern mit 90 proc. Alkohol in siedender weinsaurer Lösung, nimmt nach dem Verdunsten des filtrirten Alkohols mit Wasser auf und mischt nach Einengen auf 25 ccm nochmals mit Gyps. Die erstarrte und gepulverte Masse extrahirt er mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparate, dampft das Extract auf 100 ccm ein, versetzt mit gleichem Volumen einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung und lässt stehen: Ausscheidung von oxalsaurem Strychnin in Nadeln.

Als für das Strychnin hauptsächlich charakteristisch gilt die Eigenschaft, dass es in concentrirter Schwefelsäure farblos sich lösend auf Zusatz von oxydirenden Körpern¹⁾ erst blau, dann purpurfarben, violett, roth und schliesslich gelb (oder grünlich) wird. Die erwähnte Probe stellt man nach Sonnenschein am besten so an, dass man die mit Schwefelsäure zerriebene, zu prüfende Substanz auf einem weissen Schälchen mit einem Rührstabe, der in eine Lösung von gepulvertem Bichromat in Schwefelsäure getaucht ist, umrührt; man erkennt so die geringsten Spuren deutlich an der eintretenden Blaufärbung.

Morphium, welches die Schärfe der Reaction beeinträchtigen könnte, wird dadurch abgetrennt, dass man die alkalische Lösung mit Aether schüttelt. Morphin bleibt ungelöst, Strychnin geht in Lösung.

¹⁾ Als solche können dienen: Chromsäure, Mangansuperoxyd, Mennige, übermangensaure Kali, jodsaures Kali und am besten Kaliumbichromat.

Was die Reactionen, welche einige andere Körper, wie Anilin, Curarin, Papaverin, Solanin, Narceïn, Veratrin etc. geben und welche der angeführten ähnlich sind, anbetriift, so ist zu bemerken, dass diese Körper sämmtlich (mit Ausnahme von Anilin) schon auf Zusatz der Schwefelsäure gefärbt werden und sich hierdurch wesentlich von Strychnin unterscheiden; Anilin aber giebt mit Schwefelsäure eine weisse und unlösliche Verbindung, die auf Zusatz von Kaliumbichromat erst gelblich, dann bläulich wird, später eine schön violette Färbung annimmt und schliesslich dunkel, fast schwarz wird; es ist demnach hinlänglich von Strychnin verschieden.

Das in letzter Zeit wiederholt hervorgehobene Auftreten von Leichenalkaloïden (Ptomaine) kann bei einiger Aufmerksamkeit keine Veranlassung zu Verwechslungen geben. Einmal haben die Ptomaine durchaus keinen bitteren Geschmack, zweitens ist die Kaliumbichromatreaction niemals so rein blau wie beim Strychnin und drittens und hauptsächlich wirken sie, subcutan eingespritzt, nicht wie Strychnin. Stellt man also Geschmacksproben an und injicirt die qu. Lösung in kleinen Mengen subcutan, so ist Verwechslung und Irrung ausgeschlossen. Schon ca. $\frac{1}{50}$ mg Strychnin ruft bei Fröschen (diese sind am empfindlichsten), subcutan in den Schenkel gespritzt, nach ca. 5—10 Minuten Opisthotonus und Tod sicher hervor.

Strychninsalze schmecken intensiv bitter, sind in Wasser löslich (Strychnin als Base sehr schwer) und geben mit Goldchlorid einen amorphen, später krystallinisch werdenden, gelben, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gleichen, sich ebenso verhaltenden Niederschlag, mit Gerbstofflösung einen flockigen, weissen Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure einen hellgelben, voluminösen Niederschlag.

4. Coniin.

Diese aus dem Schierling (*Conium maculatum*) stammende Base wird oft dadurch erkannt, dass man, abgesehen von dem zu liefernden chemischen Nachweis, in den zu untersuchenden Objecten organisirte Theile pflanzlichen Ursprungs findet, die man botanisch identificiren kann.

Die Blätter des Schierlings sind dreifach gefiedert, auf dicken, runden, gekielten, an der Basis mit randhäutiger Scheide versehenen Stielen sitzend. Die kleineren Blättchen sind eirund und gesägt, die Spitze läuft stachel förmig aus. Alle Theile der Pflanze sind kahl und mattgrün und riechen, besonders beim Uebergiessen mit Kalilauge, intensiv widerlich.

Nachweis. Das als Hauptbestandtheil giftig wirkende Coniin wird aus den zu untersuchenden Objecten, nach Extraction mit Alkohol (siehe oben Einleitung) etc., mit Kalilauge und Aether ausgeschüttelt und bleibt nach dem Verdunsten des letzteren zurück.

Es hat den eigenthümlichen, besonders bei Gegenwart von überschüssigem Kali auftretenden, stechenden, widerwärtigen Geruch, ist ein wasserhelles Oel, löslich in Aether, Alkohol und ätherischen und fetten Oelen, bei 212° (oder nach anderen Angaben bei 168°) ohne wesentliche Zersetzung siedend und flüchtig und bildet mit Säuren in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, nicht krystallinische Salze.

Platinchlorid giebt ein tiefrothes, krystallinisches, auf 100° erhitzt Coniin ausscheidendes Doppelsalz.

Gerbstofflösung giebt eine weisse Trübung.

Goldchlorid einen hellgelben Niederschlag.

5. Atropin.

Dieses schon seit den ältesten Zeiten bekannte Gift erzeugt als auffallendstes Symptom Pupillenerweiterung.

Nachweis. Man behandelt die Objecte in der schon wiederholt angegebenen Weise (siehe Einleitung) mit Alkohol und Wasser bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur.

Der zuletzt erhaltene Rückstand wird mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten Atropin, das durch nochmalige Behandlung durch Schütteln mit Aether in saurer und alkalischer Lösung, wie angegeben, gereinigt wird; die so erhaltene reine Lösung giebt:

mit Platinchlorid einen gelben, sich ballenden Niederschlag,

mit Tanninlösung eine schmutzig weisse Fällung,

mit Goldchlorid einen gelben, krystallinisch werdenden Niederschlag,

mit Jodlösung einen weissen Niederschlag

und zeichnet sich vor allem durch die pupillenerweiternde Wirkung aus. — Mikroskopisch erkennt man die geringsten Mengen an den in Büscheln gruppirten zarten Nadeln.

Der Nachweis der dieselben Eigenschaften und Wirkungen (nur schwächer) zeigenden verwandten Alkaloide, Solanin und Daturin, ist genau derselbe wie bei Atropin und braucht deshalb nicht besonders erwähnt zu werden.

Bei allen ist auf den eventuellen Nachweis botanischer Elemente grösstes Gewicht zu legen.

6. Colchicin.

Vergiftungen mit der aus der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) stammenden Pflanzenbase sind häufiger.

Befund. Es sind bei solchen Vergiftungen die Schleimhäute, die Milz, Rückenmark, Gehirn stark geröthet. Das Muskelfleisch ist rosen-

roth, meist wird die Verwesung verlangsamt. Am meisten findet sich nach Laborde und Houdé im Magen, Darm, Harn, weniger in Leber und Pankreas, nichts im Blut¹⁾).

Nachweis. Das mit Alkohol gewonnene, saure Extract des Untersuchungsobjectes wird durch Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten das meiste Colchicin zurücklässt.

Man kann auch mit Magnesia usta alkalisch machen und mit Chloroform ausschütteln.

Als charakteristische Reaction ist anzusehen, dass die anfangs violett-blaue, später rothbraun gefärbte salpetersaure Lösung (es muss concentrirte Säure angewendet werden) des Alkaloïdes auf Zusatz von Kali intensiv orange-gelb gefärbt wird. Concentrirte Schwefelsäure bringt in der salpetersauren Lösung an den Contactstellen vorübergehend Violett-färbung hervor.

Phosphormolybdänsäure fällt einen flockigen, orange-gelben Niederschlag,
Tannin einen flockigen, voluminösen Niederschlag,
Jodlösung einen kermesfarbenen,
Goldchlorid einen gelben Niederschlag.

7. Digitalin.

Digitalin, der wichtigste Bestandtheil von *Digitalis purpurea*, wirkt pupillenerweiternd, entzündet die Magenschleimhäute.

Nachweis. Eine wirklich charakteristische scharfe Reaction für Digitalin ist nicht bekannt; mit Schwefelsäure gelöst und mit einem in Bromwasser getauchten Rührstab umgerührt, giebt es eine violett-rothe Färbung. Um es rein zu isoliren, fällt man den wässerigen Auszug des Objectes mit Bleiessig; nachdem man aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Natriumcarbonat, den Kalk durch Oxalsäure und die Magnesia durch Phosphorsäure gefällt hat, schlägt man das Digitalin durch Tannin nieder und macht aus dem so erhaltenen feuchten Tanninniederschlag das Gift durch Bleioxyd und Extraction mit Alkohol frei. Die erhaltene Lösung ist dann genauer chemisch und physiologisch zu prüfen.

Das Digitalin hat einen sehr bitteren Geschmack und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Gallenlösung anfangs eine schön rothe Zone, später eine rothe Lösung; es ist in Säuren löslich und reducirt alkalische Kupferlösung. In Aether geht es aus saurer Lösung über!

Am sichersten wird es, wenn dies möglich, durch den Nachweis pflanzlicher Formelemente erkannt.

¹⁾ Pharmaceut. Jahresbericht 22, 651.

8. Picrotoxin.

Das in den Kokkelskörnern sich findende Picrotoxin kommt selten bei Vergiftungen in verbrecherischer Absicht in Anwendung. Es hat einen scharf bitteren Geschmack, krystallisirt in glänzenden, vierseitigen Säulen, löst sich leicht in heissem Alkohol und schwerer in kaltem Alkohol oder in heissem Wasser, noch schwerer in kaltem Wasser; es wird durch Jodlösung nicht gefällt und reducirt Fehling'sche Kupferlösung.

Kenntlich ist es, nachdem es aus dem Object durch Extraction mit Alkohol und Behandeln des Extractionsrückstandes mit Aether in saurer Lösung gewonnen ist, durch seinen bitteren Geschmack, die Reduction der Kupferlösung und die mikroskopischen Krystalle.

Botanischer Nachweis einzelner Fragmente ist am sichersten.

An diese Behandlung der organischen Basen wollen wir noch zum Schluss kurz einige Bemerkungen über Kohlenoxydvergiftung und Chloroform schliessen.

9. Kohlenoxydgas¹⁾.

Unglücksfälle und Selbstmorde kommen durch Kohlenoxydgas häufig vor. Die Leichenstarre ist bei diesen Vergiftungen stark, die Organe sind blutreicher als gewöhnlich und das Blut ist hellroth.

Der Nachweis für Kohlenoxyd wird ausser durch den Sectionsbefund durch die chemische und spectroskopische Probe geliefert.

Saugt man durch das Object mittelst eines Aspirators Luft, die man, nach dem Durchstreichen der Objecte, in Waschflaschen mit Schwefelsäure und Eisenacetat wäscht, so ruft dieselbe, schliesslich in eine Palladiumchlorürlösung geleitet, eine Abscheidung metallischen Palladiums hervor.

Im Blut wird Kohlenoxyd durch Spectralprobe nachgewiesen. Die von gewöhnlichem, normalem Blute nicht wesentlich verschiedenen zwei Spectralbänder (Absorptionsbänder) im Gelbgrün des Spectrums werden nämlich durch Zusatz und Schütteln des Kohlenoxydblutes mit Schwefelammonium nicht verändert, während sie bei normalem Blute zu dem dem reducirten Hämoglobin entsprechenden Bande verschmolzen werden.

Nach Hoppe-Seyler ist Kohlenoxydblut auch insofern verändert, als es mit einem gleichen Volum Natronlauge auf einer weissen Porzellanschale versetzt schön zinnoberroth gefärbt wird, während gewöhnliches Blut unter gleichen Verhältnissen missfarbig, schmutzigbraungrün wird. Kohlenoxyd ist im Blute von mir noch 8 Wochen nach dem Tode nachgewiesen, da sich das Blut durch Kohlenoxyd gut conservirt hatte, und sowohl die chemischen wie die spectralanalytischen Reactionen auf das Bestimmteste eintreten liess. — Neuere Reactionen über Kohlenoxydblut siehe²⁾

¹⁾ Vergl. über Kohlenoxyd „Luft“ in Bd. I.

²⁾ Pharmaceut. Jahresbericht 23, 555.

10. Chloroform.

Vergiftungen mit Chloroform werden am besten durch Destillation der Objecte und Prüfung des Destillates dadurch nachgewiesen, dass man einen Theil desselben mit alkoholischer Kalilauge und Anilin erwärmt und das Chloroform am charakteristischen Geruch des dabei entstehenden Isositrils erkennt. Diese Reaction ist äusserst scharf und zutreffend.

Ist das Chloroform resorbirt, so destillirt man am besten auf dem Wasserbade durch ein Rohr, das wie beim Marsh'schen Apparat an mehreren eng ausgezogenen Stellen im Glühen erhalten wird; hinter der glühenden Stelle befindet sich ein Streifen in Jodkaliumkleister getränkten Papiere: Ist Chloroform vorhanden, so wird es durch die Glühhitze in seine elementaren Bestandtheile zerlegt; das Chlor entwickelt aus dem Jodkalium Jod und dieses färbt das Papierstreifen blau, während flüchtige Chlorkohlenstoffverbindungen sich als weisse Nadeln an den kalten Stellen des Rohres ansetzen.

Als besonders scharf ist nach Schwarz hier die Farbenreaction mit Resorcinalkali hervorzuheben. Erhitzt man Resorcinlösung bei Gegenwart von Natronlauge mit chloroform- oder chloralhaltigen Lösungen zum Sieden, so entsteht selbst bei Spuren ein rother Farbstoff, der, durch Säuren verschwindet, durch Alkalien wiederkehrt.

Nachdem wir so die Reactionen und den Nachweis der einzelnen häufiger vorkommenden organischen und unorganischen Gifte beschrieben, wollen wir zum Schluss noch auf die Wege eingehen, mittelst welcher man im Stande ist, die verschiedenen Gifte neben einander nachzuweisen, ohne durch den Nachweis des einen die Möglichkeit des Nachweises eines anderen zu schädigen.

I. Nachweis mineralischer Gifte.

Allgemeiner Gang.

Nachdem die organischen Massen, wie in der Einleitung angegeben, zerstört sind, wird in der bei Arsen (sub 6) angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Der resultirende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und das Filtrat einstweilen (mit a bezeichnet) bei Seite gestellt.

Der Niederschlag wird noch feucht mit gelbem Schwefelammonium (oder besser Schwefelkalium, weil dieses kein Kupfer löst) digerirt und filtrirt. Aus dem Filtrate werden durch Salzsäure die Schwefelmetalle wieder ausgefällt, filtrirt, getrocknet und in einem geräumigen Porzellan-

tiegel mit Salpetersäure zur Trockne und alsdann, nach Hinzufügung eines Ueberschusses von Aetznatron, in einem Silbertiegel zum Glühen gebracht. Die erkaltete Schmelze wird, nach dem Aufweichen mit Wasser, mit $\frac{1}{3}$ des ganzen Volums Alkohol (0,83 spec. Gewicht) versetzt und an einem warmen Orte vollständig absetzen gelassen. Antimon setzt sich als Natriumantimoniat ab, Zinn und Arsen bleiben in Lösung. Der abfiltrirte, mit einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol (wie oben) und Wasser, später 1 Vol. Wasser und $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol gewaschene Niederschlag wird dann gelöst und auf Antimon geprüft.

Man kann die frisch gefällten Sulfide von Arsen und Antimon auch durch Behandeln mit Wasserstoffsperoxyd in der bei Arsen angegebenen Weise trennen. Antimon scheidet sich als Oxyd dabei ab, Arsen geht als Arsensäure in Lösung.

Das Filtrat wird nach Verjagen des Alkohols mit Salzsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag abfiltrirt und mit kohlensaurem Ammoniak digerirt. Nach dem hierauf erfolgten Filtriren bleibt Zinn ungelöst zurück, während Arsen in Lösung geht und aus derselben durch Zusatz von Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt wird. Jedes einzelne Metall wird alsdann für sich nach der im speciellen Theil angegebenen Methode nachgewiesen.

Die in Schwefelkalium unlöslichen Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure erwärmt und so bis auf Quecksilber, das ungelöst zurückbleibt, gelöst. Der Rückstand wird mit Königswasser gekocht und die eingedampfte Lösung mit Alkohol, durch den etwa gebildetes Bleisulfat nicht gelöst wird, während Quecksilber als Sublimat in Lösung geht, extrahirt.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte salpetersaure Lösung wird nun mit Alkohol und Schwefelsäure zur Fällung des Bleies als Sulfat mehrere Stunden bei Seite gestellt. Die vom ev. ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirte Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak auf Wismuth (fällt weiss) und grossen Ueberschuss des Fällungsmittels auf Kupfer (Blaufärbung) geprüft (man kann noch nach Uebersättigen mit Essigsäure eine zweite Probe auf Kupfer durch gelbes Blutlaugensalz machen).

Die oben mit a bezeichnete Lösung wird nach dem Einengen mit Ammoniak und Schwefelammonium übersättigt, filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen.

Der entstandene Niederschlag wird in concentrirter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt und mit Ammonium übersättigt: Niederschlag von Eisen, Thonerde und Phosphaten der alkalischen Erden. — In Lösung gehen die Zinksalze, die mit Schwefelwasserstoff aus dem mit Essigsäure oder sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Filtrat als Zinksulfid fallen.

Das vom Schwefelammonium-Niederschlag geschiedene Filtrat wird, nach Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit Salzsäure und Chlorsäure, und nach dem Concentriren nach bekannten analytischen Methoden auf alkalische Erden geprüft. Nach Abscheidung derselben wird das Filtrat in zwei Theile getheilt; der eine wird mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia, der andere durch Eindampfen und Glühen auf Alkalien untersucht.

Hat man irgend ein Metall nach diesem Gange gefunden und abgetrennt, so prüft man es natürlich durch weitere eingehende Reactionen auf seine Identität; ob es in löslicher oder unlöslicher Form, ob als Oxyd oder Oxydul vorhanden war; das Nähere hierzu finden wir im speciellen Theil bei den einzelnen Körpern.

Die beim Behandeln mit Chlorsäure und Salzsäure gebliebenen festen Rückstände werden getrocknet, verkohlt, mit Salpeter in einem geräumigen Tiegel verpufft und bis zum Schmelzen erhitzt.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und die wässrige Lösung auf Phosphorsäure und Schwefelsäure, nach Abscheidung der Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure, geprüft.

Der in Wasser unlöslich gebliebene, in verdünnter Salpetersäure gelöste Rückstand lässt, wenn Zinn vorhanden war, dieses als Zinnsäure zurück, während in der Lösung auf Blei, Silber und Baryt zu prüfen ist.

Dass natürlich bei allen diesen Operationen mit absolut reinen Reagentien gearbeitet werden muss und, wenn Spuren gefunden werden, zu berücksichtigen ist, ob dieselben nicht durch irgend welchen Zufall oder unwesentlichen Umstand in die qu. Objecte gekommen sein können, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. —

Allgemeiner Gang für Fälle, wo keine besonderen Gifte vermuthet sind, also auf alle organischen und unorganischen Gifte zu prüfen ist.

Bei einem solchen Fall überzeugt man sich, wie angegeben, zuerst von der Reaction (Säuren und Alkalien). Hierauf prüft man auf die angegebene Weise einen Theil des Objectes im Sonnenschein-Mitscherlich'schen Apparat (siehe Phosphor) auf Phosphor, und kann hierbei im Destillat gleichzeitig Blausäure wahrnehmen. Ist solche vorhanden, so wird die grössere Masse in der unter Blausäure angegebenen Weise auf dieselbe geprüft. Sämmtliche hierbei bleibenden Rückstände werden vereinigt und in der in der Einleitung angegebenen Weise mit Alkohol in saurer Lösung zur Extraction der Alkaloïde behandelt.

Der hierbei erhaltene saure, in Wasser und Alkohol gleichmässig lösliche Rückstand (der stets sauer bleibt!), wird nun (nach dem Stass-Otto'schen Verfahren) in diesem Zustande zuerst mit Aether bis zur Er-

schöpfung extrahirt, es gehen hierbei in Lösung: Colchicin, Digitalin und Picrotoxin (Spuren Atropin), von denen die beiden ersten mit Gerbstofflösung fällbar sind, das Picrotoxin nicht.

Es wird nun mit Alkali übersättigt und wieder mit Aether geschüttelt: es lösen sich die übrigen Alkaloide mit Ausnahme des Morphins. — Die beim Verdunsten des Aethers bleibenden, noch ziemlich unreinen alkaloïdhaltigen Rückstände werden nun durch abwechselndes Ausschütteln mit Aether in saurer Lösung (wobei nur Farbstoffe und dergl. in Aether übergehen) und in alkalischer Lösung (wobei die Alkaloide in Aether übergehen und durch Verdunsten desselben gewonnen werden) gereinigt.

Die schliesslich erhaltenen reinen Alkaloïdsalze kann man noch durch Behandeln mit Wasser und Schwefelsäure und Ausschütteln des Alkaloïds nach Uebersättigen mit kohlen saurem Kali durch Alkohol rein gewinnen.

Von den so erhaltenen Alkaloïden sind

geruchlos und starr:

Bruцин, Veratrin, Narcotin, Strychnin, Atropin,

flüssig und stark riechend:

Coniin und Nicotin. Von letzteren ist das Coniin mit Chlorwasser fällbar, das Nicotin nicht.

Von den starren, geruchlosen Alkaloïden werden mit Schwefelsäure allein gefärbt in der Kälte Bruцин (rosenroth), beim Erwärmen Veratrin (gelb, orange und kirschroth nach einander) und Narcotin (gelb, blau, violett und dunkelroth nacheinander).

Mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat färbt sich Strychnin blauviolett in der Kälte, während Atropin einen blumenartigen Geruch giebt.

Das noch in alkalischer wässriger Lösung gebliebene Morphin wird durch Schütteln mit heissem Amylalkohol, nach Uebersättigen mit Chlorammonium, extrahirt und nach dem Verdunsten desselben gereinigt.

Wenn man so die Alkaloide getrennt und vorläufig nachgewiesen hat, identificirt man sie durch die eingehenden Reactionen genauer.

Der Gang der Fällung der Alkaloide durch Phosphormolybdänsäure, kohlen saures Kali etc., der für einzelne Fälle nur empfehlenswerth ist, würde, hier angeführt, zu weit führen und muss deshalb nur angedeutet, im Uebrigen aber auf Sonnenschein's Angaben (siehe dessen gerichtl. Chemie) verwiesen werden.

Eine zweite Methode der Isolirung der Alkaloide besteht im Extrahiren des bei der Alkoholwasserextraction erhaltenen Rückstandes mit heissem Amylalkohol und Entziehen der Alkaloide aus dem Amylalkohol durch heisses salzsäurehaltiges Wasser, ein Verfahren, das zur Reingewinnung öfter zu wiederholen ist.

Nach einer dritten Methode endlich wird statt des Aethers Benzin verwandt, welches die meisten Alkaloide allerdings leichter löst, aber den

Nachtheil eines höheren Siedepunktes hat, was besonders bei flüchtigen Alkaloïden in Betracht kommt.

Ob in einem Falle die eine oder andere Extractionsmethode anzuwenden oder die verschiedenen Methoden zu combiniren sind, kann nur Praxis und Erfahrung ergeben.

Sämmtliche bei der Alkaloïduntersuchung gebliebenen Rückstände werden vereinigt, mit Chlorsäure und Salzsäure zerstört und wie angegeben auf anorganische Gifte weiter geprüft.

An diese rein chemischen Untersuchungen schliesst sich noch als zweiter Theil derjenige, welcher die von Gerichtschemikern oft verlangten mikroskopischen Prüfungen behandelt.

Es sollen nur die am häufigsten vorkommenden Prüfungen, nämlich auf Blut, Haare und Samenflecken kurz angeführt werden.

A. Blutnachweis.

Die vom Richter dem untersuchenden Chemiker fast immer gestellte, so zu sagen stereotyp gewordene Frage bei Blutuntersuchungen lautet: „Ist der verdächtige Fleck Blut und im Bejahungsfalle, ist es Thierblut oder Menschenblut?“

Analog dieser Fragestellung zerfällt auch der Blutnachweis in zwei gesonderte Theile: 1. Den Nachweis von Blut überhaupt und 2. die Unterscheidung von Menschenblut und Thierblut.

1. Der Nachweis von Blut im Allgemeinen zerfällt in einen chemischen, mikroskopischen und spectroscopischen Theil.

Der chemische Nachweis wird sich, ausser auf die allgemeinen Bestandtheile des Blutes, Eiweiss, Eisen etc., auf die gerade nur das Blut charakterisirenden Bestandtheile desselben, und dies ist hauptsächlich der Blutfarbstoff, zu erstrecken haben.

Die allgemeinen Reactionen: Coagulation von Eiweiss durch salpetersaure oder essigsäure Fällung mit Millon's Reagens, Nachweis von Eisen oder Stickstoff (letzteres nach Lassaigne durch Erhitzen mit Natrium etc.) sind nur von allgemeiner, bestätigender Bedeutung; wichtiger ist der Nachweis des Blutfarbstoffes. Derselbe geschieht wie folgt:

Mit Natriumwolframat giebt Blut einen braunrothen, in verdünnten Säuren unlöslichen, aber in Ammoniak mit dunkler Färbung löslichen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausfällbaren Niederschlag (Sonnenschein).

Wird eine noch so schwache, kaum äusserlich als gefärbt zu erkennende wässrige Blutlösung vor den Spalt des Spectralapparates gebracht, so treten im Spectrum die für Blut charakteristischen beiden Absorptionsbänder zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E auf.

Sehr charakteristisch für die Anwesenheit von Blut ist es, wenn man den Blutfarbstoff krystallinisch gewinnen kann; man erreicht dies am besten dadurch, dass man eine Spur des zu prüfenden Fleckes auf einem Objectträger mit Eisessig (derselbe muss höchst concentrirt sein und hängt von seiner Concentration die Möglichkeit der Häminkrystalldarstellung wesentlich ab) erweicht, nach Hinzufügung von Kochsalz (Spuren) und mehr Eisessig bis zum Sieden erwärmt und dann langsam verdunsten lässt. Man prüft alsdann, nach Befeuchten mit Wasser und Bedecken mit einem Deckglase, das Object mikroskopisch und findet bei Anwesenheit von Blut die durch ihre gerstenkorn- oder wetzsteinartige Form ausgezeichneten, manchmal auch rhomboëdrischen, oft kreuzförmig gruppirten Häminkrystalle, die in Wasser und Essigsäure unlöslich, dagegen in Alkalien löslich sind. Sie zeichnen sich durch ihre gelbbraune, später dunkelbraun werdende Färbung und durch ihr Verhalten im polarisirten Licht aus.

Schaltet man nämlich zwischen Ocular und Objectiv des Mikroskopes ein Nicol'sches Prisma und zwischen Object und Spiegel ein zweites Prisma ein, und stellt dieselben so, dass das Gesichtsfeld möglichst hell erscheint, so sieht man die Krystalle dunkelbraun auf hellem Grunde; dreht man jetzt das obere Prisma um 90° , so erscheinen dieselben hellleuchtend, goldglänzend, auf schwarzem Gesichtsfelde.

Aehnlich krystallisirende Körper wie Indigo, der übrigens schon an der blauen Farbe der Krystalle zu unterscheiden ist, Harnsäure etc. zeigen dies Verhalten und überhaupt die Farbe und das Lösungsverhalten der Häminkrystalle nicht, sind also nicht mit ihnen bei einiger Aufmerksamkeit und Kenntniss zu verwechseln.

Zum Schluss soll noch eine Probe erwähnt werden, welche, obwohl sie auch bei einigen, wenn auch seltener vorkommenden Stoffen im bejahenden Sinne eintritt, dennoch desshalb von Bedeutung ist, weil sie selbst mit Kali, Seife, Schmutz, Koth, warmem Wasser u. dergl. behandeltes Blut noch mit grösster Schärfe angiebt und desshalb, wenn sie ein positives Resultat giebt, zwar nur bedingt die Anwesenheit von Blut anzeigt, wenn sie aber in negativem Sinne ausfällt, als absoluter Beweis für die Abwesenheit von Blut dienen kann.

Es ist dies die Probe mit Guajakharz. Bringt man nämlich in eine Lösung von frisch getrocknetem und gepulvertem Guajakharz in Terpentinliquor¹⁾ eine Spur eines Blut haltenden Fleckes, so färbt sich anfangs der Fleck, später aber die ganze Flüssigkeit intensiv blau.

¹⁾ Derselbe wird dadurch bereitet, dass man reines Terpentinöl mit gleichen Volumen Chloroform und Alkohol versetzt, zu diesem Gemisch $\frac{1}{10}$ des Volums des Terpetinöls an Eisessig zufügt und nun so lange Wasser zutropft, wie die Flüssigkeit noch klar bleibt.

Man kann übrigens bei grösseren, schon verwaschenen Flecken dieselben mit Jodkalium extrahiren und mit Zinkacetat das Filtrat ausfällen; der so erhaltene Niederschlag wird dann zur weiteren Prüfung und Darstellung der Häminkrystalle benutzt.

Neuere Versuche über Darstellung von Blutlösung mit Kochsalzextraction und Häminkrystallen finden wir von Klein und Bellonne¹⁾.

2. Ausser diesen Blutproben ist noch die mikroskopische Prüfung der Objecte auf etwa vorhandene charakteristische Formelemente von höchster Bedeutung, da sie nicht nur Beweis von der Anwesenheit von Blut liefert, sondern gestattet, das Blut seiner Abstammung nach genau und sicher zu unterscheiden und festzustellen. Man befeuchtet zu dem Behufe die losgelösten Flecken mit schwefelsäurehaltigem Glycerin oder auch, was sich als sehr praktisch erwiesen, mit mit Kohlensäure übersättigtem Wasser, bedeckt mit einem Deckgläschen und lässt aufweichen, während man gleichzeitig genau mikroskopisch beobachtet.

Wie man am besten den verdächtigen Fleck löst, hängt von den Nebenumständen ab und lässt sich nicht ein für alle Mal sagen. Ist das Blut auf Holz, Eisen u. dergl., so schabt man es am besten ab und erweicht die Abschabsel. Bei Geweben bringt man besonders stark gefärbte Fädchen direct in's Erweichungsmittel bez. unter's Mikroskop. Bei Erde extrahirt man am besten mit Wasser und dann mit schwach ammoniakhaltigem Wasser.

Es werden sich bald einzelne besonders auffällige Formelemente von bestimmter Structur loslösen und zu ihrer alten Form aufquellen. Man nimmt runde Scheibchen wahr, die einen runderhabenen Rand nach beiden Seiten und in der Mitte eine Abplattung zeigen; sie sehen von der Seite gesehen wie ein Löffelbiscuit, von oben gesehen wie ein Schälchen aus. Einige von ihnen erhalten nach dem Aufweichen fast vollständig glatte Ränder wieder, während die Mehrzahl doch mehr zackige und eckige Umrisse zeigt. An der Form der Blutscheiben selbst kann man mit Sicherheit den Unterschied zwischen dem Blut von Fischen, Amphibien Vögeln einerseits und Säugethieren andererseits machen. Erstere haben nämlich ovale, elliptische Form, während die Säugethiere kreisrunde Blutscheibchen zeigen (eine Ausnahme bildet das Kameelgeschlecht, das elliptische Blutscheiben hat). Die Frage, ob Blut vom Säugethier oder einem anderen Thiere, Vogel oder dergl. herrührt, ist deshalb absolut sicher auf Grund der beobachteten Form zu beantworten. Anders steht es mit Beantwortung der Frage, ob Blut Menschenblut oder Thierblut, ev. von welchem Thiere sei. Die Unterschiede des Blutes der einzelnen Säugethiere, beziehentlich des Menschen, bestehen einzig und allein in der Ver-

¹⁾ Z. anal. Chem. 28, 386.

schiedenheit des Blutscheibendurchmessers und nie wird, da die Unterschiede nur Tausendstel Millimeter (wie aus den unten angeführten Zahlen ersichtlich) betragen, ein gewissenhafter Mikroskopiker, selbst wenn er mit den besten Messapparaten und der eingehendsten Erfahrung ausgerüstet ist, wenn er auf Grund vieler eingehenden, an besonders gut aufgequellten Blutscheiben gemachten Messungen den Durchschnittsdurchmesser der fraglichen Blutscheibchen festgestellt hat, mehr sagen können als: „das untersuchte Blut ist möglicherweise, es ist wahrscheinlich, es ist höchst wahrscheinlich Menschenblut“. Ist allerdings nur die Alternative gestellt, ob das Blut Vogelblut oder Menschenblut ist, dann lässt sich die Frage durchaus positiv beantworten.

Die Blutscheibchen der einzelnen Thiere haben ca. folgende Durchmesser (nach Schmidt):

Mensch	0,0077 mm	(0,0074—0,0080 mm)
Hund	0,0070	- (0,0066—0,0074 -)
Schwein	0,0062	- (0,0060—0,0065 -)
Ratte	0,0064	- (0,0060—0,0068 -)
Maus	0,0061	- (0,0058—0,0065 -)
Kaninchen	0,0064	- (0,0060—0,0070 -)
Ochse	0,0058	- (0,0054—0,0060 -)
Katze	0,0056	- (0,0053—0,0060 -)
Pferd	0,0057	- (0,0054—0,0048 -)
Schaf	0,0045	- (0,0040—0,0048 -)

Ausser diesen Blutscheiben (rothen) kommen noch die sogenannten farblosen, bedeutend grösseren, nicht abgeplatteten, innerlich granulirten Blutzellen als sehr charakteristisch in allerdings wesentlich geringerer Anzahl vor.

Die Messungen der Blutscheiben werden durch das Objectiv- oder Ocularmikrometer in der bekannten Weise ausgeführt.

Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass, wie bei allen Untersuchungen, so ganz besonders bei Blutuntersuchungen stets Gegenproben mit bekannten Objecten zur Controle und zum Vergleich anzustellen sind.

Man thut wohl daran, sowohl getrocknetes (auf Geweben eingetrocknetes) als frisches Blut zum Vergleich heranzuziehen.

Ausser auf die charakteristischen Formelemente des Blutes ist sorgfältig auf andere darin vorkommende organische Gebilde (Pflanzentheile, Federtheile, Haare und dergl.) zu achten, weil dieselben oft von ausschlaggebender Bedeutung sind.

B. Haare.

Der Vergleich und die Identitätsfeststellung von Haaren ist in criminellen Fällen oft von höchster Bedeutung.

Es können im Folgenden natürlich nur die allernöthigsten und wich-

tigste Merkmale und Eigenschaften des Haares, besonders des menschlichen Haares, angegeben werden, während im Uebrigen auf die grösseren Specialwerke von Pfaff (das menschliche Haar), die Handbücher der gerichtlichen Medicin etc. zu verweisen ist.

Das menschliche Haar besteht aus Haarbalg, Wurzel und Schaft. Der Haarbalg ist die Einstülpung der Kopfhaut, welche zur Aufnahme des Haares dient; die Wurzel ist der in dieser Einstülpung befindliche untere, keulenförmige Theil des Haares; mit dem „Haarknopf oder Haarkolben“ sitzt das Haar auf dem Haarbalg; der Schaft ist das eigentliche ausserhalb der Haut befindliche Haar. Die einzelnen Theile des Balges und der Wurzel finden sich eingehend in Kölliker's Gewebelehre beschrieben und verweisen wir darauf. Der Schaft selbst oder das eigentliche Haar besteht aus folgenden Theilen: 1. Das Oberhäutchen (Cuticula), ein Epidermisüberzug in Form einer durchsichtigen, aus kernlosen, dachziegelförmig übereinander gelegten Schüppchen (die besonders bei Behandlung mit Alkalien hervortreten) gebildeten Schicht.

2. Die Rindensubstanz. Sie ist der Haupttheil des Schaftes und besteht aus den durch Vereinigung der platten, länglichen, häufig mit Pigmentkörnern gefüllten Zellen gebildeten Haarfasern; sie zeigt ihrer ganzen Länge nach deutliche Längsstreifung und ist oft dunkel punkirt oder gefleckt.

Viele, besonders die feinen Haare, bestehen nur aus diesen beiden Bestandtheilen, bei anderen, jedoch bei keiner Haarspecies beständig, kommt noch hinzu: 3. die Mark- oder Achsensubstanz. Dieselbe zieht sich, in Gestalt zweier Reihen körniger polyëdrischer Zellen, von der Gegend des Haarknopfes bis fast in die Spitze des Haares. Oft erscheint der Markstrang dunkel gefärbt, und man zog aus dieser, angeblich von Pigment herrührenden Färbung viele Schlüsse auf das Ergrauen, die frühere Farbe des Haares, das Alter der Personen, von denen das Haar stammte u. dgl.; neuere Untersuchungen haben jedoch als zweifellos festgestellt, dass die Färbung nicht von Pigment, sondern von eingeschlossener Luft herrühre, also alle diese Schlüsse wegfallen müssen.

Die Farbe des Haares ist wesentlich bedingt durch die Färbung der Rindensubstanz.

Die Dicke, Länge, Form und Anordnung der Haare bieten solche Verschiedenheiten dar, dass man wohl sagen kann, kaum ein Haar gleicht dem anderen und deshalb die gewissenhafte Beurtheilung vorgefundener Haare äusserst schwierig ist.

Die Länge der Haare ist sehr verschieden und, abgesehen von den Fällen, wo ganze, unzerrissene oder zerschnittene Haare vorliegen, von geringerer Bedeutung. Wichtiger ist die Dicke; es mögen hier einzelne Daten folgen:

	Mann	Frau	Greis	Knabe (15 Jahr)
Nackenhaar . . .	0,054	0,058	0,050	0,048 m
Stirn	0,062	0,077	0,051	0,051 -
Schläfe	0,068	0,065	0,063	0,054 -
Scheitel	0,075	0,076	0,057	0,052 -
Augenbraue . . .	0,090	0,059	0,073	0,051 -
Wirbel	0,062	0,073	0,049	0,062 -
Backenbart . . .	0,104	—	—	— -
Kinnbart	0,125	—	0,101	— -
Pubes	0,121	0,113	0,079	— -

Als Vergleich mögen folgende Messungen von Thierhaaren dienen:

Kaninchenhaar	{ lang	0,056 m
	{ Flaum	0,012 -
	{ Bart	0,198 -
Katzenhaar	{ lang	0,056 -
	{ Flaum	0,012 -
	{ Bart	0,198 -
Hund	{ Bauch	0,021 -
	{ lang	0,050 -

Die Dicke des Markstrangs zur Schaftbreite ist ca. folgende:

	Mark : Schaft			
	Mann	Weib	Greis	Knabe
Nackenhaar	— —	0,007 : 0,043	— —	0,090 : 0,061
Stirn	0,012 : 0,091	0,008 : 0,054	0,011 : 0,043	— —
Schläfe	0,014 : 0,096	0,013 : 0,066	0,014 : 0,063	— —
Scheitel	0,010 : 0,053	0,012 : 0,081	0,012 : 0,067	0,011 : 0,055
Braue	0,010 : 0,042	0,014 : 0,060	— —	0,011 : 0,053
Backenbart	— —	— —	0,030 : 0,120	— —
Pubes	0,015 : 0,099	0,012 : 0,105	0,014 : 0,067	— —

Thierhaare:

Pudel	{ 0,007 : 0,024	Anderer Hund	{ 0,006 : 0,019
	{ 0,009 : 0,025		{ 0,009 : 0,021
	{ 0,009 : 0,027		{ 0,009 : 0,024
Katze	0,039 : 0,060	Kaninchen	0,057 : 0,075

Aus vorliegenden Messungen und darauf basirten weiteren Untersuchungen ergibt sich:

Dass aus der Dicke eines einzelnen Haares kein sicherer Schluss auf seinen Standort gemacht werden kann. Ebenso wenig kann das Geschlecht hieraus erkannt werden.

Aus dem Fehlen des Markstranges in den Haaren einen Schluss zu ziehen, dass das Haar von kleinen Kindern herrühre, ist nicht möglich.

Sicherer ist die Dicke für die Entscheidung, ob ein Haar Menschenhaar oder Thierhaar ist, als Merkmal zu benutzen.

Haare von mehr als 0,106 mm Durchmesser finden sich nur ausnahmsweise bei Menschen, ebenso wie längere Haare von nur 0,010 mm Breite. Ausschreitungen nach beiden Seiten sind demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit als Thierhaare anzusprechen.

Von noch grösserer Wichtigkeit zur Unterscheidung des Menschen- vom Thierhaare ist das Verhältniss der Breite der Marksubstanz zur Breite des ganzen Haares. Bei Hunden, Hasen, Katzen u. s. w. ist der Markstrang im Verhältniss zur Breite des Schaftes von einem Durchmesser, der sich beim Menschen selbst nicht einmal beim Barthaar findet; die grösste Mark- zur Schaftbreite war beim Menschen: 0,032 : 0,123 mm, beim Thier dagegen (Kaninchen) 0,057 : 0,075 mm. Wird also bei dünnerem Haar ein sehr breiter Markstrang gefunden, so ist es keinesfalls ein Menschenhaar; zudem ist beim Menschen der Markstrang des Haares gleichmässig fortlaufend oder aus einer Reihe regelmässiger körniger Zellen bestehend, während er bei den Thieren, je nach der Art, durch dazwischen liegende lichtbrechende Bläschen regelmässig unterbrochen ist.

Sind mehrere Haare gefunden, dann kann man allerdings aus den durch ihre Untersuchung erhaltenen Resultaten weitgehendere Schlüsse ziehen, als bei einem einzelnen Haar.

Die Form der Haare selbst ist sehr verschieden. Der Querschnitt ist oft rund; bei dickem gekräuselten Haare der Stärke der Kräuselung entsprechend mehr oder minder platt gedrückt. Am Ende laufen die Haare in eine Spitze aus, die bei längeren Haaren allmählich zuläuft, bei kurzen Haaren (Nase, Brauen, Wimper etc.) plötzlich stark conisch sich verjüngt.

Nach dem Verschneiden erhält das Haar eine breite, gerade abgrenzende Endfläche, die sich mit der Zeit wieder abstumpft, jedoch niemals wieder spitz, sondern höchstens halboval wird.

Man kann daraus Folgendes schliessen:

Ein längeres, nur schwach oder allmählich gebogenes, in eine Spitze auslaufendes Haar ist, da ja Männerhaare doch stets verschnitten werden, ein Frauenhaar oder ein Kinderhaar; ein längeres, mit Wurzel versehenes, am anderen Ende stumpf bis halboval endigendes Haar, das gleichmässige Dicke zeigt, ist ein Haupthaar und zwar ein einmal verschnittenes oder abgerissenes Haar und kann das Haar eines Mannes sein; ein Haar mit Wurzel, dessen Ende durch eine scharfe Fläche oder zerfaserte Ausläufe begrenzt ist, und dessen Markstrang bis zu diesem Ende geht, ist kurz vor der Trennung vom Haarboden abgerissen oder abgeschnitten; ein an beiden Seiten stumpf endigendes Haar ist abgerissen oder abgeschnitten.

Bei dem Untersuchen und Vergleichen der Haare in forensischen Fällen sind alle einzelnen Merkmale auf's Genaueste und Sorgfältigste in

Betracht zu ziehen, z. B. ob sie an Blut kleben, ob Fetttheile, Fettpolster, Hauttheile, Samenthiere und dergl. daran befindlich, ob sie mit Höllenstein, Blei oder dergl. gefärbt, ob sie zerschlagen, zerschnitten, zerfasert sind, welche Anordnung der einzelnen Zellen der Marksubstanz, welche Spitze, was für eine Farbe sie haben und dergl. mehr. Aus Zusammenstellung aller dieser Momente lassen sich dann oft recht genügende Schlüsse ziehen.

Was die Veränderung der Haare an schon begrabenen Leichen betrifft, so ist erst durch Chevalier bewiesen, dass sich die Farbe der Haare bei längerem Begrabensein der Leichen verändert.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass sich bei Arsenvergiftungen in den Haaren Arsen nachweisen lässt.

C. Samenflecken.

Das Suchen nach solchen Flecken kommt meist bei Bettzeug, Hemden und Kleidungsstücken vor. Man muss zuerst naturgemäss die Stellen prüfen, welche durch Samen am leichtesten befleckt werden. Die Prüfung muss bei passender Beleuchtung mit grösster Genauigkeit durchgeführt werden, weil die Flecken oft sehr schwer zu finden sind. Sie halten sich verhältnissmässig lange und unverändert und erscheinen als scharf und dunkel begrenzte, meist stark gesteifte Flecken von gelblich grauer Farbe. Oft bilden sie eine aufliegende, glasartige Schicht, oft kaum einen Anflug.

Für den Nachweis des Spermas ist unbedingt die mikroskopische Auffindung der charakteristischen Samenfäden (Spermatozoa) nöthig.

Der Eiweiss und Phosphate haltende, alkalisch reagirende Samen hat frisch einen eigenthümlichen, an den Geruch von frischgewaschener Wäsche erinnernden Geruch. Die für den Nachweis wesentlichsten Bestandtheile desselben sind die Samenfäden; es sind dies birnförmige, theils ovale Gebilde, die mit einer langen fadenförmigen, schwanzartigen Verlängerung versehen sind.

Sie kommen in grösserer Menge im Samen vor, es sei jedoch bemerkt, dass ihre Zahl öfter abnimmt, ja sogar Fälle beobachtet sind, in denen sie im Sperma ganz fehlen.

Ausser ihnen finden sich noch Kugeln, Bläschen, Körner, Epithelialzellen, Schleim und dergl. im Samen.

Zum Nachweis der Samenfädchen, ohne welche man nie auf Anwesenheit von Samen mit Sicherheit schliessen darf, entfernt man, wenn der Fleck eine dicht aufliegende Schicht bildet, dieselbe durch Loslösen mit einem Messer, erweicht sie mit ammoniakhaltigem Wasser und untersucht mikroskopisch.

Ist der Fleck nicht abnehmbar, sondern fein und dünn, so schneidet man ihn aus, rollt den Ausschnitt kugelförmig zusammen, bringt ihn in

ein Spitzglas und erweicht ihn mit warmem Wasser ca. $\frac{1}{2}$ Stunde, unter mehrmaligem Wenden und Drücken, fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu, lässt die trübe Flüssigkeit nach Herausnahme des Ausschnittes absetzen und prüft den Bodensatz wiederholt mikroskopisch bei 300—400facher Vergrößerung. Man kann auch direct einen befleckten Faden mit ammoniakalischem Wasser erweichen und prüfen.

Man nimmt dann Splitterchen scharfkantiger, glasartiger Structur wahr, die durchfurcht erscheinen; nach längerem Quellen lösen sich die Theile immer mehr auf und man erkennt sehr bald ovale bis birnförmige Gebilde, die fadenförmige Verlängerungen zeigen; ihre Grösse beträgt ca. $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{22}$ Millimeter, wovon ca. $\frac{1}{120}$ auf den kopfartigen Theil kommt.

Man muss jedoch stets noch vollständig mit diesem fadenförmigen Ansatz versehene birnförmige Körper wahrnehmen, wenn man auf Gegenwart von Samenfäden schliessen will; das blosses Auffinden einzelner kopfartiger und davon getrennter, fadenartiger Theile reicht nicht aus, da hier leicht Verwechslungen eintreten können.

Für alle diese mikroskopischen Untersuchungen ist die Anfertigung von Mikrophotographien von höchster Bedeutung. Die nicht retouchirten Bilder geben ein ebenso positives, durchaus objectives Beweismaterial, wie vorgelegte Arsenspiegel u. dergl.; sie heben also den Fehler der Zeichnung, die stets mehr oder weniger subjectiv bleibt und bleiben muss, vollständig. —

Nachdem es dem Verfasser dieses Abschnittes gelungen ist, die Mikrophotographie vollständig vom Sonnenlichte zu emancipiren¹⁾, ist auch das letzte Bedenken, welches ihrer Anwendung für forensische Zwecke entgegenstand, gehoben. Wir brauchen jetzt nicht mehr auf das Eintreten klaren Sonnenlichtes zu warten, wir können vielmehr sofort das Beobachtete im Photogramme wiedergeben und somit einem Verderben der meist nur wenig haltbaren, extempirirten Präparate vorbeugen. Zudem sind die Apparate und Einrichtungen für Mikrophotographie sehr vereinfacht und vervollkommenet worden.

Betreffs der Details muss auf das citirte Werk verwiesen werden, welches auch vollständige Anleitung zum Arbeiten auf diesem Gebiete giebt.

¹⁾ Siehe: Jeserich, Mikrophotographie. Verlag von J. Springer, Berlin.

Nachträge.

1. Nachtrag zu Seite 536, Zeile 18 von oben:

Kastanienholzextract lässt sich von Eichenholzextract auf folgende Weise unterscheiden¹⁾: Man bringt den käuflichen Extract durch Verdünnen mit Wasser auf annähernd 2 Proc. Gerbstoffgehalt, kocht 100 ccm der Lösung unter Zusatz von 0,5 g conc. H_2SO_4 einige Minuten und versetzt nach dem Auskühlen mit 20 g Na Cl, filtrirt. In einem Probirgläschen mischt man 15 ccm dest. Wasser mit 10 Tropfen gelbem Schwefelammonium und giebt 1,5—2 ccm des Extractfiltrates zu, schüttelt gut und lässt absitzen; der Niederschlag von Kastanienholzextract ist anfangs bräunlich, dann röthlich mit blauem Schein, von Eichenholzextract ist er gelblichbraun. Die überstehende Flüssigkeit ist bordeauxroth bez. orange. Es ist angezeigt, bei dieser Prüfung immer einen Parallelversuch mit reinem Eichenholzextracte, der leicht aus den Slavonischen Extractfabriken zu beziehen ist, zu machen.

Nach der angeführten Methode zeigen einige andere Extracte folgende Niederschläge:

- Eichenrinde: anfangs gelblich, später rehbraun;
- Valonea: anfangs gelblichgrün, später chamois;
- Knoppfern: anfangs gelblich, später rothbraun;
- Myrobalanen: anfangs grünlich, bleibt unverändert;
- Sumach: anfangs gelbgrün, bleibt unverändert;
- Divi-Divi: anfangs hellgrünlichgelb, bleibt unverändert;
- Rove: anfangs intensiv gelb, später gelbbraun;
- Hemlock: nach längerer Zeit gelbbraun;
- Quebracho: keinen Niederschlag;
- Japonica und Gambier: keinen Niederschlag.

¹⁾ Eitner und Meerkatz: Unterscheidung des Kastanienholzextractes von Eichenholzextract, „Gerber“ Bd. 11, No. 261.

2. Nachtrag zu Seite 543, Zeile 22 von oben:

Nach Jahoda²⁾ kommt diesem Körper die Formel $C_{18}H_{25}NO_5$ zu, Wladika³⁾ fand $C_{34}H_{45}NO_{10}$; Fahrion³⁾ bestreitet, dass derselbe stick-

²⁾ „Gerber“ Bd. 16, No. 390.

³⁾ Z. f. angew. Chemie 1891, 172.

stoffhaltig ist, sondern sieht darunter Oxyfettsäuren; Jahoda¹⁾ hält demgegenüber seine Behauptung aufrecht.

¹⁾ Ebenda 1891, 325.

3. Nachtrag zu Seite 548, Zeile 6 von unten:

Die aus Dégras, Thran und Unschlitt hergestellte Lederschmiere soll bei einem Wassergehalte von 10—20 Proc. nie mehr als 4—5 Proc. an Dégrasbildner enthalten, da sonst die Schmiere zu zähe wird und schwieriger in's Leder eindringt; soll in bestimmten Fällen mit Dégras allein geschmiert werden, so darf der Gehalt davon nicht über 10 Proc. liegen, eventuell ist mit gutem Thran (Robbenthran) unter Zusatz von Wasser zu verdünnen.

4. Nachtrag zu Seite 550, Zeile 1 von oben:

700 ccm Brühe werden in einem Kolben mit 13 g reinem Ba CO₃ auf einem Wasserbade durch $\frac{1}{2}$ Stunde unter häufigem Umschütteln erwärmt; man kühlt ab, filtrirt, dampft 100 ccm in einer Platinschale ein, trocknet bis zur Gewichtsconstanz, verascht und wiegt; den Rest lässt man über Hautpulver gehen, entfernt die ersten 300 ccm, da das Hautpulver etwas Bariumsalze zurückhält, dampft das vierte Hundert ein, trocknet wie oben, verascht und wiegt. Differenz giebt gerbende Substanzen in 100 ccm Brühe. Bei zu langem und zu starkem Erhitzen wird etwas Gerbstoff mit niedergeschlagen. Da bei Brühenuntersuchungen gewöhnlich auch eine Säurebestimmung ausgeführt wird, so kann man zur Ermittlung der gerbenden Substanzen in Brühen auch wie folgt verfahren: Man giebt zur Absättigung der Säuren eine diesen äquivalente Menge MgO oder CaO zu, kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, bringt auf ein bestimmtes Maass, filtrirt und verfährt wie bei den Gerbstoffanalysen, d. h. man entfernt nur die ersten 30 ccm Hautfiltrat und dampft die nächsten 100 ccm schon ein. Nach meinen Versuchen werden keine Kalk- und Magnesiasalze von Haut zurückbehalten. Sind die Brühen zu stark, über 0,7—0,8 g gerbende Substanzen in 100 ccm Brühe, so müssen sie entsprechend verdünnt werden.

5. Nachtrag zu Seite 550, am Schlusse des Absatzes b:

Das ammoniakalische Filtrat vom Magnesianiederschlag ist kirschroth gefärbt, wenn eine Eichenrindenbrühe (rein oder gemischt) vorlag. Diese Reaction kann auch zum Erkennen von mit Eichenrinde gegerbtem Leder dienen.

Nachtrag zu dem Abschnitt „diätetische Präparate“.

Bereitung der Phosphorwolframsäure und Fällung der Peptone.

Auf Seite 646 wurde angegeben, dass man bei Bereitung der Phosphorwolframsäure 200 ccm Schwefelsäure hinzumischen solle. Es empfiehlt sich,

die Schwefelsäure fortzulassen und sie erst später der Lösung des Untersuchungsobjectes hinzuzufügen.

Man stelle sich eine Mischung von 1 Vol. concentr. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser her und gebe zu 50 ccm der Peptonlösung 50 ccm der verdünnten Schwefelsäure. Den durch Phosphorwolframsäure erzeugten Niederschlag wasche man nicht mit dieser Säure, sondern mit der verdünnten (25 vol.-procentigen) Schwefelsäure aus.

Sachregister.

Den Seiten-Citaten des zweiten Bandes ist eine II vorgesetzt. Man wolle aber beachten, dass bei allen mit Unterabtheilungen versehenen Citaten des zweiten Bandes nur jeweils die führenden Stichwörter, nicht aber die einzelnen Unterabtheilungs-Wörter mit II bezeichnet sind.

- | | | |
|--|---|--|
| <p style="text-align: center;">A.</p> <p>Abfallsalz (der Fabrikation von Kalisalpeter) 528.
 — Chlorkalium 530.
 — Gesamt-Kali 530.
 — salpetersaures Kali 528.
 Absorptionscoefficient d. Ackererde 1069.
 Absorptionsflüssigkeiten für Gasanalysen 57.
 Absorptionspipette nach Hempel 88.
 Abwägen der zu analysirenden Substanz 10.
 Aether II 662.
 Aetherische Oele (als Arzneimittel) II 687*.)
 — Benzol 688.
 — Chloroform 688.
 — fette Oele 687.
 — Sassafrasöl 688.
 — Schwefelkohlenstoff 688.
 — Wasser 687.
 — Weingeist 687.
 Aethyläther II 662.
 Aethylanilin II 49.
 Aethylmonobromid II 661.
 Aethylorange 135.
 Aetznatron 410.
 — Probenahme 410.
 — kaustische Soda mit wenig Aetznatron 412.
 — kaustisches Sodasalz 412.
 — mit wenig kohlenurem Natron 411.
 Alaun 421 (s. unter Ammoniak- und Kali-Alaun).
 Alaunfestigkeit des Ultramarins II 151.
 Alaunschiefer, gebrannte (als künstliche Puzzolanen) 681.
 Alizarin (als Indicator) 135.
 — II 122.</p> | <p>Alizarin.
 — Probefärben 124.
 — Rückstand u. Aschengehalt 124.
 Alizarinblau II 125.
 Alizarin gelb G G II 111.
 Alizarin grau, Alizarin schwarz II 128.
 Alizarin orange II 124.
 Alkannapapier 151.
 Alkoholometrische Tabellen II 432.
 Allyl-Senföl II 691.
 Aloë, Nachweis in bitteren Likören II 442.
 Aluminium 876.
 Aluminiumacetat 421.
 — Kali- und Natronsalze 421.
 — qualitative Prüfungen 421.
 Aluminiumstahl 876.
 Aluminiumsulfat 419.
 — freie Säure 420.
 — qualitative Prüfungen 419.
 Amalgamprobe (Quecksilber) 897.
 Amerikanische Wasserluftpumpe 17.
 Amidoazobenzol II 104.
 Amidoazobenzolsulfosäure II 106.
 Amidobenzolsulfosäure II 57.
 Ammoniak-Alaun 421.
 — Eisen 422.
 — freie Säure 422.
 — Gesamttacidität 426.
 — qualitative Prüfungen 421.
 — Thonerde 423.
 Ammoniakflüssigkeit II 78.
 Ammoniak, Halb- Normal- 159.
 Ammoniumbromid II 654.
 Ammoniumnitratlösung 166.
 Amylacetatlampe 978.
 Amylalkohol, tertiärer II 660.</p> | <p>Analyse, chemisch-technische, vereinfachende Modificationen der 8.
 Analysen, Berechnung, Zusammenstellung und Begutachtung 41.
 Analysen-Hauptbuch 38
 Analysenresultate, Eintragen der 35.
 Analyse, qualitative 8.
 Analytische Operationen der chemischen Grossindustrie 3.
 Analytisches Arbeiten des Praktikers 3.
 Anhydrid s. rauchende Schwefelsäure 277.
 Anilinblau II 97.
 — Alkaliblau 97.
 — Spritblau 97.
 — Wasserblau 99.
 Anilinöl II 35.
 — Anilin 35.
 — Blauanilin 40.
 — Fuchsinechappés 42.
 — Rothanilin 41.
 — technische Anilinöle 39.
 — technische Toluidine 42.
 — Xylidin 38.
 Anisöl II 689.
 Anthracen II 31.
 — Carbazol 33.
 — Luck'sche Anthracenbestimmung 32.
 Anthracenfarbstoffe II 121.
 — Alizarin 122.
 — Alizarinblau 125.
 — Anthragallol 127.
 — Nitroalizarin 124.
 — Pupurin 125.
 Anthracenöl II 6 und 12.
 Anthrachinon II 62.
 Anthragallol II 127.
 Anthrapurpurin II 126.</p> |
|--|---|--|

*.) Die einzelnen unter „Arznei-Mittel“ besprochenen ätherischen Oele sind im Sachregister citirt.

- Antifebrin II 674.
 Antimon 913.
 Antimonprobe nach Weil 913.
 Antimonzinnober II 200.
 Antipyrin II 678.
 Apfelsininctur 136.
 Apomorphinhydrochlorid II 683.
 Apparate, analytische, die in
 Fabriklaboratorien gebräuch-
 lichen wichtigeren 49.
 Arac, Verfälschungen des II
 440.
 Aräometer, Prüfung auf Rich-
 tigkeit 187.
 Arnaudon's Grün II 196.
 Arsen 922.
 — Bestimmung nach Pearce
 922.
 Arsenlösung, titrirte 165.
 Arsensäure II 76.
 — arsenige Säure 76.
 — Kalk 76.
 — Salpetersäure 76.
 Arznei-Mittel*) II 653.
 — Alkaloide 679.
 — — Ätherische Oele 687.
 — Anorganische 654.
 — aromatische Verbindungen
 666.
 — Bitterstoffe 685.
 — Desinfektionsmittel 702.
 — Fettreihe 658.
 — Medicinische Seifen 695.
 — Organische 658.
 — Rohdrogen, Werthbestim-
 mung 692.
 — Verbandstoffe 698.
 Asbest 1053.
 — Asbestfarben 1054.
 — Asbestplatten 1055.
 — Superatorplatten 1054.
 Asphalt 986.
 Atropinsulfat II 679.
 Auflösen der zu analysirenden
 Substanz 14.
 Auramin II 93.
 Aurantia II 120.
 Ausfällen des Niederschlages
 15.
 Azoblau II 114.
 Azofarbstoffe II 104.
 — Alizarin gelb G G 111.
 — Amidoazobenzol 104.
 — Amidoazobenzolsulfosäure
 106.
 — Chrysoïdin 105.
 — Farbstoffe aus β -Naphтол-
 disulfosäuren 110.
- Azofarbstoffe.
 — Orseilleersatz 111.
 — Sulfoazobenzol - α - naphтол
 108.
 — Sulfoazobenzol - β - naphтол
 109.
 — SulfoDimethylamidoazoben-
 zol 107.
 — Sulfo-Dioxyazobenzol 108.
 — Sulfo-Oxyazobenzol 108.
 — Sulfo-Oxyazonaphthalin 109.
 — Sulfo - Phenylamidoazoben-
 zol 106.
 — Tetrazofarbstoffe 112.
 — Triamidoazobenzol 105.
 Azolithmin 119.
 Azoschwarz II 113.
 Azotometer von Knop-Wagner
 68.
- B.**
- Bacteriologische Prüfung des
 Wassers 1116.
 — Allgemeines 1116.
 — Anmerkungen 1136.
 — Discontinuirliche Sterilisa-
 tionsmethode 1126.
 — Fleischwasserpeptongelatine
 1123.
 — „Impfen“ der Nährgelatine
 1132.
 — Plattenverfahren 1120.
 — Probenahme 1127.
 — Sterilisiren 1121.
 — Stichcultur 1120.
 — Versendung 1131.
 — Zählen der Colonien 1134.
 Barytwasser, titrirtes nach
 Stutzer 160.
 Barytweiss II 213.
 Baumwollwatte, entfettete (Ver-
 bandwatte nach Bruns) II 698.
 Baur'scher Apparat 74.
 Beleuchtungs-Industrien 925.
 — Glycerin 1003.
 — Kerzenfabrikation 988.
 — Paraffin- und Mineralöl-Ind-
 ustrie 1011.
 — Petroleum 980.
 — Steinkohlengas 925.
 Benzidinfarbstoffe II 113.
 — Azoblau 114.
 — Benzopurpurin 114.
 — Chrysammin 114.
 — Congoroth 114.
 Benzalchlorid (Benzylchlorid)
 II 58.
 Benzaldehyd II 59.
- Benzidin II 52.
 Benzoësäure II 60 u. 667.
 Benzoflavin II 95.
 Benzol II 28.
 — für Blauanilin 29.
 — für Rothanilin 29.
 Benzophenol II 666.
 Benzopurpurin 136 u. II 114.
 Benzopurpurinpapier 151.
 Benzotrithlorid II 59.
 Benzylchlorid II 58.
 Benzylirte Violetts II 90.
 Bergamottöl II 688.
 Bergblau II 157.
 Berliner Blau II 156.
 Berthier's Probe 771.
 Betanaphtolorange II 109.
 Bicarbonat 400.
 — Gehalt an Bicarbonat 401,
 an Carbonat 402.
 Biebricher Scharlach II 112.
 Bier II 301.
 — Alkohol 314.
 — Asche 319.
 — Bitterstoffe, fremde 325.
 — Brauerpech 312.
 — Extract 315.
 — Extractgehalt d. Würze 324.
 — freie Säure 320.
 — Gerste 304.
 — Glycerin 323.
 — Hopfen 310.
 — Kohlensäure 319.
 — Malz 307.
 — Phosphorsäure, Schwefel-
 säure und Chlor 322.
 — Proteinstoffe 319.
 — Rohmaterialien 301.
 — Saccharin 325.
 — Salicylsäure 325.
 — Spec. Gewicht 314.
 — Vergährungsgrad 324.
 — Wasser als Rohmaterial 301.
 — Zucker und Dextrin 320.
 Bieressig II 446.
 Binitronaphтол II 119.
 Binitronaphтolsulfosäure II 119.
 Bisulfat 343.
 — freie Säure 343.
 — Salpetersäure 343.
 Bittermandelöl II 59.
 Bittermandelölgrün II 92.
 Bixin II 194.
 Blanc fixe II 213.
 — Leimprobe 213.
 Blau von Poirrier 136
 Blauholz II 174.
 — Allgemeines 174.

*) Die einzelnen in diesem Abschnitte besprochenen Arznei-Mittel etc. sind im Sachregister sowohl mit ihren rationellen, als im Verkehr üblichen Namen (z. B. Glycerin als solches und als Propenylalkohol) citirt.

- Blauholz.
 — Allgemeines über Werthbestimmung der Farbholzextracte 179.
 — Blauholzextract 175.
 — Directschwarz 178.
 — Hematine 178.
 — Indigoersatz 178.
 — Probefärbung 176.
 — Verfälschung des Extractes mit Melasse, Kastanienextract u. s. w. 177.
 Blei 904.
 — Bleiprobe mit schwarzem Fluss und Eisen in Tutten 904.
 — — in eisernen Tiegeln 904.
 — Röstreductionsprobe 905.
 — Rössler's Verfahren 905.
 Bleikammerbetrieb 245.
 — Farbe der Kammergase 247.
 — Gehalt der Kammergase an Salpetergasen 247.
 — Geschwindigkeit d. Gase 248.
 — Theorie des Processes 245.
 Bleipapier 151.
 Bleisuperoxyd 548.
 — Bleisuperoxyd 549.
 — freie Salpetersäure 548.
 — salpetersaures Blei 549.
 Bleiweiss II 208.
 — Bleigehalt 211.
 — Deckkraft 211.
 — Einfluss von Wismuth, Eisen u. Kupfer im Blei 210.
 — Erkennung der erreichten Neutralität des Bleiacetats 209.
 — Essigsäure 211.
 — färbende Suboxyde 209.
 — Glühverlust 211.
 — Kohlensäurebestimmung 211.
 — Verfälschungen 211.
 — verschiedene Herstellungsverfahren 209.
 — Zusätze 210.
 Blutlaugensalz 510.
 — Allgemein-Technisches 510.
 — Betriebslaugen 522.
 — Durchschnittsgehalte der Betriebsproducte 523.
 — Feinlauge 523.
 — Herstellung der analytischen Lösungen 516.
 — Rohsalz, Schmiersalz und Feinsalz 523.
 — Schmelzen 519.
 — stickstoffhaltige Rohstoffe 517.
 — weisse Potasche 518.
 — schwarze Potasche 519.
 Blutlaugensalz-Schmelzen 519.
 — Feinkali 520.
 — Feinsalz 520.
 — Rohsalz 520.
 — Salzabfall 520.
 — schwarze Potasche 520.
 Blutholz s. Campecheholz II 174.
 Blutmehl 588.
 — Feuchtigkeit 588.
 — Phosphorsäure 589.
 — Stickstoff 589.
 Bodenanalyse 1063.
 — chemische Analyse 1071.
 — physikalische Analyse 1069.
 — Probenahme 1065.
 — Schlammanalyse 1066.
 — Vorbereitung d. Probe 1066.
 Böckmann's technischer Trockenschrank 22.
 Böttger's Reagenspapier 151.
 Bordeaux II 111.
 Borsäure II 654.
 Branntwein II 439.
 — Alkohol 439.
 — Essigsäure 440.
 — Fruchtbranntwein 440.
 — Furfuröl 440.
 — Fuselöl 441.
 — Kupfer 440.
 — Rückstand 440.
 — Salzsäure 440.
 — Schwefelsäure 440.
 — Spec. Gewicht 439.
 — Verfälschungen 440.
 — Zuckercouleur 443.
 Brasilienholz II 205.
 Brasilin u. Brasileïn II 205.
 Brauerpech II 312.
 — wässriger Auszug, Prüfung des — 312.
 — Harz 313.
 — — neutral reagirendes 313.
 — fettes Oel 313.
 — Schmelzpunkt 312.
 — Wasser 312.
 Braunkohlenaschen (als künstl. Puzzolanen) 681.
 Braunkohlentheer 1016.
 — Probdestillation 1017.
 — Schmelzpunkt 1017.
 — Spec. Gewicht 1017.
 Braunschweiger Grün II 195.
 Braunstein 440.
 — Feuchtigkeit 449.
 — Kohlensäure 448.
 — Mangansuperoxyd maassanalytisch 442 u. 448, gasvolumetrisch 444.
 — zur Zersetzung nöthige Salzsäure 449.
 Bremerblau II 158.
 Brennmaterialien 746.
 — Allgemeines 746.
 — Analyse 754.
 — Asche 756.
 — Elementaranalyse 768.
 — Heizwerth 771.
 — Hüttenrauch 776.
 — Koksausbeute 764.
 — Phosphor 767.
 — Probenahme 750.
 — Schlacke 759.
 — Schwefel 760.
 — Stickstoff 765.
 — Wärmeverluste in d. Rauchgasen 774.
 — Wasser 755.
 Brillantgrün II 93.
 Brom II 71.
 Bromäthyl II 67.
 Bromnatronlauge 169.
 Bromoform II 659.
 Bromwasserstoffäther II 661.
 Bronzefarben II 213.
 — Surrogate 214.
 Brot II 618.
 — Alaun 619.
 — Asche 619.
 — Kleie 619.
 — Kupfer 619.
 — Wasser 619.
 Brucin in Strychnosamen II 693.
 Brucinprobe 272.
 Büchner's transportable Form des Bunte'schen Bürette 61.
 Büretten, Prüfung auf Richtigkeit 188.
 Bunte'sche Bürette 51.
 — besondere Vorsichtsmassregeln bei ihrem Gebrauch 58.
 — transportables Gestell nach Büchner 61.
 Butter II 606.
 — Asche 606.
 — Casein 606.
 — Fett 606.
 — Kunstbutter 609.
 — Milchzucker 606.
 — Verfälschungen 607.
 — Wasser 606.
 C.
 Cacao II 635.
 — Asche 636.
 — Cacaoschalen 636.
 — Fett 635.
 — Mehl 637.
 — Stärke 636.
 — stickstofffreie Substanz 636.
 — stickstoffhaltige Substanz 636.
 — Theobromin 636.

- Cacao.
 — Verfälschungen 636, 637.
 Cajepütöl II 690.
 Calcimeter von Scheibler 77.
 Calciumcarbonat-Schlamm 345.
 Campecheholz II 174.
 Caput mortuum II 197.
 Carbonsäure (als Arznei-Mittel) II 666.
 Carbonsäure u. Rohcarbonsäure II 17.
 — qualitativer Nachweis 17.
 — quantitative Bestimmung 19.
 — Rendement der Rohcarbonsäure 24.
 — Theersäuren in Rohcarbonsäure 21.
 — Wassergehalt 25.
 Carbolwatte II 701.
 Carbonisirte Sodalaugen 368.
 — Bicarbonat 368.
 Carminlack II 202.
 Carthamin II 206.
 Casselmann's Grün II 195.
 Catgut (als Nähmaterial für Verbandstoffe) II 702.
 Celluloid 542.
 — Asche 544.
 — Eigenschaften 543.
 — Pyroxylin 544.
 Cellulosefabrikation II 488.
 — Ausbringen der Sulfitlaugen 491.
 — Cellulose, fertige 495.
 — Gase, Prüfung auf SO_2 und SO_3 491.
 — Gesamtschwefligsäure 492.
 — freie schweflige Säure 492.
 — Kalk 493.
 — Kochlaugen 494.
 — Monosulfit Schlamm, kalkhaltiger 494.
 — Natroncellulose 488.
 — Sulfitlaugen, Herstellung 490.
 — — Prüfung 492.
 — Sulfitcellulose 489.
 Cerealienmehle, präparierte s. Diätetische Praeparate II 648.
 Ceresinkerzen 999.
 — Ceresin 1000.
 — Harz 1000.
 — Lep 1000.
 — Nachweis im Bienenwachs 998.
 — Paraffin 1000.
 — Proberaffination 1000.
 — Rohmaterial 999.
 — Schmelzpunkt 1000.
 — Trockenverlust 1000.
 — Verunreinigungen, künstliche und natürliche 1000.
- Cerise II 95.
 Chamäleonlösung 161.
 Chance-Claus-Process 368, seine analytische Controle 375.
 Chilisalpeter (als Rohmaterial der Salpetersäure) 315.
 — Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron 317.
 — Feuchtigkeit 317.
 — Kali 318.
 — Natriumnitratbestimmung (Allgemeines 318, Methode Ulsch 322, mit Nitrometer 326, Methode Schlösing-Grandeau-Wagner 329, Chromat- und Quarz-Methode 329).
 — Summarische Salpeterproben 316.
 — Unlösliches 317.
 — Vorprüfungen 315.
 Chinarinde II 692.
 — Gehalt an Chinaalkaloiden 692.
 Chininsulfat II 683.
 Chlor, elektrolytische Gewinnung aus Chlorkalium 438.
 — flüssiges 438.
 Chloralformamid II 664.
 Chloralhydrat II 663.
 Chlorammonium (aus Gaswasser) 960.
 — Feuchtigkeit 960.
 — Gesamtmchlor 960.
 — Unlösliches, Schwefelsäure, Kalk u. organische Substanz 960.
 Chlorammonium-Verfahren, die zur Chlorgewinnung 436.
 Chlorkalium aus Schlempekohle 501.
 Chlorkalium, Stassfurter 498.
 — Chlorkalium 498.
 — Chlornatrium 500.
 — Feuchtigkeit 501.
 — Kalk und Magnesia 501.
 — Schwefelsäure 501.
 — Unlösliches in Wasser 501.
 Chlorkalk 427.
 — Braunstein 441.
 — Chlor, unabsorbirtes in den Clorkalkkammern 473.
 — Chlorbestimmungsmethoden, exacte 475.
 — Deacon-Hurter-Process 453.
 — Kalkstein, gebrannt und gelöschter Kalk 460.
 — technische Methoden 486.
 — Technisches 471.
 — Theoretisches über Chlorkalk 462.
- Chlorkalk.
 — Verfahren neuere zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor 427.
 — Weldon-Process 449.
 Chlormethyl II 66.
 Chlornatrium, reines, Prüfung 297.
 Chloroform II 658.
 Chlorsaures Kali 489.
 — Allgemeines 489.
 — analytische Controle 492.
 — chlorsaures Kali 493.
 — Mutterlauge 493.
 — Pfannenlauge 492.
 Chlorzink II 72.
 Chokolade II 637.
 — Analyse: siehe Cacao II 635.
 — Asche 637.
 — Mehl 637.
 — Rohrzucker 638.
 — Verfälschungen 637.
 Chrom 921.
 Chromat-Methode (für Salpeter) 329.
 Chromfarben, gelbe und rothe II 187.
 — Chromgelb 187 u. 188.
 — Chromorange 188 u. 189.
 — Chromroth 187 u. 189.
 — chromsaures Kali, Prüfung 188.
 Chromfarben, grüne II 196.
 — Chromhydrat 196.
 — Chromoxyd, wasserfreies 196.
 — Guignet's Grün 196.
 — Mischungen von Chromgelb mit blauen Farben 196.
 Chromstahl 878.
 Chrysanin II 114.
 Chrysanilin II 94.
 Chrysaurein II 109.
 Chrysoïdin II 105.
 Cichorie, Nachweis in Kaffee-pulver II 630.
 Citratlösung nach Petermann 168, nach Wagner 168.
 Citratmethode 576.
 Citronenöl II 688.
 Citronensäure II 666.
 Cocablätter II 693.
 — Cocain 693.
 Cocainhydrochlorid II 684.
 Coccin II 111.
 Cochenille II 201.
 — Carmin 202.
 — Carminlack 202.
 — Cochenille ammoniacale 202.
 — colorimetrische Werthbestimmung 203.

Cochenille.
 — Kennzeichen einer guten Cochenille 201.
 — Kuchen-Cochenille 202.
 — Probefärben 203.
 — Verfälschungen 202.
 — volumetrische Werthbestimmung 204.
 Cochenilletinctur 133.
 Cölin II 158.
 Cörulein II 118.
 Cöruleum II 158.
 Cognac, Verfälschungen des II 440.
 Condensirte Milch II 604.
 — mit Rohrzucker 605.
 — ohne Rohrzucker 605.
 — Rohrzucker 605.
 — Verwendung abgerahmter Milch, Nachweis der 605.
 Conditoreiwaaren II 620.
 — Arsen in Anilinfarben 620.
 — Asche 620.
 — Beschwerungsmittel, mineralische 620.
 — Farbstoffe, organische gelbe 621.
 — Metallfarben, giftige 620.
 Congopapier 151.
 Congoroth 139 u. II 114.
 Controlstation 31.
 Corallin (als Indicator) 132.
 Corallin, gelbes II 120.
 — rothes 121.
 Cottonöl im Olivenöl II 471.
 Creolin II 705.
 — Analyse 705.
 — äussere Beurtheilung 705.
 Croceïn-Scharlach II 112.
 Cud bear II 184.
 Curcumin 140.
 Curcumapapier 147.
 Cyaneisen-Farben II 155.
 — Berliner Blau 156.
 — Pariser Blau 155.
 — Turnbull Blau 157.
 Cyanosin II 117.

D.

Dachschiefer 630.
 Darrprobe (von Cement) 709.
 Deacon-Hurter-Process 453.
 — Chlorwasserstoff 457.
 — Gesamt-Chlor 456.
 — Kohlensäure 459.
 — wirksames Chlor 456.
 Dégras II 542.
 — Asche 544.
 — Dégrasbildner 542, 547.
 — Dichte des wasserfreien 544.
 — Harzöl 548.

Dégras.
 — Kaufwerth-Berechnung 545.
 — Kolophonium 548.
 — Lederfasern 545.
 — Moëllon und Weissgerber-Dégras 542.
 — Vaselineöl 548.
 — Verfälschungen 546.
 — Wasser 543.
 — Wollfett 547.
 Dehydrothiolumidin II 127.
 Denaturierungsmittel des Spiritus, amtliche Prüfungsvorschriften II 429.
 Denaturierungsmittel f. Salz 294.
 Desinfectionsmittel II 702.
 — Carbolpulver 704.
 — Carbonsäure, rohe 704.
 — Creolin 705.
 — Lysol 706.
 — Werthbestimmungen 703.
 Destillation der Steinkohlen (bei der Gasfabrikation) 926.
 — Steinkohlen 926.
 — Generatoröfen 928.
 Destillation d. Steinkohlentheers s. Steinkohlentheer II 1.
 Destillations-Rohglycerin 1003.
 Dextrin 557.
 — Acidität 558.
 — Dextrin 558.
 — Eigenschaften eines guten 557.
 — in kaltem Wasser lösliche Antheile 557.
 — Maltose 557.
 — Stärke 558.
 — Wasser 558.
 Dextrose II 391.
 — gewichtsanalytisch 391.
 — maassanalytisch 393.
 Diätetische Präparate II 644.
 — I. Pepton, Fleischextract etc. 644.
 — Albumose-Stickstoff 645.
 — Alkohollösliche Stoffe 647.
 — Ammoniak-Stickstoff 645.
 — Asche 647.
 — Eiweiss-Stickstoff 645.
 — Fett 647.
 — Gesamt-Stickstoff 647.
 — Pepton-Stickstoff 646.
 — Wasser 647.
 — II. Kindermehle, Leguminosen-Mehle etc. 648.
 — Dextrin 650.
 — Diastase, Wirkungswerth in Malzextracten 652.
 — Eiweiss, verdauliches 648.
 — Extractstoffe, stickstofffreie 650.

Diätetische Präparate.
 — Holzfaser 651.
 — Kohlehydrate, in Wasser lösliche (Dextrin, Zucker) 650.
 — — durch diastatische Fermente lösliche 651.
 — — — unlösliche 651.
 — Zucker 650.
 Diäthylsulfon - Dimethylmethan II 660.
 Diamidoazobenzol II 105.
 Diaphanometer II 428.
 Diastase II 414.
 Diastase, Wirkungswerth in Malzextracten II 652.
 Dichtigkeit, Prüfung der Gasrohrleitungen auf 978.
 Dietrich's Tabellen zum Azotometer 72.
 Digitalin II 685.
 Dijodparaphenolsulfonsäure II 672.
 Dimethylamidoazobenzol (als Indicator) 123.
 Dimethylamin II 47.
 — Anilin 48.
 — Monomethylamin 48 u. 49.
 Dimethyläthyl-Carbinol II 660.
 Dinitrobenzol II 35.
 Dinitrodibromfluoresceïn II 116.
 Dinitrosoresorcin II 128.
 Dinitrotoluol II 35.
 Dioxyanthrachinon s. Alizarin II 122.
 Diphenylamin II 50.
 Diphenylaminblau II 100.
 Diphenylaminorange II 106.
 Diphenylaminprobe (auf Salpetersäure) 271.
 Dipikrylamin II 120.
 Directschwarz II 178.
 Doppel - Schraubkammer zu Lunge's Gasvolumeter 94.
 Doppelsuperphosphate 587.
 Drachenblut II 207.
 Dünger s. Handelsdünger 565.
 Düngergemische 592.
 — Kali 593.
 — Phosphorsäure 593.
 — Stickstoff 592.
 — Wasser 593.
 Dünger - Untersuchung, titrirte Lösungen für 165.
 Durchschnittsproben 23.

E.

Ebonit 1049.
 Echtblau II 102.
 Echtgelb II 106.
 Echthroth (Sulfo-Oxyazonaphthalin) II 109.

- Eidotter, conservirter (f. Glacé-ledergeberei) II 548.
- Eisen 851.
- Arsen 865.
 - Kobalt und Nickel 865.
 - Kohlenstoff 853.
 - Kupfer 865.
 - Mangan 858.
 - Phosphor 859.
 - Probenahme 851.
 - Silicium 852.
- Eisenammoniakalaun - Lösung 170.
- Eisenchlorid II 74.
- Eisenchlorür 74.
- Eisenerze 824.
- Chrom 843.
 - Eisen, maassanalytische Bestimmungen 843.
 - Gewichtsanalyse 829.
 - Mangan, Bestimmung 834.
 - — maassanalytisch 847.
 - — Trennung von Eisen und Aluminium 831.
 - Metalle, sonstige begleitende 837, 838.
 - Phosphorsäure 839.
 - Probenahme 827.
 - qualitative Untersuchung 824.
 - Schwefelsäure und Schwefel 841.
 - Titansäure 842.
- Eisenfarben, rothe II 197.
- Caput mortuum 197.
 - Eisenmennige 197.
- Eisenlegirungen 866.
- Allgemein-Analytisches 872.
 - Allgemein-Technisches 866.
 - Aluminium und Aluminiumstahl 876.
 - Ferroaluminium 874.
 - Ferrochrom u. Chromstahl 877 u. 878.
 - Ferromangan und Manganstahl 873 u. 874.
 - Ferrosilicium und Ferromangansilicium 874.
 - Ferrotitan 882.
 - Ferrowolfram, Wolfram und Wolframstahl 880, 881 882.
 - Kupfer in Stahl 885.
 - Nickelstahl 883.
 - Reactionstafel 870.
- Eisenmennige II 197.
- Eisenmethode (der Braunbestimmung) 448.
- Eisessig s. Essigsäure II 68.
- Eispunktsbestimmung d. Thermometer 180.
- Elaidinprobe II 465.
- Elain s. Olein 995.
- Englischroth II 197.
- Entfärbungsmittel (Glasfabrikation) 638.
- Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände) 513 u. 1022.
- färbende Beimischungen 1022.
 - „Kohlensubstanz“ 1022.
- Eosin II 115.
- Eosinscharlach II 116.
- Erdnußöl im Olivenöl II 471.
- Erd-Orseille II 182.
- Erlanger Blau II 155.
- Erythrosin II 117.
- Essig II 443.
- Aldehyd 446.
 - Erkennung von Wein-, Bier- u. Obst-Essig 446.
 - Essigsäure 444.
 - Färbemittel 444.
 - Fuchsin 444.
 - Salpetersäure 446.
 - Salzsäure 445.
 - Schwefelsäure 444.
 - vegetabilische Substanzen, scharfe 445.
 - Verunreinigungen 445.
 - Weinsäure, freie 446.
- Essigessenz II 444.
- Essigsäure II 68.
- Eisessig 69.
 - empyreumatische Bestandtheile 69.
 - schweflige Säure 69.
 - Werthbestimmung 69.
- Essigsprit II 444.
- Exalgin II 676.
- Explosivstoffe 533.
- Knallsätze 542.
 - Nitrokörper, feste 538.
 - Nitrokörper, flüssige 540.
 - Rohstoffe 533.
 - Schiesspulver 536.
- Extractionsapparat von Szombathy und Soxhlet II 447.
- F.**
- Fabrikanalysen, Ausführung der 22.
- Allgemeines 22.
 - Probenahme fester Materialien 24.
 - — flüssiger Materialien 28.
 - — der Gase 30.
- Fabrikanalytiker, Obliegenheiten des 35.
- äussere Stellung des 46.
- Fabrikations-Hauptbuch 39.
- Fabriklaboratorien, innere Einrichtung derselben 43.
- Faltenfilter 17.
- Farbholzextracte II 175.
- Asche 180.
 - Nichtfarbstoffe 180.
 - Wasser 180.
 - Werthbestimmung 179.
 - Wiener Gerbstoffbestimmungs-Methode 180.
- Farbstoffe organischer (Theer-)Basen II 87.
- Anilinblau 97.
 - Auramin 93.
 - Benzoflavin 95.
 - Benzylirte Violetts 90.
 - Brillantgrün 93.
 - Chrysanilin 94.
 - Diphenylaminblau 100.
 - Fuchsin S 89.
 - Gallocyanin 102.
 - Grenadin 95.
 - Hofmann's Violet 89.
 - Indophenol 101.
 - Induline 103.
 - Leder gelb 95.
 - Malachitgrün 92.
 - Mauvein 97.
 - Meldola'sches Blau 102.
 - Methylenblau 100.
 - Grenadin 95.
 - Methylgrün 91.
 - Methylviolett 89.
 - Naphtalinrosa 96.
 - Paraphenylblau 103.
 - Patentblau 93.
 - Rosanilin 87.
 - Rosindulin 104.
 - Säuregrün S 93.
 - Säureviolett 91.
 - Safranin 95.
 - Victoriablau 100.
- Fasseier, conservirte für Glacé-ledergeberei II 548.
- Eieröl 549.
 - Kochsalz 549.
 - Wasser 549.
- Fehling'sche Lösung 169.
- Feinlauge der Blutlaugensalz-Fabrikation 523.
- Feinkali 523.
 - weisse Potasche 523.
- Feinsalz der Blutlaugensalz-Fabrikation 523.
- Feinkali 523.
 - Potasche 523.
- Fenchelöl II 690.
- Ferroaluminium 874.
- Ferrochrom 877.
- Ferromangan 873.
- Ferromangansilicium 874.
- Ferrosilicium 874.
- Ferrotitan 882.
- Ferrowolfram 880.

- Fette II 447.
 — Elaidinprobe 465.
 — Erstarrungspunkt 457, 466.
 — Esterzahl 453.
 — feste 471, 474, 476.
 — flüssige 459.
 — Harzgehalt 472.
 — Hehner'sche Zahl 450.
 — Identificirung der flüssigen 464.
 — Jodzahl 452.
 — Maumené's Verfahren 465.
 — Moleculargewicht der unlöslichen Fettsäuren 454.
 — Nichtfette 448.
 — Olivenöl 470.
 — Reichert'sche Zahl 451.
 — Rohmaterialien 447.
 — säuren, freie 460.
 — Schmelzpunkt 457 u. 466.
 — Seife 461.
 — specifisches Gewicht 455.
 — unverseifbare, fettähnliche Substanzen 462.
 — Verseifungszahl 454.
 — Wachsorten 471, 474.
 — Wasser 448.
 Filter, mit Salz- und Flusssäure ausgewaschene 21.
 Filterveraschung im feuchten Zustande 19.
 Filtriren, das — des Niederschlages 16.
 Fichtenharz 1060.
 Firnisse 1062.
 Fischmehl (Fischguano) 592.
 — Asche, Sand, Thon 592.
 — Feuchtigkeit 592.
 — Phosphorsäure 592.
 — Stickstoff 592.
 Fischtalg (als Hilfsstoff der Gerberei) s. Japantalg II 537.
 Flavin II 190.
 Flavescin 140.
 Fleisch II 626.
 — Cochenille 626.
 — Finnen 626.
 — Fuchsin 626.
 Fleischextract s. Diätetische Präparate II 644.
 Fleischmehl s. Fischmehl 592.
 Florentiner Lack (Carminlack) II 202.
 Flores cirae II 686.
 Fluor, Bestimmung in Handelsdüngern 581.
 Fluorescein II 115.
 Fluorescein 142.
 Französischer Purpur II 184.
 Friedrich'scher Patenthahn 66.
 Fruchtsäfte II 621.
 Fuchsin II 87.
 Fuchsin S II 89.
 Fuchsin, Nachweis von — im Orseilleextract II 186.
 Fundamentalabstand, Prüfung der Punkte des — bei Thermometern 183.
 Furfurol II 429.
 Fuselöl II 420.
 — Verfahren Roese - Stutzer-Reitmair 420.
 — Traube's capillarimetrische Methode 424.
 — Traube's Stalagmometer 425.
 Futterstoffe II 561.
 — Abfälle, gewerbliche 561.
 — Esterzahl 568.
 — Extractionsapparat 564.
 — Fett 563.
 — Fettsäuren, freie 567.
 — Feuchtigkeit 571.
 — Früchte 561.
 — Grünfutter 580.
 — Heu 580.
 — Jodzahl 569.
 — Kartoffeln 582.
 — Mineralstoffe, einzeln 571.
 — — zusammen 571.
 — Probenahme 561.
 — Proteinstoffe, Trennung von anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen 569.
 — Rohprotein 569.
 — Samen 561.
 — Sauerfutter 585.
 — Schlempe 585.
 — Spreu 580.
 — Stroh 580.
 — stickstofffreie organische Stoffe 575.
 — Topinambur 585.
 — Träger 585.
 — Verdaulichkeitsbestimmungen 576.
 — Vorbereitung der Proben 562.
 — Wurzeln 581.
G.
 Gabelklammer zur Lunge's Gasvolumeter 94.
 Gallein 142 und II 118.
 Gallocyanin II 102.
 Galloflavin II 127.
 Gallussäure II 61.
 Gas s. Steinkohlengas 925.
 Gasbürette nach Hempel 87.
 — nach Winkler-Hempel 91.
 Gasdruckmesser, einschenklicher von Langen-Lux 249.
 Gaswage nach Lux 98.
 Gaswasser 956.
 — Abflusswasser 957.
 Gaswasser.
 — Analyse, vollständige 958.
 — Salmiakgeist u. Chlorammonium aus Gaswasser 959 u. 960.
 — techn. Prüfung des schwachen u. starken Wassers 956.
 Gawalowski's Probestecher 27 u. 29.
 Gay-Lussac-Gase 252.
 — Gesamt-Acidität, Schwefel und Stickstoff 252.
 — salpetrige Säure 252.
 — Sauerstoff 252.
 — schweflige Säure 252.
 — Stickoxyd 254.
 — Stickoxydul 255.
 Gefüllte Seifen II 481.
 Gelbbeeren II 192.
 — Probefärben 193.
 Gelbholz II 191.
 — Morin 192.
 — Probefärben 192.
 Generatoröfen (zur Steinkohlengasfabrikation) 928.
 — Rauchgase 930.
 — Schieberstellung und Zug 929.
 — Temperatur 929.
 — Verbrauch an Wasser und Brennmaterial 929.
 Gerbbrühen II 549.
 — Brühenmesser 549.
 — Essigsäure 550.
 — Gerbsäure 550.
 — Kohlensäure 552.
 — Milchsäure 550.
 — Schwefelsäure 550.
 Gerbe-Extracte II 536.
 — Holz-Extracte 536.
 — Rinden-Extracte 536.
 Gerbstoffe II 517.
 — Asche 523.
 — Feuchtigkeit 523 u. 532.
 — Gantter's Methode 529.
 — Gewichtsmethode der Wiener Versuchsstation 523.
 — Gewichtsmethode von v. Schröder 528.
 — Löwenthal-v. Schröder's Methode 518.
 — Nichtgerbstoff 524.
 — organische Substanz, unlösliche 524.
 — Spindelmethode von v. Schröder 532.
 — zuckerähnliche Stoffe 533.
 Gerichtlich-chemische Untersuchungen II 719.
 — Alkaloide 755.
 — Allgemeines 719.

Gerichtlich-chem. Untersuchung.
 — Allgemeiner Untersuchungsgang 763.
 — Ammoniak 736.
 — Antimon 752.
 — Arsen 745.
 — Atropin 760.
 — Barium 754.
 — Blausäure 739.
 — Blei 742.
 — Blutnachweis 767.
 — Calcium 754.
 — Chloroform 763.
 — Chlorsäure-Extraction 729.
 — Chrom 754.
 — Colechicin 760.
 — Coniin 759.
 — Cyankalium 740.
 — Digitalin 761.
 — Eisen 754.
 — Haare 770.
 — Kali 735.
 — Kaliumchlorat-Salzsäure-Extraction 728.
 — Königswasser 733.
 — Kohlenoxyd 762.
 — Kupfer 743.
 — Morphin 755.
 — Natron 735.
 — Opium 756.
 — Oxalsäure 734.
 — Phosphor 736.
 — Picrotoxin 762.
 — Quecksilber 740.
 — Salpetersäure 733.
 — Salzsäure 733.
 — Samenflecken 774.
 — Schwefelsäure 732.
 — Silber 744.
 — Strychnin 757.
 — Wismuth 744.
 — Zink 753.
 — Zinn 753.
 Gerste II 304.
 — Eiweissstoffe 307.
 — Farbe und Geruch 306.
 — Keimfähigkeit 306.
 — Körnergewicht 305.
 — Mehligkeit des Kornes 305.
 — Schimmelbildung 306.
 — spec. Gewicht 305.
 — Sperrigkeit 305.
 — Volumgewicht 304.
 — Wasser 307.
 Geschliffene Seifen II 481.
 Gespinnstfasern II 215.
 — chemische Prüfung 218.
 — mikroskopische Prüfung 224.
 — Reagentien zur Prüfung 215.
 — vorbereitende Operationen 217.

Getreide, Nachweis in Kaffeepulver II 630.
 Getreideprüfer von Brauer II 304.
 Gewürze II 638.
 — alkoholischer Extract 639.
 — Asche 639.
 — mikroskopische Prüfung 638.
 — Pfeffer 640.
 — Tabelle von Gewürzanalysen 642.
 — Vanille 640.
 — Verfälschungen 638, 640.
 Glas 632.
 — Analyse 650.
 — Eigenschaften 643.
 — Glasmaterialien 632.
 — Glassatz 638.
 — Prüfung 646.
 — Schmelzfehler 643.
 Glycerin II 665, I 1003.
 — Acetinverfahren 1009.
 — Asche 1004.
 — Brechungsindex 1007.
 — Dextrin und Zucker 1005.
 — flüchtige organische Säuren 1005.
 — Gesamttrückstand 1004.
 — Rohglycerine 1003.
 — spezifisches Gewicht 1006.
 Gold 894.
 — bei Legiren mit Silber 895.
 — bei Legiren mit Cadmium 896.
 Granatwurzelrinde II 694.
 — Werthbestimmung 694.
 Graphit II 207.
 — reiner Kohlenstoff 207.
 — Kieselsäure und Sesquioxide 207.
 — Wasser 207.
 Grenadin (Grenade) II 95.
 Grünöl II 6.
 Guajacol II 673.
 Guajakkupfersulfatpapier 152.
 Guanophosphate 584.
 Guignet's Grün II 196.
 Gummi, arabischer 559.
 — Ersatz-Gummis 563.
 — Senegalgummi 559.
 — Tragantgummi 560.
 — Unterscheidung von arabischem Gummi, Senegalgummi und Dextrin 561.
 Gummigutti, Nachweis in bitteren Likören II 442.
 Guttapercha 1050.
 Gyps 736.
 — Anhydrit 737.
 — cubisches Gewicht 738.

Gyps.
 — Verunreinigungen 737.
 — Wasser 737.
 „Gypstreiben“ des Cementes 714.

H.

Haare als Rohstoff für Blutlaugensalzfabrikation 517.
 Haarhygrometer 1085.
 Hämatoxylin 143.
 Hämatoxylinpapier 152.
 Hamburgerweiss II 210.
 Handelsdünger 565.
 — allgemeine Untersuchungsmethoden 566.
 — Probenahme 565.
 — specielle Vorschriften für die Untersuchungen 583.
 — Vorbereitung der Proben 566.
 Harnanalyse II 707.
 — Anilin 715.
 — Blut 716.
 — Chlor 708.
 — Cystin 709.
 — Eiweiss 712 u. 716.
 — Gallensäuren 715.
 — Gallfarbstoffe 715.
 — Hämoglobin 715.
 — Harnsäure 710.
 — Harnsedimente 716.
 — Harnstoff 709.
 — Harnzylinder 717.
 — Indigobildende Substanz 711.
 — Infusorien 717.
 — Kreatinin 711.
 — Phosphorsäure 708.
 — Pilze 717.
 — Rhodan 709.
 — Schleim 717.
 — Schwefelsäure 708.
 — Schwefelwasserstoff 715.
 — Zucker 713.
 Hartgummi 1049.
 Harze 1056.
 — Allgemeines 1056.
 — chemische Untersuchung 1056.
 — Fichtenharz 1060.
 — Anhang, Siegelack 1060.
 — Lacke (Firnisse) 1062.
 Harzseifen II 481.
 Hefe II 417.
 — Gährkraft 417.
 — mikroskopische Prüfung 419.
 — Säuren, flüchtige 419.
 — Stärke in der Presshefe 420.

Hefe.
 — Stickstoffgehalt und Stickstoffumsatz 420.
 — Triebkraft 418.
 Hefnerlampe (für Photometrie) 978.
 Heizwerth von Brennmaterialien 771.
 Helianthin II 107.
 Hematine II 178.
 Hempel's Apparate zur technischen Gasanalyse 86.
 Herzfeld'scher Apparat (zur Best. von Fuselöl) II 421 u. 441.
 Hexanitrodiphenylamin II 120.
 Himbeersyrup II 622.
 — Unterscheidung vom künstlichen 622.
 Hochdruckdampfprobe (von Cement) 712.
 Hochofenschlacken (als künstliche Puzzolanen) 681.
 Hofmann's Violet II 89.
 Holländerweiss II 210.
 Holz-Extracte, Verwendung in der Gerberei II 536.
 Holzgeist s. Methylalkohol II 63.
 Holzgeist (als Denaturierungsmittel) II 430.
 — Abscheidung mit Natronlauge 430.
 — Aceton 430.
 — Aufnahmefähigkeit für Brom 431.
 — Farbe 430.
 — Mischbarkeit mit Wasser 430.
 — Siedetemperatur 430.
 Homotropin II 680.
 Honig II 622.
 — Asche 626.
 — Drehungsvermögen 621.
 — Mehl, Stärke, Dextrin 625.
 — Melasse 625.
 — Rohrzucker 623.
 — Stärkezuckersyrup 623.
 — Trockensubstanz 625.
 — Wasserzusatz 625.
 Hopfen II 310.
 — äussere Eigenschaften 310.
 — geschwefelter Hopfen 311.
 — Hopfenmehl 310.
 — „Verbesserungen“ des Hopfens 312.
 Horn als Rohstoff für Blutlaugensalzfabrikation 517.
 Hortensien-Blau II 155.
 Hüttenrauch, schädliche Wirkung des 776.

Hüttenrauch.
 — Allgemeines 776.
 — analytischer Nachweis 778.
 Hydraulischer Kalk 682.
 — lösliche Kieselsäure 682.
 — grober u. feiner Sand 683.
 Hydraulischer Modul 688.
 Hygrometer 1084.
 Hyoscynhydrobromid II 681.

I.

Indicatoren 107.
 — Allgemeines 107.
 — Empfindlichkeitstabelle von Trommsdorff 111.
 — Empfindlichkeitsgrenze von Reagenzpapieren 112.
 — technisch wichtige 112.
 — technisch weniger wichtige 135.
 — Aethylorange 135.
 — Alizarin 135.
 — Apfelsininctur 136.
 — Azolithmin 117.
 — Benzopurpurin 136.
 — Blau von Poirrier 136.
 — Blauholtzinctur 138.
 — Cochenilletinctur 133.
 — Congoroth 139.
 — Curcumin 140.
 — Flavescin 140.
 — Fluorescein 142.
 — Gallein 142.
 — Hämatoxylin 143.
 — Indigblauschwefelsäure 143.
 — Lackmoid 127.
 — Lackmus 112.
 — Lehmann-Petri'scher Farbstoff 143.
 — Mesitylenchinon 144.
 — Methylorange 118.
 — α -Naphtholbenzein 144.
 — Naphtolgrün 130.
 — Nitrophenol 145.
 — Phenacetolin 134.
 — Phenolphthalein 123.
 — Polysulfid-Indicator 145.
 — Rosolsäure (Corallin) 132.
 — Tropäolin 00 146.
 — Tropäolin 000 146.
 Indicatoren-Papiere, technisch wichtige 146; technisch weniger wichtige 151.
 Indigblauschwefelsäure 143 u. II 165.
 Indigcarmin II 165.
 Indigo II 159.
 — Asche 167.
 — äussere Prüfung 160.
 — Feuchtigkeit 167.
 — Handelssorten 160.

Indigo.
 — Künstlicher Indigo 163.
 — organische Beimengungen 167.
 — Oxydationsmethoden 171.
 — Probefärben 167.
 — Reductions-Methoden 170.
 — specifisches Gewicht 166.
 — Werthprüfungen, praktische 172.
 Indigoersatz II 178.
 Indigopurpur II 166.
 Indigo, rother II 184.
 Indigviolett II 166.
 Indophenol II 101.
 Induline II 103.
 Invertzucker II 396.
 Irispapier 152.

J.

Japantalg (als Hilfsstoff in der Gerberei) II 537.
 — Dégrasbildner 537.
 — leimartige Substanzen 537.
 — Schmelzpunkt 537.
 Jenaer Normalglas 179.
 Jod II 70.
 — Chlorjod, Jodeyan 70.
 Jodäthyl II 68.
 Jodkaliumstärkelösung 170.
 Jodkaliumstärkepapier 152.
 Jodlösung, titrirte 164.
 Jodmethyl II 67.
 — Phosphor- und Schwefelgehalt 67.
 Jodoform II 659.
 Jodzinkstärkelösung 170.

K.

Käse II 612.
 — Asche 612.
 — Fett 612.
 — Feuchtigkeit 612.
 — Milchzucker 612.
 — Proteinsubstanz 612.
 — Verfälschungen 613.
 Kaffee II 628.
 — gebrannte, künstliche 629.
 — — — Beschwerung mit Wasser und Zucker 629.
 — Asche 631.
 — Bohnen, rohe, künstliche Färbung 628.
 — Caffein 631.
 — Fett 631.
 — Pulver, Verfälschungen 630.
 — Surrogate 630, 631.
 — Wasser 629.
 Kaiser-Grün II 194.
 Kaiserschwartz (aus Blaubholz) II 178.

- Kali, Bestimmung in Handelsdüngern 580.
 — im Kainit 580.
 — im Peruguano 580.
 Kalisalpeter 525.
 — Abfallsalz 528.
 — Chlornatrium 530.
 — empirische Salpeterproben 532.
 — Feuchtigkeit 532.
 — Kalisalpeter 530.
 — Laugen 525.
 — Magnesia 531.
 — Rohstoffe 525.
 — Unlösliches 531.
 Kalisalpeter (als Rohstoff für Handelsdünger) 588.
 Kalisalze 592.
 — Kali 592.
 — Unlösliches 592.
 — Wasser 592.
 Kaliseifen II 481.
 Kalisulfat aus Stassfurter Chlorkalium 502.
 — freie Säure und Chlorkalium 503.
 — Feuchtigkeit und Rückstand 503.
 — Gesamt-Kali 502.
 — Gesamtschwefelsäure 503.
 Kalisulfat aus Schlempekohle 504.
 — schwefelsaures Natron 504.
 Kaliumbichromat II 81.
 — schwefelsaures Kali 81.
 Kaliumbromid II 655.
 Kaliumchlorat II 656.
 Kaliumjodid II 655.
 Kalk, gebrannter 667.
 — Analyse 669.
 — Ausgiebigkeit 669.
 — Probenahme 668.
 — Prüfung des Dünger-Kalkes 669.
 — rasche Prüfung 669.
 Kalk, Bestimmung in Handelsdüngern 582.
 Kalkmilch 674.
 — Aetzkalk 676.
 — Analyse, vollständige 676.
 — Gesamtkalk 674.
 — kohlenaurer Kalk 674.
 — Sand 676.
 — spezifisches Gewicht 674.
 Kalkmilch-Rückstand 676.
 — Kalk 677.
 — größere u. feinere Steine 677.
 — Wasser 678.
 Kalkmörtel 670.
 — Apparat von Holmblad 673.
 — Auswahl der Steine 671.
 Kalkmörtel.
 — Bewohnbarkeit eines Hauses 673.
 — Feuchtigkeit 673.
 — gröbere Steine 673.
 — Güte des Kalkes 672.
 — Hydratwasser 673.
 — Kohlensäure 674.
 — Verhältniss von Sand zu Kalk 670.
 Kalkphosphatlösung, titrirte 167.
 Kalksand-Pisébau 743.
 Kalksandziegel 743.
 „Kalkschatten“ II 534.
 Kalkschlamm 409.
 Kalkstein 656.
 — Allgemeines 656.
 — Analyse 658.
 — abgekürzte technische Prüfung 665.
 Kalkstein, gebrannter und gelöschter Kalk zur Chlorkalkfabrikation 460.
 Kamptulikon 1052.
 Kasseler Gelb II 189.
 Kasseler Braun II 207.
 Kaustische Soda 405.
 — Aetznatron 410.
 — ausgesoggte Salze 408.
 — Bodensatz 409.
 — kaustische Lauge 406.
 — kaustische Sodasalzlaugen 413.
 — kaustisches Sodasalz 412.
 Kautschuk 1032.
 — chemische Prüfung 1042.
 — Gewinnung 1032.
 — Kautschuk - Ersatzmittel 1049.
 — physikalische Prüfung 1040.
 — Untersuchung 1039.
 — Verarbeitung 1034.
 Kernseifen II 481.
 Kerzenfabrikation 988.
 — Ceresinkerzen 999.
 — Paraffinkerzen 1001.
 — Stearinkerzen 988.
 — Wachskerzen 997.
 Kerzenmaterial (technische Stearinsäure) 994.
 — Carnaubawachs 995.
 — Neutralfett 994.
 — Neutralfett u. Kohlenwasserstoffe 994.
 — Oelsäure 994.
 — Paraffin u. Ceresin 995.
 Kesselbraun (Umbra) II 207.
 Kiesabbrände 239.
 — Schwefel 239.
 — Kupfer 240.
 Kindermehle s. Diätetische Präparate II 648.
 Kirchberger Grün II 194.
 Kjeldahl's Stickstoffbestimmung 568
 Knochenkohle II 288.
 — Entfärbungskraft 291.
 — kohlenaurer Kalk 288.
 — Wasser 288.
 Knochenmehl 591.
 — Feuchtigkeit 591.
 — Haut und hornartige Stoffe 591.
 — Phosphorsäure 591.
 — Stickstoff 591.
 Knochenmehl, aufgeschlossenes 591.
 — Gesamt-Phosphorsäure 591.
 — lösliche Phosphorsäure 591.
 — Stickstoff 591.
 Knochenphosphate 584.
 Knop-Wagner's Azotometer 68.
 Kobalt 915.
 — Smalteprobe 915.
 — elektrolytische Bestimmung 916.
 Kobaltfarben II 158.
 — Coeruleum 158.
 — Kobalt-Ultramarin 158.
 — Smalte 158.
 Kobaltgrün II 196.
 Kobaltpapier 152.
 Kobaltultramarin II 158.
 Kochsalz 287.
 — Durchschnittsprobe 290.
 — Gesamt-Chlor 293.
 — gewöhnliches Salz 290, denaturirtes Salz 294.
 — Kalk und Magnesia 294.
 — Schwefelsäure 293.
 — Unlösliches 293.
 — Wasser 291.
 Kohlenoxyd, Nachweis in Luft 1094.
 Kohlensäure, Bestimmung in Betriebsgasen 55; rasche Bestimmung gebundener — in festen Substanzen u. Flüssigkeiten (durch Messung des verdrängten Wassers) 78; dito in Gasen (durch Absorption in Meterröhren) 81; nach Bunte 51; nach Orsat 61; nach Winkler 85; nach Hempel 86; nach Winkler-Hempel 91.
 Kohlensaures Natron, titrirte Lösung von 159.
 Kohlenstoff, freier im Theer II 15.
 Korksteine 744.

Kornbranntwein, künstlicher II 440.
 Kraut-Orseille II 181.
 Kremserweiss II 210.
 Kressol II 54.
 — Metakressol 54.
 — Orthokressol 54.
 — Parakressol 54.
 Kreuzbeeren s. Gelbbeeren II 192.
 Krystallsoda 399.
 — deren Mutterwasser 399.
 Kuchen-Cochenille II 202.
 Kümmelöl II 689.
 Künstliche Steine 742.
 — Kalksandziegel 743.
 — Korksteine 744.
 — Kunstsandsteine 744.
 — rheinische Schwemmsteine 744.
 — Schlackensteine 744.
 Küpen-Methoden (z. Best. des Indigblaus) II 170.
 Kunstsandsteine 744.
 Kupfer, Bestimmung in Stahl, 885.
 Kupfer 898.
 — elektrolytische Bestimmung 900.
 — Bestimmung nach Weil 898.
 nach Parkes 899.
 Kupferchlorid II 73.
 Kupferfarben, blaue II 157.
 — Bergblau 157.
 — Bremerblau 158.
 Kupferfarben, grüne II 194.
 — Braunschweiger Grün 195.
 — Casselmann's Grün 195.
 — Scheele's Grün 196.
 — Schweinfurter Grün 194.

L.

Laboratoriumsanalysen 32.
 — Analysen d. Laboratoriums-
 titrirungen 33.
 — Analysen und Obliegenheiten
 des Laboratoriumschemikers
 35.
 — Sammeln, Auswechseln und
 Aufbewahren der Proben 32.
 Laboratoriumschemiker 35.
 Laboratoriumstitrirungen 33.
 Lac-Dye II 204.
 — Probefärben 204.
 — Unterscheidung von Persio
 204 und von Cochenille
 205.
 Lacke 1062.
 Lackmoid 127.
 Lackmoidpapier 149.
 Lackmus 112.

Lackmus.
 — Darstellung von reinem Lack-
 mus 115 u. 116.
 — Herstellung einer empfind-
 lichen Lackmustinctur 113,
 114, 116 u. 117.
 Lackmuspapier 146.
 Lärchenschwamm, Nachweis in
 bitteren Likören II 442.
 Langen-Lux'scher einschenkli-
 ger Gasdruckmesser 249.
 Langsambinder (Cemente) 706.
 Laugenglycerin 1003.
 Lavendelöl II 689.
 Leder II 534.
 — Abfälleverwerthung 559.
 — Asche 555.
 — Auslaugungsverlust 556.
 — Auswaschverlust 556.
 — — Füllen desselben mit
 Magnesia 556.
 — Beschwerung (mit Mineral-
 salzen, Traubenzucker, Ex-
 tract) 558.
 — Brühmesser 549.
 — Dégras 542.
 — Durchgerbung 553.
 — Eidotter, conservirte 548.
 — gelöste Eiweisskörper im
 Weichwasser 535.
 — Fettgehalt 555.
 — Fischtalg 537.
 — Gerbung, Art der 559.
 — Holzextracte 536.
 — Hilfsstoffe 534.
 — Leder, Kennzeichen von
 gutem 554.
 — Rindenextracte 536.
 — Säurebestimmung in Gerb-
 brühen 550.
 — Thran 537.
 — Traubenzucker 557.
 — Unschlitt 536.
 — Volumgewicht 555.
 — Wasser 555.
 Leder als Rohstoff für Blut-
 laugensalzfabrikation 517.
 Ledergelb II 95.
 Ledermehl 588.
 — Feuchtigkeit 588.
 — Phosphorsäure 589.
 — Stickstoff 589.
 Leguminosenmehle, präparirte
 s. diätetische Präparate II
 648.
 Lehmann-Petri'scher Farbstoff
 (als Indicator) 143.
 Leichtbenzol II 11.
 Leichtöl (Theerdestillation) II 6.
 Leim 551.
 — Asche 552.

Leim.
 — Eigenschaften eines guten
 551.
 — fremde Stoffe 554.
 — Geruch 554.
 — Leimproben, praktische 551.
 — Säuregehalt 553.
 — Trockenfähigkeit 553.
 Leuchtgasanalyse 967.
 — Allgemeines 967.
 — dampfförmige Kohlenwasser-
 stoffe 968.
 Leuchtgas s. Steinkohlengas 925.
 Liebig, M., Apparat zur Sauer-
 stoffbestimmung 83.
 Liköre II 439.
 — bittere 442.
 — Invertzucker 441.
 — Rohrzucker 441.
 — Verfälschungen bitterer
 Liköre 442.
 Linoleum 1051.
 Liter, wahres und Mohr'sches
 187.
 Lösungen, titrirte für Dünger-
 untersuchungen 165.
 Louisen-Blau II 155.
 Luft 1084.
 — Feuchtigkeit 1084.
 — Kohlenoxyd 1092.
 — Kohlensäure 1087.
 — organische Substanzen,
 Staub und Mikroorganismen
 1099.
 — Temperatur 1084.
 „Lufttreiben“ des Cementes 714.
 Lunge's Gasvolumeter 92.
 — Nitrometer 63, 326.
 Lux'sche Gaswage 98.
 Lysol II 706.

M.

Maassanalyse 107.
 Magdalaroth II 96.
 Magnesiatreiben des Cementes
 714.
 Maische, a) süsse II 407.
 — Dextrin 412.
 — Maltose 411.
 — mechan. Prüfung 409.
 — saccharometrische Prüfung
 407.
 — unaufgeschlossene Stärke
 409 u. 411.
 — vergärbare Kohlehydrate
 411.
 — Verlauf der Zuckerbildung,
 Controle des 410.
 — b) vergohrene II 412.
 — Alkohol 416.
 — Dextrin 415.

- Maische.
 — Diastase 414.
 — Gährungsprocess, Controle des 415.
 — Maltose 414.
 — mikroskopische Prüfung der Hefe 414.
 — saccharometrische Prüfung 412.
 — Säure 415.
 — Trebergehalt 415.
 — Vergährungsgrad 412.
 Malachitgrün II 92.
 Maltose II 395.
 Malz II 307.
 — äussere Kennzeichen 307.
 — Extractausbeute 308.
 — Malzausbeute der Gerste 307.
 — Treber 309.
 — Wasser 308.
 Malz (zur Spiritusfabrikation) II 405.
 — diastatische Wirkung 405.
 — Säure 406.
 Manchesterbraun II 105.
 Mangan 917.
 — Bestimmung in Erzen 917.
 Manganstahl 874.
 Martiusgelb II 119.
 Matthieu-Plessy's Grün II 196.
 Mauveïn II 97.
 Medicinische Seifen II 695.
 — Alkali 696.
 — Alkali, freies 696.
 — Alkalicarbonat 696.
 — Carbolseife 697.
 — Fettsäure 695.
 — metallische Verunreinigungen 696.
 — Sublimatseife 697.
 — Verfälschungen 696.
 — Wasser 695.
 Mehl II 613.
 — Alaun 615.
 — Backfähigkeit 618.
 — Chloroformprobe 616.
 — Feuchtigkeit 614.
 — Klebergehalt im Weizenmehle 614.
 — Kleisterbildung 618.
 — mineralische Beimengungen 615.
 — Mutterkorn 617.
 — Unkräutersamen 617.
 — Weizenmehl im Roggenmehl und umgekehrt 614.
 Melasse (als Rohmaterial für Spiritus) II 402.
 — Gährfähigkeit 403.
 — Zucker 402.
 Meldola'sches Blau II 102.
 Mennige II 197.
 — Blei, gesammtes 199.
 — Bleiglätte 197.
 — Bleioxyd, rothes 199.
 — Glühverlust 199.
 — Mennige 198.
 — Superoxyd 199.
 Menthol II 691.
 Mergel (als Rohmaterial für Cementfabrikation) 686.
 Mesitylenchinon (als Indicator) 144.
 Messkolben, Prüfung auf Richtigkeit 185.
 Messutensilien, Prüfung der 176.
 Metadioxybenzol II 673.
 Metalle, die übrigen ausser Eisen 888—924.
 Metaxylo II 30.
 Methylacetanilid II 676.
 Methylalkohol II 63.
 — quantitative Bestimmung 63.
 — Aceton 65.
 Methylanilin II 46.
 — Monomethylanilin 46.
 — Dimethylanilin 47.
 Methyläthylamin II 50.
 Methylblau II 100.
 Methylgrün II 92.
 Methylorange 118.
 Methylviolett II 89.
 Milch II 588.
 — Albumin 600.
 — Asche 602.
 — Caseïn 600.
 — Conservierungsmittel 603.
 — Fett 594.
 — Milchsucker 602.
 — spec. Gewicht d. Milch 589.
 — des Milchserums 592.
 — Trockensubstanz 593.
 — Verfälschungen 588.
 — Wasser 593.
 — Wasserzusatz 592.
 Mineral-Blau II 155.
 Mineralfarben II 155.
 — blaue 155.
 — braune 207.
 — gelbe 187.
 — grüne 194.
 — rothe 197.
 — schwarze 207.
 — weisse 208.
 Mineralgrün II 196.
 Mineralphosphate 583.
 Mineralweiss II 213.
 Minimetrischer Apparat von Winkler-Lunge 819, von Lunge-Zeckendorf 1088.
 Mitisgrün II 194.
 Mittelbinder 706.
 Mittlergrün II 196.
 Modul, hydraulischer 688.
 Mörtelindustrie 655.
 — Gyps 736.
 — hydraulischer Kalk 682.
 — Kalkmilch 674.
 — Kalkmörtel 670.
 — Kalkstein 656 u. Kalk 667.
 — künstliche Steine 742.
 — Portlandcement 683.
 — Puzzolanen 680.
 — Romancement 682 u. 727.
 — Wasserglas 739.
 Mohr'sches Liter 187.
 Molybdänlösung 166.
 Molybdänrückstände, Verarbeitung von 173.
 Molybdänsäure-Methode 574.
 Monatsdurchschnitt 43.
 Monatsmittel 42.
 Mond's Chlorgewinnung aus Chlorammonium 436.
 Mond's Regenerations-Verfahren für Sodarückstand 365; seine analytische Controle 377.
 Monoäthyleosin II 116.
 Monomethylanilin s. Methylanilin II 46.
 Morin II 192.
 Morphinhydrochlorid II 682.
 Münchener Stearinkerze (s. photometrische Versuche) 978.
 Musivgold II 214.
 Mutterlaugen der Krystalsoda 399, der Salzsoolen 286, der Le Blanc-Soda 361.

N.

- Nachträge (zu Lunge's Nitrometer u. Gasvolumeter) 1142.
 — (zu Leder) II 776.
 Nachwirkungserscheinungen bei Thermometerglas 180.
 Nadelapparat von Tetmayer (für Cementprüfung) 705.
 Nähmaterial (für Verbandstoffe) II 702.
 Nahrungsmittel II 588.
 — Brot 618.
 — Butter 606.
 — Cacao 635.
 — Chokolade 635.
 — condensirte Milch 604.
 — Conditoreiwaaren 618.
 — Fleisch 626.
 — Fleischwaaren 626.
 — Fruchtsäfte 621.
 — Gewürze 638.
 — Honig 621.
 — Käse 612.
 — Kaffee 628.

- Nahrungsmittel.
 — Mehl 613.
 — Milch 588.
 — Schweineschmalz 609.
 — Thee 632.
 — Wurst 627.
 — Zucker 621.
 Naphtalin (Steinkohlentheerdestillation) II 9, 12 u. 31.
 Naphtalinrosa II 96.
 Naphtagarin II 128.
 Naphtionsäure II 57.
 Naphtol II 54.
 — α -Naphtol 54.
 — β -Naphtol 55.
 α -Naphtolbenzein (als Indicator) 144.
 Naphtolblau II 102.
 β -Naphtoldisulfosäuren, Farbstoffe aus II 110.
 Naphtolgelb S II 119.
 Naphtolgrün II 129.
 — als Indicator I 130.
 Naphtylamin II 50.
 — α -Naphtylamin 50.
 — β -Naphtylamin 51.
 Naphtylamingelb II 119.
 Naphtylphenylamin II 51.
 Napolin II 116.
 Natriumaluminat 417.
 — Kieselsäure 419.
 — Natron und Thonerde 417.
 — Rückstand, unlöslicher 419.
 Natriumbichromat II 81.
 Natriumbromid II 655.
 Natriumnitratbestimmung im Salpeter 318.
 Natriumnitrit II 79.
 — Bestimmung 79.
 Natroncellulose II 488.
 Natronlauge, titrirte 158.
 Natronseifen II 481.
 Nelkenöl II 690.
 Nessler's Reagens 169.
 Neu-Blau II 102 u. 155.
 Neuwieder Grün II 194.
 Nicht-Theer-Farbstoffe, die wichtigeren Mineral- u. organischen — II 155.
 — blaue Farben 155.
 — braune Farben 207.
 — gelbe Farben 187.
 — grüne Farben 194.
 — rothe Farben 197.
 — schwarze Farben 207.
 — weisse Farben 208.
 — Anhang: Bronzefarben 213.
 Nichttrocknende Oele II 464.
 Nickel 915.
 — elektrolytische Bestimmung 916.
 Nickelstahl 883.
 Niederschlag, Ausfällen des 15.
 — Auswaschen 19.
 — Glühen 19.
 — Stehenlassen 15.
 — Trocknen 19.
 Nigrosaline II 178.
 Nitranilin II 53.
 — m-Nitranilin 53.
 — p-Nitranilin 53.
 Nitroalizarin II 124.
 Nitrobenzol II 33.
 — leichtes und schweres 33.
 — Siedepunktverhältnisse 33.
 Nitrofarbstoffe II 118.
 — Aurantia 120.
 — Binitronaphtol 119.
 — Naphtolgelb S 119.
 — Pikrinsäure 118.
 Nitrokörper, feste 538.
 — Binitrocellulose 539.
 — Cellulose, nicht nitrirte 539.
 — kohlenaurer Kalk 539.
 — Mononitrocellulose 539.
 — qualitative Prüfung 538.
 — Salpeter 539.
 — Stickstoff, Gesamt- 539.
 — Nitrocellulose — 539.
 — Trinitrocellulose 539.
 — Unlösliches 539.
 Nitrokörper, flüssige 540.
 — Binitrocellulose 541.
 — chlorsaures Kali 541.
 — Feuchtigkeit 541.
 — Kampher 541.
 — Mononitrocellulose 541.
 — Nitroglycerin 541.
 — Paraffin 541.
 — qualitative Prüfung 540.
 — Schwefel 541.
 — Trinitrocellulose 541.
 Nitrometer von Lunge 63.
 Nitronaphtalin II 34.
 Nitrose des, Gay-Lussac's 249.
 — salpetrige Säure 249.
 — Stickstoffverbindungen insgesamt 251.
 Nitrophenol (als Indicator) 145.
 Nitrotoluol II 34.
 Nöbel'scher Schlämmapparat 102.
 Normalglas, Jenaer 179.
 Normalthermometer 179.
 Nudeln II 621.
 — Binitrokresol 621.
 — Pikrinsäure 621.
 ○.
 Obstessig II 446.
 Oel-Blau II 155.
 Oellacke 1062.
 Olein (Elaïn, technische Oelsäure) 995.
 — Leinölsäure 996.
 — Neutralfett und Kohlenwasserstoffe 995.
 — Palmitinsäure und Stearinsäure 995.
 Oleomargarin 996.
 Olivenöl II 470.
 — Cottonöl 471.
 — Erdnussöl 471.
 — Sesamöl 470.
 — Verfälschungen 470.
 Opium II 693.
 — Morphin 693.
 Orange I II 108.
 Orange II II 109.
 Orange III II 107.
 Orange IV II 106.
 Orangeblüthenöl II 688.
 Orellin II 194.
 Organische Nicht-Theerfarbstoffe II 159.
 — blaue 159.
 — gelbe 190.
 — rothe 201.
 Orlean II 193.
 — Asche 193.
 — Bixin und Orellin 194.
 — Probefärben 193.
 Orsat'scher Apparat 61.
 Orseilleersatz II 111.
 Orseillepräparate II 181.
 — Farbstoffgehalt der Flechten 183.
 — französischer Purpur 184.
 — Kraut-Orseille und Erd-Orseille 181 u. 182.
 — Orseilleextract 183.
 — — Verfälschung mit Blauholz- oder Rothholzextract 185.
 — — mit Fuchsin 185.
 — Orseille in Teig 183.
 — Persio 184.
 — Probefärben 185.
 Orthooxybenzoesäure II 668.
 Orthodioxylbenzol-Monomethyläther II 673.
 Orthosulfaminbenzoesäureanhydrid II 670.
 Orthoxylol II 30.
 Oxalsäure II 70.
 Oxalsäure, Normal- 157.
 p-Oxyäthylacetanilid II 677.
 Oxyallyltricarbonsäure II 666.
 Oxydations-Methoden (z. Best. des Indigblaus) II 171.
 Oxytoluyltropheinhydrobromid II 680.

P.

- Päonin II 121.
 Palladiumchlorürpapier 152.
 Palmöl (als Rohstoff der Stearin-
 kerzenfabrikation) 993.
 — freie Fettsäuren 993.
 — Palmkernöl 993.
 Papagei-Grün II 194.
 Papier II 497.
 — absolute Festigkeit 497.
 — Asche 499.
 — Dicke 505.
 — Gewicht pro qm 505.
 — Holzschliff 504.
 — Leimung 504.
 — mikroskopische Prüfung 501.
 — Säure, freie 504.
 — Widerstand gegen Zerknit-
 tern 499.
 — Zugfestigkeitsprüfer von
 Wendler 496.
 Paraffinkerze des Vereins der
 Gas- und Wasserfachmänner
 (für Photometrie) 978.
 Paraffinkerzen 1001.
 — Schmelzpunkt des Paraffins
 1002.
 Paraffin- und Mineralöl-Indu-
 strie 1011.
 — Allgemeines 1011.
 — Handelsöle 1023.
 — Handelsparaffin 1022.
 — Hilfsstoffe des Betriebes
 1021.
 — Rohöl 1018.
 — Rohparaffin 1019.
 — Schweißkohle 1014.
 — Theer 1017.
 Paraphenylblau II 103.
 Paraxylol II 30.
 Pariser Blau II 155.
 Pariser Lack (Carminlack) II
 202.
 Patentblau II 93.
 Patentbahn von Friedrichs 66.
 Pannetier's Grün II 196.
 Pech (im Steinkohlentheer) II
 7 u. 15.
 — Erweichungstemperatur 16.
 — „flüssiger Zustand“ (prac-
 tischer Schmelzpunkt) 16.
 — Pechrendement 15.
 — Schmelzpunkt 15.
 Pepton s. diätetische Präparate
 II 644.
 Perkin's Violett II 97.
 Perlweiss II 211.
 Permanentweiss II 213.
 Persio II 184.
 Perugano 589.
 — Ammoniakstickstoff 589.
 Perugano.
 — Feuchtigkeit 590.
 — Gesamtstickstoff 589.
 — organischer Stickstoff 589.
 — Salpetersäurestickstoff 589.
 — unlösliche Phosphorsäure
 590.
 — wasserlösliche Phosphor-
 säure 590.
 Perugano, aufgeschlossener
 589.
 — lösl. Phosphorsäure 589.
 — Stickstoff 589.
 Petroleum 980.
 — Entflammungspunkt 981.
 — fractionirte Destillation 983.
 — organoleptische Prüfung 980.
 — photometrische Messung 984.
 — specif. Gewicht 980.
 — sonstige Prüfungen 984.
 — Anhang, Asphalt 986.
 Pfeffer II 640.
 — Piperin 640.
 — Rohfaser 641.
 — Stärkemehl 641.
 — Stickstoff 641.
 — Verfälschungen 641.
 — Wasser 641.
 Pfefferminzöl II 690.
 Phenacetin II 677.
 Phenol II 53; s. auch Carbol-
 säure.
 Phenol (als Arzneimittel) II 666.
 Phenolphtalein 123.
 Phenolphtaleinpapier 152.
 Phenylacetamid II 674.
 Phenylcarbonsäure II 667.
 Phenylchloroform II 59.
 Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon
 II 678.
 Phenylenbraun II 105.
 Phenylendiamin II 52.
 — Metaphenylendiamin 52.
 — Paraphenylendiamin 52.
 Phenylsalicylat 669.
 Phloxin II 117.
 Phosphatschlacken 585.
 Phosphor II 94.
 — Arsen 547.
 — fester Rückstand 547.
 — Gehalt des rothen Phosphors
 an weissem 547.
 Phosphormolybdänsäure 171.
 Phosphorsäure, Bestimmung der
 in Handelsdüngern 573.
 — citratlösliche Phosphorsäure
 578.
 — gewichtsanalytische Bestim-
 mung der unlöslichen und
 Gesamt-Phosphorsäure 574.
 Phosphorsäure.
 — gewichtsanalytische Bestim-
 mung der wasserlöslichen
 Phosphorsäure 577.
 — maassanalytische Bestim-
 mung der wasserlöslichen
 Phosphorsäure 577.
 Phosphorwolframsaures Natron
 171.
 Photometrie 976.
 Phtalsäure und Phtalsäureanhy-
 drid II 61.
 Phtalsäurefarbstoffe (Phtaleine)
 II 115.
 — Eosin 115.
 — Eosinscharlach 116.
 — Erythrosin 117.
 — Fluorescein 115.
 — Gallein und Coerulein 118.
 — Phloxin, Cyanosin und Rose
 bengale 117.
 — Rhodamin 117.
 — Spriteosin 116.
 Physostigminsalicylat II 681.
 Pikrinsäure II 118.
 Pipetten, Prüfung auf Richtig-
 keit 190.
 Platin 920.
 — docimastische Probe für
 Platinlegirungen 920.
 Platinlösung 169.
 Platinrückstände, Verarbeitung
 von 171.
 Platintiegel, Reinigen der 22.
 Plattenprobe (von Cement) 710.
 Polirroth II 197.
 Polysulfid-Indicator 145.
 Ponceau R, RR und RRR II
 111.
 Portlandcement 684.
 — Bindezeit 705.
 — chemisch-physikalische Prü-
 fung 693.
 — Druckfestigkeit 723.
 — Eigenschaften 689.
 — Grundzüge der Fabrikation
 684.
 — mechanische Prüfung 702.
 — — Romancementes 727.
 — Verfälschungen 698.
 — vergleichende Festigkeits-
 prüfungen von Portland-,
 Roman- u. Schlackencement
 733.
 — Zugfestigkeit 716.
 Porzellan s. Thonwaren 611.
 Potasche 497.
 — Chlorkalium 497 u. 507.
 — Gesamt-Alkalinität 507.
 — Gesamt-Kali 507.
 — Kalisulfat 502.

- Potasche.
 — kieselensaures Kali 507.
 — kohlenensaures Kali 507.
 — kohlenensaures Natron 508.
 — phosphorsaures Kali 507.
 — Potasche 506.
 — Potaschlage 505.
 — Potaschschmelzen 504.
 — Schlempekohle 509.
 — Schmelzrückstand 508.
 — schwefelsaures Kali 506.
 — Unlösliches 507.
 — Wasser 508.
 Potaschlage 505.
 — Aetz-Kali 505.
 — Ferrocyankalium 505.
 — kohlenensaures Kali 506.
 — kohlenensaures Natron 506.
 — spezifisches Gewicht 505.
 Potaschschmelzen 504.
 — Gesamt-Alkalinität 504.
 — Schwefelkalium und schwefelsaures Kali 505.
 — unterschwelligsaures Kali 505.
 — wasserlösliches Kali 505.
 Potaschschmelzrückstand 508.
 — Gesamt-Kali 508.
 — wasserlösliches Kali 508.
 Potaschschmelzrückstand, oxydirter 509.
 — Chlorcalcium 509.
 — Gesamt-Kali 509.
 — Schwefel 509.
 Präcipitirte Phosphate 586.
 Presshefe s. Hefe II 417.
 — Stärke 420.
 Presstalg 996.
 Preussisch-Blau II 155.
 Primerose II 116.
 Primulin II 127.
 Probefärben der Theerfarbstoffe II 84.
 Probekisten 25.
 Probenahme fester Materialien 24, flüssiger Materialien 28, der Gase 30.
 Probetecher 26.
 — von Gawalowski 27 u. 29.
 Propenylalkohol II 665.
 Pseudocumidin II 46.
 Psychrometer 1087.
 Pulvern der Substanz 9.
 Purpurin II 125.
 — Isopurpurin 126.
 — Flavopurpurin 126.
 Puzzolanen, künstliche 681.
 Pyoktaninverbandstoffe II 702.
 Pyridinbasen (als Denaturierungsmittel) II 431.
 — Farbe 431.
 Pyridinbasen.
 — Mischbarkeit mit Wasser 431.
 — Siedetemperatur 431.
 — Titration der Basen 432.
 — Verhalten gegen Cadmiumchlorid 431.
 — Wasser 432.
 Pyrite 226.
 — Arsen 234.
 — Durchschnittsprobe 226.
 — Feuchtigkeit 227.
 — kohlenensaure Erden 237.
 — Kupfer 232.
 — Schwefel 227.
 — Zink 236.
- Q.**
- Qualitative Analyse 8.
 Quantitative Analyse 9.
 — Abwägen der Substanz 10.
 — Auflösen und Verdampfen 14.
 — Ausfällen und Stehenlassen des Niederschlages 15.
 — Auswaschen 19.
 — Filtriren 16.
 — Pulvern der Substanz 9.
 — Trocknen und Glühen 19.
 Quarz-Methode (für Salpeter) 329.
 Quecksilber 897.
 — Amalgamprobe 897.
 Quercetin II 190.
 Quercitron II 190.
 — Flavin 190.
 — Probefärben 191.
 — Prüfung der Rinde und des Extractes 191.
 — Quercetin 190.
 — Quercitronextract 190.
- R.**
- Rapport 41.
 Raschbinder (Cemente) 706.
 Rauchende Salpetersäure 342.
 — Gesamtsäuregehalt 343.
 — Untersalpetersäure 342.
 Rauchende Schwefelsäure 277 und II 77.
 — Abwägen 278.
 — Gehaltstabelle von Winkler 281 und II 78.
 — von Gnehm 282.
 — Salpetersäure 278 und 196.
 — schweflige Säure II 78.
 — Titriren mit Natron 279, mit Wasser 282.
 Raymond-Blau II 155.
 Reactionstafel für Eisenlegierungen 870.
 Reagentien, Prüfung der 191.
 Reduktionskohle 345.
 Reich'scher Apparat zur Bestimmung der schwefligen Säure 240.
 Reinigungsmasse, frische 941.
 — Allgemeines 941.
 — Analyse 948.
 — cubisches Gewicht 949.
 — Eisenoxyd und Eisenoxydul 950.
 — Feuchtigkeit 949.
 — Gesamtteisen 950.
 — Hydratwasser u. organische Substanz 949.
 Reinigungsmasse, gebrauchte 950.
 — Cyan 950.
 — Eisenoxyd neben Oxydul 954.
 — Eisenoxyd und Eisenoxydul zusammen 954.
 — Feuchtigkeit 954.
 — freier Schwefel 953.
 — Gesamtteisen 954.
 — Gesamtschwefel 953.
 — Glührückstand 955.
 — organische Substanz und Hydratwasser 955.
 — schwefelsaures Ammoniak, Rhodan ammonium und Ammoniak 953.
 Resorcin II 56.
 Resorcingelb II 108.
 Resorcinphtalein II 115.
 Revolverofen (für Sodaschmelze) 348.
 Rhabarber, Nachweis in bitteren Likören II 443.
 Rhodamin II 117.
 Ricinolschwefelsäure II 479.
 Rinden-Extracte, Verwendung in der Gerberei II 536.
 Rinman'sches Grün II 196.
 Röstgase 240.
 — schweflige Säure 240.
 Rohcarbolsäure s. Carbolsäure II 17.
 Rohgas (der Steinkohlengasfabrikation) 930.
 — Ammoniak 930.
 — Cyan 939.
 — Kohlensäure 936.
 — Schwefelwasserstoff 934.
 — Theer 937.
 Rohglycerine 1003.
 — Destillations-Rohglycerin 1003.
 — Laugenglycerin 1003.
 — Saponificationsglycerin 1003.
 Rohkautschuk 1042.
 — Asche 1042.

- Rohkautschuk.
— organische und anorganische Beimengungen 1042.
— Wasser 1042.
- Rohguttapercha s. Rohkautschuk 1042.
- Rohkupferschlacken (als künstl. Puzzolanen) 681.
- Rohöl der Paraffinfabrikation 1018.
— Bewertung d. Gasöles 1019.
— Erstarrungspunkt 1018.
— Kreosotgehalt 1018.
— spezifisches Gewicht 1018.
— ungesättigte Kohlenwasserstoffe 1019.
— Verhalten beim Sieden 1019.
- Rohparaffin 1019.
— Probenahme 1020.
— Oel 1020.
— Paraffin 1021.
— Schmutz 1020.
— Wasser 1020.
- Rohphosphate 583.
— Guanophosphate 584.
— Knochenphosphate 584.
— Mineralphosphate 583.
— Phosphatschlacken 585.
— präc. Phosphate 586.
- Rohsodalauge 353.
— Allgemeines über Auslaugen 353.
— Aetznatron 359.
— Chlornatrium 359.
— Ferrocyannatrium 359.
— Gesammt-Schwefel 360.
— Gehaltstabelle 358.
— Kieselsäure u. Sesquioxyde 360.
— Schwefelnatrium 359.
— schwefelsaures Natrium 359.
— Stärke 357.
— Untersuchung einer carbon. Durchschnittsprobe 361.
- Rohsodaschmelze 349.
— Aetznatron 352.
— Chlornatrium 352.
— freier Kalk 351.
— Gesammt-Kalk 351.
— kohlen-saures Natron 352.
— Rohsodabrod 349.
— Schwefelnatrium 352.
— schwefelsaures Natron 353.
- Rosanilin II 87.
Rosanilinchlorhydrat II 87.
Rosanilinsulfosäure II 89.
Roscellin II 109.
Rose bengale II 117.
Rosenöl II 689.
Rosindulin II 104.
Rosmarinöl II 689.
- Rosolsäure (als Indicator) 132.
Rosolsäure II 120.
— gelbes Corallin 120.
— rothes Corallin 121.
- Rothholz II 205.
— Brasilin und Brasilein 205.
— Wasser und Asche 205.
— colorimetrische Prüfung.
— Probefärben 205.
- Rothholzextract in Orseilleextract II 185.
- Rückstände, Verarbeitung einiger (Platin-, Molybdän-, Uran- und Silber-) 171.
- Rum, Verfälschungen des II 440.
- S.**
- Saccharin II 670.
Saccharometer II 226.
Sächsisch-Blau II 155.
Sächsisch-Grün II 196.
Säurefuchsin II 89.
Säuregelb II 106.
Säuregrün S II 93.
Säurenitrometer 64.
Säureviolett II 91.
Safflor II 206.
— Carthamin (Safflorroth und Safflorextract) 206.
- Safranin II 95.
Safrosin II 116.
Salicylsäure II 60 u. 668.
Salicylsäure-Phenyläther II 669.
Salmiakgeist (aus Gaswasser) 959.
- Salpeterlauge (der Kalisalpeter-Fabrikation), aräometrische Prüfung 525.
— leichte Salpeterlauge 526.
— leichte Salzlauge 526.
— schwere Lauge 525.
- Salpeter-Nitrometer 326.
Salpetersäure 330.
— Chlor 341.
— Eigenschaften der gewöhnlichen und rauchenden 334.
— Eisen 341.
— Gehaltstabelle 336.
— Guttman's Verbesserungen 331.
— Jod 341.
— Metalle, schwere und Erden 341.
— Rückstand 340.
— salpetrige Säure resp. Untersalpetersäure 341.
— Schwefelsäure 341.
— Stärke 335.
- Salpetersäure, Normal- 157.
Salpeterverdampflauge (von Kalisalpeter-Fabrikation) 527.
- Salpeterverdampflauge.
— Chlor 528.
— Kali 528.
— Kalk und Magnesia 528.
— Salpetersäure 528.
— Schwefelsäure 528.
- Salpetrigsaures Natron s. Natriumnitrit II 79.
- Salzsäure 300.
— Arsen 309.
— Begutachtung nach äusserem Aussehen 346.
— Betriebscontrole 303.
— Chlor 313.
— Chlorwasserstoff 313.
— Gehaltstabelle 301.
— Schwefelsäure 309.
— schweflige Säure 313.
— schweflige u. arsenige Säure zugleich 313.
— Stärke 300.
— Verunreinigungen 308.
- Salzsäure, titrirte 156.
Salzsoolen 284.
— doppeltkohlen-saurer Kalk 287.
— Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia 286.
— Gesammt-Chlor 286.
— Schwefelsäure 286.
— Wasser 287.
- Santonin II 686.
Santorinerde 680.
- Sapocarboll II 706.
- Saponifications-Glycerin 1003.
- Sauerstoff, Bestimmung des in Betriebsgasen nach Bunte 51; nach Orsat 61; nach Lindemann-Winkler 81; nach M. Liebig 83; nach Winkler 85; nach Hempel 86; nach Winkler-Hempel 91.
- Schaffgot'sche Lösung 169.
- Schaffner-Helbig's Regenerations-Verfahren für Sodarrückstand 367.
- Schaffner's Regenerations-Verfahren für Sodarrückstand 365.
- Scheele's Grün II 196.
- Scheibler's Calcimeter 77.
- Schiesspulver 536.
— fremde Bestandtheile 537.
— Kohle 537.
— Salpeter 536.
— Schwefel 537.
- Schlacken s. Eisenerze 824.
- Schlackensteine 744.
- Schlammapparate v. Nöbel 102; von Schöne 103.
- Schlammcylinder, Kühn-Wagner'scher 1068.

- Schlämpe II 432.
 — Alkohol 432.
 Schlämpekohle 509.
 Schlamm bassins (der Portland-
 cementfabrikation) 694.
 Schmiermittel 1024.
 — flüchtige Oele 1029.
 — Säuregehalt 1030.
 — Verhalten der Oele an der
 Luft 1030.
 — Viscositätsgrad 1025.
 Schmiersalz der Blutlaugensalz-
 Fabrikation 523.
 — Feinkali 523.
 — Potasche 523.
 Schöne'scher Schlämmapparat
 103.
 Schumann's Volumenometer 101.
 Schweißkohle 1014.
 — Schwefelfähigkeit 1015.
 — Wasser 1016.
 Schwefel 222.
 — Asche 223.
 — Feuchtigkeit 223.
 — Gasschwefel 223.
 — Schmelzpunkt 222.
 — Schwefel 223.
 — — nutzbarer 224.
 — sicilianischer u. regenerirter
 222.
 — spec. Gewicht 223.
 — — der Schwefellösungen in
 Schwefelkohlenstoff 224.
 — als Rohstoff f. Schießpulver
 534.
 — — f. Ultramarin II 145.
 — — f. Zündhölzer 546.
 — in Erzen u. Schlacken 923.
 — ausbringbare Schwefelmenge
 923.
 — Lechgiebigkeit 923.
 — Lechrückhalt 923.
 — Röstgrad 923.
 Schwefelarsenverbindungen
 (als Hilfsstoff der Gerberei)
 II 535.
 Schwefellaugen der regenerirten
 Sodarückstände 377.
 Schwefelnatrium (als Hilfsstoff
 der Gerberei) II 535.
 Schwefelsäure 255.
 — Ammon 277.
 — Arsen 274.
 — Ausbringen 256.
 — Blei 273.
 — Eisen 273.
 — Metalle, sonstige 273.
 — reducirende Substanzen 273.
 — Reduction der spec. Gewichte
 verschiedener Stärken auf
 andere Temperaturen 266.
 Schwefelsäure.
 — Salzsäure 265.
 — Sauerstoffverbindungen des
 Stickstoffes 270.
 — schweflige Säure 265.
 — Selen 277.
 — spezifische Gewichtstabelle
 nach Lunge u. Isler 260.
 — Stärke 257.
 — Thallium 277.
 — Verunreinigungen, feste 273.
 — — gasförmige überhaupt
 265.
 Schwefelsäure, titrirte 154, 159.
 Schwefelsaures Ammoniak 588.
 — Feuchtigkeit 588.
 — Prüfung auf Rhodan 588.
 — Stickstoff 588.
 Schweflige Säure, Bestimmung
 in Röstgasen nach Lunge 244,
 nach Reich 240.
 Schweineschmalz II 609.
 — Wasser 609.
 — Baumwollsaamenöl 610.
 — Rindsstearin 611.
 Schweinfurter Grün II 194.
 — Bestimmung des Kupferge-
 haltes 195.
 — mikroskopische Prüfung 195.
 — mineralische Beimengungen
 195.
 Schweitzer's Reagens 171.
 Schwemmsteine, rheinische 744.
 Schwerbenzol II 11.
 Schweföl (Theerdestillation) II 6.
 Seelöwenthran II 541.
 Seide (als Nähmaterial f. Ver-
 bandstoffe) II 702.
 Seife II 481.
 — Alkali, gesammtes 483.
 — borsaures Alkali 484.
 — Dextrin 487.
 — Fettsäuren 485.
 — freies und an Fettsäuren ge-
 bundenes Alkali 484.
 — Gesamtfett 486.
 — Glycerin 486.
 — Harz 486.
 — kieselsaures Alkali 484.
 — kohlsaures Alkali 484.
 — Neutralfett 486.
 — Stärke 487.
 — unverseifbare Bestandtheile
 486.
 — Wasser 482.
 — Zucker 486.
 Seifenlaugenglycerin 1004.
 Senegalgummi 559.
 Senfsamen II 639 u. 694.
 — Schwefel 639.
 — Senföl 640 u. 694.
 Sennesblätter, Nachweis in
 bitteren Likören II 443.
 Sesamöl im Olivenöl II 470.
 Siebbüchse von Michaelis 703.
 Siebe für Bodenanalyse etc.
 1067.
 Siedepunkt des Wassers bei ver-
 schiedenen Barometerständen
 182.
 Siedepunkts-Bestimmung der
 Thermometer 181.
 Sieglack 1060.
 Silber 888.
 — Bestimmung nach Gay-
 Lussac 890; nach Vollhard
 892; nach Balling 893.
 — Cupellationsprobe 888.
 Silberlösung, titrirte 161.
 Silberrückstände, Verarbeitung
 von 175.
 Smalte II 158.
 Smalteprobe (Kobaltprobe auf
 trockenem Wege) 915.
 Smaragdgrün II 196.
 Soda 379.
 — Aetznatron 392.
 — Allgemeines 379.
 — Analyse 385.
 — —, vollständige 389.
 — Bicarbonat 390.
 — chemisch reine, Prüfung der
 396.
 — cubisches Gewicht 386.
 — kieselsaures Natron u. Thon-
 erde-Natron 393.
 — Klarheit der Lösung 387.
 — Kochsalz 388.
 — Mahlung, Feinheit der 388.
 — Schwefelnatrium 392.
 — schwefligsaures Natron 393.
 — Sulfat 389.
 — Titer 381.
 — Unlösliches, in Wasser 388.
 Sodamutterlaugen 361.
 — Aetznatron 362.
 — Gesamttalkalität 361.
 — Hyposulfit 361.
 — Sulfid 362.
 — Sulfit 361.
 Sodarückstand 363.
 — Allgemeines 363.
 — Analyse des unoxydirten 373.
 — Controle des Chance-Claus-
 Process 375.
 — Controle des Mond'schen
 Verfahrens 377.
 — Regenerationsverfahren 365.
 Sodaschmelzprocess 347.
 — Handöfen 348.
 — Revolveröfen 348.
 Solidgrün II 92.

- Solvay, Ernest, Patente zur Gewinnung von Chlor u. Salzsäure 428, 433, 437.
- Soxhlet'scher Extractionsapparat II 447.
- Sozjodolsäure II 672.
- Speisewasser (und Abwässer), technische Prüfung, einige Worte zur 1139.
- genaue Durchschnittsproben 1140.
- Spiritus II 390.
- Aldehyd 427.
- alkoholometrische Tabellen 432.
- denaturirter Spiritus im Branntwein 428.
- Denaturierungsmittel, aml. Prüfungsvorschriften 429.
- Dextrose 391.
- Diaphanometer 428.
- Fettsäuren 428.
- Furfurol 429.
- Fuselöl 420.
- Getreidearten 401.
- Hefe 417.
- Invertzucker 396.
- Kartoffeln 398.
- Maische, süsse 407.
- vergohrene 412.
- Maltose 395.
- Malz 405.
- Malzgetreide 404.
- Melasse 402.
- Pyridin 429.
- Rohspiritus 420.
- Schlämpe 432.
- Stärkemehl 397.
- Spriteosin II 116.
- Spritessig II 444.
- Stärke II 373.
- Abfallproducte 388.
- Hilfsrohstoffe 389.
- Kartoffelwagen 379.
- Körnergrösse 383.
- Rohmaterial 373.
- specifisches Gewicht der Kartoffeln 377.
- Stärke, Prüfung der 382.
- Stärkemehlbestimmungen 373, 398.
- Verunreinigungen und Verfälschungen 387.
- Wasser 384.
- Stärkelösung 170.
- Stearinkerze, Münchener (für photometrisch. Versuch.) 978.
- Stearinkerzen 988.
- Allgemeines 988.
- Controle des Verseifungsprocesses 993.
- Stearinkerzen.
- Glyceringehalt der Fette 990.
- Oleomargarin 996.
- technische Oelsäure (Olein, Elain) 995.
- technisches Stearin (Kerzenmaterial) 994.
- Verfälschungen von Talg u. Palmöl 993.
- Steingut und Steinzeug s. Thonwaren 611.
- Steinkohlen s. Brennmaterialien 746.
- Steinkohlengas 925.
- Destillation der Steinkohlen 926.
- Gaswasser 956.
- reiner Salmiakgeist und Ammoniaksalze 959.
- Reinigungsmasse 941.
- Rohgas 930.
- Strassengas 960.
- Steinkohlentheer, Destillation des II 1.
- Allgemeines 1.
- Anthracenöl 6 u. 12.
- Carbolsäure 7, 12 u. 17.
- Destillation 4.
- Grünöl 6.
- Kohlenstoff, freier 13 u. 15.
- Leicht- und Schwerbenzol 11.
- Leicht- und Schweröl 6.
- Naphtalin 9 u. 12.
- Pech 7.
- Pechrendement 15.
- Probedestillation als analyt. Controle 10.
- Schema einer Theerdestillation 9.
- specifisches Gewicht 13.
- Vorlauf 5.
- Steinkohlen (zur Gasfabrikation) 926.
- Eintheilung 927.
- Gasausbeuten 928.
- Gasgiebigkeit 926.
- Steinkohlenaschen (als künstl. Puzzolanen) 681.
- Stereochromie 740.
- Stickstoffbestimmung in Handeldüngern 566.
- Ammoniak-Stickstoff 572.
- Methode Dumas 568.
- — Kjeldahl 568.
- — König 568.
- — Ruffe 568.
- — Will-Varrentrapp-Péligot 566.
- organischer Stickstoff 572.
- Salpeterstickstoff 573.
- „Stören“ des Cementes 708.
- Strassengas 960.
- Ammoniak 966.
- Cyan 966.
- Gesamtschwefel 961.
- Kohlensäure 966.
- Leuchtgasanalyse 967.
- Photometrie 976.
- Schwefelkohlenstoff 964.
- Schwefelverbindungen, organische 965.
- Schwefelwasserstoff 965.
- spec. Gewicht 966.
- Undichtigkeiten in der Rohrleitung 978.
- Verbrennungswärme 974.
- Verunreinigungen 960.
- Streuzucker, gemahlener II 621.
- Verfälschungen 621.
- Strychninnitrat II 681.
- Strychnossamen II 693.
- Werthbestimmung 693.
- Sulfanilsäure II 57.
- Sulfat 298.
- freie Säure und Salz 298.
- vollständige Analyse 299.
- Sulfitcellulose II 489.
- Sulfoazobenzol-Alphanaphtol II 108.
- Sulfoazobenzol-Betanaphtol II 109.
- Sulfo-Dimethylamidoazobenzol II 107.
- Sulfo-Dioxyazobenzol II 108.
- Sulfonal II 660.
- Sulfo-Oxyazobenzol II 108.
- Sulfo-Oxyazonaphtalin II 109.
- Sulfo-Phenylamidoazobenzol II 106.
- Superatorplatten 1054.
- Superphosphate 586.
- mit bis 20 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure 586.
- mit mehr als 20 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure 587.
- citratlösliche Phosphorsäure 588.
- Doppelsuperphosphate 586.
- T.**
- Talg (als Rohmaterial der Stearinkerzenfabrikation) 993.
- Baumwollstearin u. Cottonöl 993.
- Palmkernöl u. Cocosöl 993.
- Wasser, Nichtfette u. Kaliseife 993.
- Wollschweissfett 993.
- Tartrazin II 127.
- Technische Gasanalyse 781.
- Erfahrungen, neue analytische und practische 793.

- Technische Gasanalyse.
 — Feuchtigkeit 796.
 — Fischer'scher Apparat für Rauchgas - Untersuchungen 804.
 — Fischer's Apparat zur Untersuchung von Generatorgasen 811.
 — Generatorgas 797.
 — Gichtgas 797.
 — Hempel's Methoden z. Best. von Wasserstoff und Methan 815.
 — Kohlenwasserstoffe, schwere 801.
 — Methan 801.
 — Mischgas 797.
 — Orsat-Lunge'scher Apparat 808.
 — Probenahme 781.
 — Reduction von Druck und Temperatur 788.
 — Russ 796.
 — Temperatur-, hohe, Messung 789.
 — Thörner's Universal-Apparat 811.
 — Wassergas 797.
 — Wasserstoff 801.
 — Zugmessung 789.
 Technische Oelsäure s. Olein 995.
 Technische Stearinsäure s. Kerzenmaterial 994.
 Tetmayer'scher Nadelapparat (für Cementprüfung) 705.
 Tetrabromfluorescein II 115.
 Tetraiodfluorescein II 117.
 Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol II 92.
 Teträzofarbstoffe II 112.
 — Azoschwarz 113.
 — Biebricher Scharlach 112.
 — Crocein-Scharlach 112.
 — Teträzofarbstoffe aus Benzidin und seinen Homologen 113.
 Thalliumoxydulpapier 153.
 Thee II 632.
 — Asche 633.
 — Extract 633.
 — Färbungen 632, 634.
 — Feuchtigkeit 633.
 — Gerbstoff 634.
 — grüner und schwarzer 632.
 — Thein 633.
 — Verfälschungen 632.
 Theerdestillation s. Steinkohlentheer, Destillation des II 1.
 Theerfarben II 28.
 — allgemeiner Gang für die Untersuchung d. Farbstoffe 129.
 Theerfarben.
 — Anthracenfarbstoffe 121.
 — Azofarbstoffe 104.
 — Farbstoffe 82.
 — Farbstoffe organischer Basen 87.
 — Nitrokörper 118.
 — Phtalsäurefarbstoffe 115.
 — Rosolsäure (Aurin) 120.
 — Spectroskopische Untersuchung 139.
 — Theer-Rohproducte 28.
 — sonstige Rohproducte 63.
 — vereinzelt dastehende Farbstoffe 127.
 Thenard's Blau II 158.
 Thermometer, Prüfung des Eispunktes 180; des Siedepunktes 181; der Punkte des Fundamentallabstandes 183.
 Thioflavin II 127.
 Thiosulfatlösung, titrirte 162.
 Thon 594.
 — Analyse nach Bischof 597.
 — abgekürzte Thonanalysen 602.
 — pyrometrische Prüfungen 605.
 — rationelle Analyse 603.
 — als Rohmaterial für Ultramarin II 143.
 Thonerde-Verbindungen 415.
 Thonwaaren 611.
 — Brennversuche 619.
 — chemische Analyse 613.
 — Eintheilung 611.
 — rationelle Analyse 617.
 — Schlammanalyse 618.
 — Anhang. Dachschiefer 630.
 Thran (als Hilfsstoff der Gerberei) II 537.
 — Baumwollsamölnöl 541.
 — Brechungsexponent 538.
 — Dégrasbildner 540.
 — Dichte 538.
 — Farbenreactionen zur Unterscheidung der verschiedenen Thrane 537.
 — Harzöl 538.
 — Leinöl 541.
 — Schmelzpunkt der Fettsäuren 540.
 — Seelöwenthran 541.
 — Unverseifbares 539.
 — Vaselineöl 538.
 Thrane II 465.
 Thymol II 691.
 Tinte II 506.
 — Chemismus der Tintenbildung 507.
 — Copirfähigkeit 515.
 Tinte.
 — Durchschlagkraft 515.
 — Eigenschaften einer guten Schreib- und Copir-Tinte 509.
 — Eisengehalt 516.
 — — minimaler 510.
 — Haltbarkeit im Glase 513.
 — Identitätsnachweis 516.
 — Klebrigkeit der Schriftzüge 515.
 — Leichtflüssigkeit 515.
 — Normaltypen 511.
 — Schwarzwerden der Schriftzüge 512.
 — unvergängliche u. vergängliche 509.
 — Vorprüfung 511.
 Titrirte Lösungen, die in der Technik gebräuchlichsten 153.
 Töpferwaaren s. Thonwaaren 611.
 o-Toluidin II 52.
 Toluol II 30.
 Tragantgummi 560.
 Trass 680.
 Treber, Gehalt der Maischen an II 415.
 „Treiben“ von Cement 709.
 Triäthylrosanilin II 89.
 Triamidoazobenzol II 105.
 Triamidotoluyldiphenylcarbinol II 87.
 Tribrommethan II 659.
 Trichloraldehydformamid II 664.
 Trichloraldehydrat II 663.
 Trichlormethan II 658.
 Trichlormethylcarbonsäure (Trichloressigsäure) II 662.
 Trijodmethan II 659.
 Trinitrophenol II 118.
 Trioxyanthrachinon (Purpurin) II 125.
 Triphenylrosanilin s. Anilinblau II 97.
 Trockenes Verfahren (Cementfabrikation) 686.
 Trockenschrank, technischer von Böckmann 22.
 Trocknende Oele II 464.
 Tropäolin D II 107.
 Tropäolin O II 108.
 Tropäolin OO II 106.
 Tropäolin 00 und 000 (als Indicatoren) 146.
 Tropäolin 000 II 108.
 Tropäolin 000 No. II, II 109.
 Tropäolin Y II 108.
 Türkische Umbra II 207.
 Türkischrothöl II 478.
 — Abstammung 480.
 — Ammoniak 479.

Türkischrothöl.
 — Fettschwefelsäuren, lösliche 479.
 — Gesamtfett 478.
 — Natron 479.
 — Neutralfett 479.
 — Schwefelsäure 479.
 — Vorprüfung 478.
 Turnbullblau II 157.

U.

Ulsch'sche Methode zur Natriumnitratbestimmung im Chilisalpeter 322.
 Ultramarin II 142.
 — Controle des Betriebes 147.
 — Prüfung das fertigen Ultramarins 150.
 — Rohmaterialien 142.
 — Ultramarin-Analyse 152.
 Ultramarinpapier 153.
 Umbra II 207.
 Undichtheiten in Gasrohrleitungen, Nachweis der 978.
 Unschlitt, als Hilfsstoff in der Gerberei II 536.
 — Schmelzpunkt 536.
 — Schwefelsäure 536.
 — „Weichtalg“ 536.
 Unterschweifligsaures Natron, titrirtes 162.
 Uran 917.
 — techn. Probe auf Urangelb 917.
 Uranlösung, titrirte 167.
 Uranrückstände, Verarbeitung von 173.

V.

Vanille II 640.
 Venetianerweiss II 210.
 Veratrin II 682.
 Verbandstoffe II 698.
 — Asche 698.
 — Carbolwatte 701.
 — chemisch reine (Mull) 700.
 — Fettsäuren 699.
 — Holzgummi 699.
 — Holzwolle u. Holzwohwatte 700 u. 701.
 — Jodformpräparate 701.
 — Jute, rohe 700.
 — „Knirschen“ der Watte (Stearinsäure) 699.
 — Nähmaterial 702.
 — neutrale Reaction 699.
 — präparirte 701.
 — Pyoktanin-Verbandstoffe 702.
 — Salicylpräparate 701.
 — Sterilität 699.

Verbandstoffe.
 — Sublimatpräparate 701.
 — unpräparirte 698.
 — Verbandgaze 700.
 — Verbandwatte nach Bruns 698.
 Verdampfen, rasches 14.
 Verdampfungsversuche im Dampfkessel 773.
 Vereinskerze, deutsche (für photometrische Versuche) 978.
 Vesuvium II 105.
 Victoriablau II 100.
 Victoriagrün II 92.
 Violetsolide II 102.
 Violets, gebläute (benzylirte) II 90.
 Volumbeständigkeit, Prüfung des Cementes auf 709.
 Volumenometer von Schumann 101.
 Verlauf (Theerdestillation) II 5.
 Vulkanfieber 1050.
 Vulkanisirter Kautschuk 1042.
 — Asche 1044.
 — Aschenbestandtheile, einzelne 1044.
 — Chlorschwefel 1043.
 — Gesamtschwefel 1046.
 — Kaufwerth der Kautschukfabrikate 1048.
 — Verfälschungsmittel, extrahirbare 1047.
 — Vulkanisierungsprocess 1042.
 — Vulkanisierungsschwefel 1047.

W.

Wachse, flüssige II 465.
 Wachskerzen 997.
 — Bienenwachs 997.
 — Ceresin u. Paraffin 998.
 — Harz 999.
 — Neutralfette 999.
 — Säure- u. Aetherzahl 997.
 Walrathskerze, englische (für photometrische Versuche) 978.
 Waschblau II 155.
 Wasser 1104.
 — Ammoniak 1109 u. 1111.
 — Chlor 1106.
 — Kieselsäure, Eisen, Thonerde, Kalk, Magnesia 1105.
 — organische Substanzen 1109.
 — Phosphorsäure 1110.
 — Härte 1111.
 — Rückstand und Glühverlust 1104.
 — Salpetersäure 1106 u. 1111.
 — salpetrige Säure 1108 u. 1110.
 — Schwefelsäure und Alkalien 1105.

Wasser, als Hilfsstoff der Gerberei II 534.
 Wasser-Blau II 155.
 Wasserglas 739.
 — Gesamt-Kieselsäure 741.
 — qualitative Prüfungen 740.
 — Stereochromie 740.
 — Trockenrückstand 741.
 Wasserluftpumpe, amerikanische 17.
 Wasser, Siedepunkt bei verschiedenen Barometerständen 182.
 „Wassertreiben“ des Cementes 714.
 Wau II 192.
 — Waugrün 192.
 Weichtalg, Verwendung in der Gerberei II 536.
 Wein II 327.
 — Aepfelsäure 344.
 — Alkoholfällung 354.
 — Asche 338.
 — Aschenbestandtheile, einzelne 338.
 — Bernsteinsäure 344.
 — Beurtheilung 359.
 — Böckser 364.
 — Citronensäure 343.
 — Extractbest., directe 335.
 — — indirecte 337.
 — flüchtige Säuren 340.
 — Fuchsin 357.
 — Gerbstoff 355.
 — Gesamtsäuren 339.
 — Glycerin 351.
 — Gypsen 363.
 — Heidelbeerfarbstoff 358.
 — Kahmpilz 364.
 — Ligusterfarbstoff 358.
 — Malvenfarbstoff 358.
 — Polarisation 346.
 — Rothweinfarbstoff 357.
 — Salicylsäure 356.
 — Salpetersäure 345.
 — Schwarzwerden 364.
 — Schweflige Säure 356.
 — Schwefelsäure 339.
 — specifisches Gewicht 328.
 — Theerfarben 358.
 — Vaporimeter 333.
 — Weingeist 329.
 — Weinstein und freie Weinsteinsäure 341.
 — Weissweinfarbstoff 357.
 — Zucker 348.
 Weinessig II 443.
 Weingeistlacke 1062.
 Weinstein u. Weinhefe II 366.
 — einfache, handelsübliche Methoden 367.

- Weinstein und Weinhefe.
 — Originalmethode Goldenberg, modificirt von Fresenius 369.
 — Salzsäuremethode Goldenberg 370.
 — Klein's Methode 371.
 — Methode Philips 371.
 — Methode Scheurer-Kestner 368.
 — Methode Warington 368.
 Weldon-Pechiney-Process 429.
 Weldon-Process 449.
 — Basis 451.
 — Gesamt-Mangan 451.
 — Mangansuperoxyd 451.
 Wiener Grün II 194.
 Wiener Lack (Carminlack) II 202.
 de Wilde und Reyhler's Chlorverfahren 434.
 Winkler's Gasbürette 85.
 Winkler's Kohlensäureapparat 77.
 Wismuth 917.
 Wismuthnitrat, basisches II 657.
 Wochendurchschnitt 43.
 Wochenmittel 42.
 Wolfram 881 u. 920.
 Wolframbronze II 214.
 Wolframstahl 882.
 Wollappen als Rohstoff für Blutlaugensalzfabrikation 518.
 Wurst II 627.
 — Mehl 627.
 — Fuchsin 627.
- X.**
- Xylidin II 38, 45.
 Xylol II 30.
- Z.**
- Ziegelmehl (als Mörtelmaterial) 681.
 Ziegelwaaren s. Thonwaaren 611.
 Zimmtöl II 690.
 Zink 907.
 — Bestimmung mit Schwefelnatrium nach Schaffner 907.
 — — mit Schwefelnatrium u. Phenolphthalein nach Balling 908.
 — — durch Umsetzung des Schwefelzinks mit Silbernitrat 909.
 — — mit Ferrocyankalium 910.
 — metallisches Zink im Zinkstaub 911.
 Zinkblende, Schwefelbest. 232.
 Zinkgrün II 196.
 Zinkstaub II 71.
 — Werthbestimmung 71.
 Zinkweiss II 212.
 — Wasser 213.
 Zinn 914.
 — Deutsche Zinnprobe 914.
 — Cornische Zinnprobe 914.
 Zinnbronze II 214.
 Zinnchlorid II 76.
 Zinnchlorür (Zinnsalz) II 75.
 Zinnober II 200.
 — anorganische und organische Verunreinigungen 200.
 Zucker II 226.
 — Abfalllaugen 299.
 — Alkalität 251.
 — allgem. Bestimmungsmethoden 226.
 — Apparat von Soleil-Dubosq 242.
 — Apparat von Soleil-Ventzke-Scheibler 232.
 — aräometrische Bestimmungen 226.
 — Asche 253.
 — Beobachtungsröhren 243.
 — Deckgläser 244.
 — Diffusionsrückstände 266.
- Zucker.
 — Digestionsverfahren 261.
 — Dünnsaft 267.
 — Extractionsverfahren 258.
 — Farbenmaass 255.
 — Füllmassen 270.
 — Halbschattenapparat 240.
 — Inversionsmethode 246.
 — Invertzucker 245 u. 278.
 — Knochenkohle 288.
 — Melasse 270.
 — Pressschlamm 287.
 — Raffinose 247.
 — Rohrzucker 226.
 — Rüben 257.
 — Rübensaft 267.
 — Saturationsgas 294.
 — Scheideschlamm 287.
 — Schnitzelmühle 264.
 — Stammer's Alkoholbreimethode 262.
 — Strontiansaccharat 299.
 — Syrupe 270.
 — Wasser 248.
 — Zucker 270.
 Zuckerkalk II 296.
 — Kalk 297.
 — Reinheit 297.
 — Zucker 296.
 Zündwaaren 545.
 — Bindemittel 551.
 — Ersatzgummis 563.
 — Füllstoffe 550.
 — gewöhnlicher und rother Phosphor 547.
 — Sauerstoff abgebende Körper 548.
 — Schwefel, Stearin, Paraffin und Wachs 546.
 — gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin 561.
 Zuschläge s. Eisenerze 824.
 Zuschläge (Glasfabrikation) 637.

Druckfehler und Berichtigungen im Abschnitte „Leder“¹⁾.

- Seite 534 Zeile 5 von unten statt „im Narben“ lies „in der Narbe“.
- 535 - 12 u. 13 von oben „auf demselben“ ist zu streichen.
 - 535 - 13 von oben nach „Glacéleder“ ist ein Beistrich zu setzen.
 - 535 - 15 - - statt „Narben“ lies „Narbe“.
 - 536 - 9 - - - „intensive“ lies „intensiv grüne“.
 - 536 - 5 - unten - „30 Proc.“ lies „30° C.“
 - 541 - 4 - oben - „die mit“ lies „die getrocknet mit“.
 - 541 - 13 - - - „die in Aether löslichen, Bleiseifen“ lies „die in Aether lösliche Bleiseife“.
 - 544 - 6 - - - „kommt nicht im Handel vor“ lies „kommt selten im (englischen, aber nicht im österreichischen, deutschen und französischen) Handel vor“.
 - 544 Anmerkung 1, 3. Zeile derselben statt „bezw. Eisenseife“ lies „bezw. der Dégras keine Eisenseife“.
 - 546 Zeile 15 von oben statt „1 g 18“ lies „19.18“.
 - 547 Anmerkung 1, Zeile 2 derselben statt „eine unnütze Arbeit“ lies „keine unnütze Arbeit“.
 - 550 Zeile 12 von oben statt „Koberstein“ lies „Kohnstein“.
 - 551 - 1 - oben nach „H₂ SO₄“ ist einzuschalten „des Filtrates von ad b)“.
 - 552 - 8 - - statt „2“ lies „2a“.
 - 552 - 18 - unten ist „weniger“ zu streichen.
 - 554 - 13 - oben statt „Zäherblöcken“ lies „Zähneblöcken“.
 - 555 - 10 - - - „derselbe“ lies „dasselbe“.
 - 556 - 4 - - nach „Wassergehalt“ füge hinzu „(12,5 Proc.)“.
 - 559 - 13 - - statt „Mineralsalze im Auswaschverlust“ lies „Mineralsalze, im Auswaschverlust den Traubenzucker“.
 - 560 - 4 - - statt „Aschenbrühe“ lies „Aescherbrühe“.

¹⁾ Durch ein unglückliches Versehen konnten obige vom Verf. dieses Abschnittes nachgetragenen Berichtigungen nicht mehr rechtzeitig im Texte selbst berücksichtigt werden.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ der

Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Herausgegeben von

Dr. Ferdinand Fischer.

Erscheint in halbmonatlichen Heften.

Preis für den Jahrgang von 24 Heften M. 20,—.

Bei direktem Bezuge oder durch den Buchhandel auch vierteljährliche Abonnements zum Preise von M. 5,—.

Berichtet, unterstützt von hervorragenden Fachleuten, in übersichtlicher Anordnung über alle das Gesamtgebiet der angewandten Chemie betreffenden Vorkommnisse und Fragen in **Originalarbeiten** und **Berichten** aus etwa 170 deutschen und ausländischen Zeitschriften, sowie über die hierher gehörenden Patente des In- und Auslandes.

Färber-Zeitung.

Zeitschrift für

Färberei, Zeugdruck und den gesammten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung

von

Dr. Heinrich Lange,

Leiter der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld.

Herausgegeben

von

Dr. Adolf Lehne.

Preis des Jahrgangs von 24 Heften mit Mustern M. 16,—.

Vierteljahresschrift

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

Chemie der Nahrungs- und Genussmittel,

der

Gebrauchsgegenstände, sowie der hierher gehörenden Industriezweige.

Herausgegeben

von

Dr. A. Hilger

Professor an der Universität Erlangen.

Dr. R. Kayser

Vorstand d. chem. Laborat. am bayer. Gewerbemuseum zu Nürnberg.

Dr. J. König

Professor u. Vorstand der Agrilkulturchem. Versuchsstation zu Münster i. W.

Dr. E. Sell

Professor an der Universität Berlin, Mitglied des Kais. Gesundheitsamtes.

1. Jahrgang. Das Jahr 1886. 4 Hefte. Preis M. 10,—.

2. Jahrgang. Das Jahr 1887. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

3. Jahrgang. Das Jahr 1888. 4 Hefte. Preis M. 12,—.

4. Jahrgang. Das Jahr 1889. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

5. Jahrgang. Das Jahr 1890. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

6. Jahrgang. Das Jahr 1891. 4 Hefte. Preis M. 14,—.

Siebenter Jahrgang. Das Jahr 1892. 1. Heft. Preis M. 2,40.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Analyse der Fette und Wachsorten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,

Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Zweite Auflage.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis M. 9,—.

Die chemische Untersuchung des Eisens.

Eine

Zusammenstellung der bekanntesten Untersuchungsmethoden

für

Eisen, Stahl, Roheisen, Eisenerz, Kalkstein, Schlacke, Thon, Kohle, Koks, Verbrennungs- und Generatorgase.

Von

Andrew Alexander Blair.

Vervollständigte deutsche Ausgabe

von

L. Rürup,

Hütten-Ingenieur.

Mit 102 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M. 6,—.

Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse.

Nach eigenen Methoden.

Von

Dr. Alexander Classen,

Professor an der Technischen Hochschule in Aachen.

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 43 Holzschnitten und 1 lithographirten Tafel.

Preis M. 6,—.

Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel.

Nach vorhandenen Analysen und Untersuchungen

zusammengestellt von

Dr. Th. Dietrich und Dr. J. König

Professor und Vorsteher der landwirthschaftlichen Versuchsstation
in Marburg. in Münster.

— Zweite vollständig umgearbeitete und sehr vermehrte Auflage. —

In zwei Bänden.

Preis in Leinwand gebunden M. 50,—.

Das Wasser,

seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer.

Von

Dr. Ferdinand Fischer.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M. 8,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Fortschritte der Theerfarbenfabrikation

und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen
Deutschen Reichspatente dargestellt

von

Dr. P. Friedlaender,

a. o. Professor an der technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B.

1877 — 1887. Preis M. 24,—.

Zweiter Theil 1887 — 1890. Preis M. 24,—.

Papier - Prüfung.

Ein Leitfaden bei der Untersuchung von Papier.

Herausgegeben von

Wilhelm Herzberg,

Erster Assistent der Abtheilung für Papier-Prüfung an der Königlichen mechanisch-technischen
Versuchs-Anstalt zu Charlottenburg.

Mit 22 in den Text gedruckten Figuren und 2 Tafeln in Lichtdruck.

Preis gebunden M. 5,—.

Die Pflanzenstoffe

in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht.

Für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmakologen

bearbeitet von

Dr. A. Husemann,

weil. Professor der Chemie an der Kantonsschule
in Chur,

und

Dr. A. Hilger,

o. ö. Professor an der Universität
Erlangen,

Dr. Th. Husemann,

Professor der Medicin an der Universität Göttingen.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. — Zwei Bände.

Preis M. 30,—; gebunden M. 32,40.

Carbolsäure und Carbolsäurepräparate,

ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung und Untersuchung.

Von

Dr. H. Köhler,

Fabrikdirektor.

Mit 23 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Preis M. 4,—.

Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Von

Dr. J. König,

Professor und Vorsteher der agric.-chem. Versuchstation Münster i. W.

Erster Theil:

Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt.

Mit einer Einleitung über die Ernährungslehre.

Dritte sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden Preis M. 25,—.

Zweiter Theil unter der Presse.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Die Verunreinigung der Gewässer,

deren schädliche Folgen, nebst Mitteln

zur

Reinigung der Schmutzwässer.

Mit dem Ehrenpreis Sr. Majestät des Königs Albert von Sachsen gekrönte Arbeit.

Von

Prof. Dr. J. König,

Vorsteher der agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.

Mit zahlreichen Abbildungen im Text und 10 lithographirten Tafeln.

Preis M. 20,—; gebunden M. 21,50.

Die Prüfung

der

chemischen Reagentien auf Reinheit

von

Dr. C. Krauch,

Chemiker in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

Zweite, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Preis in Leinwand gebunden M. 6,—.

Physikalisch-chemische Tabellen.

Von

Dr. H. Landolt und **Dr. Richard Börnstein.**

Zweite Auflage unter der Presse.

Taschenbuch

für die

Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation.

Herausgegeben im Auftrage des Vereins Deutscher Sodafabrikanten

von

Dr. G. Lunge,

Professor der technischen Chemie am eidgenöss. Polytechnikum in Zürich.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Mit 14 in den Text gedruckten Figuren.

Preis in Leder gebunden M. 7,—.

Leitfaden für Zuckerfabrikchemiker

zur Untersuchung der in der

Zuckerfabrikation vorkommenden Produkte und Hilfsstoffe.

Von

Dr. E. Preuss,

Chemiker des Dr. C. Scheibler'schen Laboratoriums (R. Fiebig) in Berlin.

Mit 33 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis in Leinwand gebunden M. 4,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.