

Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

1. Studien über die Analyse von Rohstoffen und Producten der Eisenindustrie.

Von
C. Meineke.

a) Über die Fällung des Mangans als Sulfür.

Dass die Abscheidung des Mangans als Sulfür eine wenig beliebte Methode ist, dürfte in erster Linie den unbequemen Eigenchaften des bei Gegenwart von nicht über grossen Mengen von Chlorammonium und unter möglichster Vermeidung eines Überschusses an freiem Ammoniak, wie es Fresenius und Classen vorschreiben, bei gewöhnlicher Temperatur und auch des nach Finkener's Angabe bei Siedehitze gefällten rothen Mangansulfurs zuzuschreiben sein. Am Anfange läuft das Filtrat wohl klar und schnell ab; grössere Mengen des Niederschlages verstopfen aber bald das Papier; der Niederschlag, soweit er nicht vom schwefelammoniumhaltigen Waschwasser bedeckt ist, erleidet eine Zersetzung in Oxyd und lösliches unterschwefligsaurer Salz, welches zu einer Trübung des Filtrates Veranlassung gibt, in um so höherem Grade als die Filtration sich verlangsammt.

Speciell der bei der Gewichtsanalyse in viel allgemeinerer Anwendung stehenden Fällung des Mangans durch Halogene oder durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak gegenüber bietet jedoch die Abscheidung als Sulfür viele wohl zu schätzende Vorzüge, und ich kann mich der Ansicht von Muck (Gewichtsanalytische Übungsaufgaben S. 45), dass dieses Verfahren besser aus der analytischen Praxis ganz zu verschwinden habe, keineswegs anschliessen. Ich erinnere nur an die unvollkommene Trennung des Mangans von Kalk und Magnesia, mit welcher die Abscheidung jenes Metalles als Superoxyd stets verbunden ist; selbst dreifache Wiederholung derselben Behandlung bei Gegenwart von viel Salmiak vermag nur zu annähernd genauen Trennungsresultaten zu führen, und die durch die Wiederholung sich häufenden Salmiakmengen erschweren späterhin die Abscheidung der beiden alkalischen Erden. Ferner wird man nach diesen Methoden nie ein kieselsäurefreies Präparat erhalten; die keinem Ammoniak, welches in Glasgefässen aufbewahrt wird, fehlende Kieselsäure findet man stets in Mengen bis zu mehreren Milligrammen im Superoxydniederschlage, unlös-

lich in Säuren nur dann zurückbleibend, wenn die Lösung zur Trockne verdampft wird. Dem gegenüber gibt die Sulfürfällung recht genaue Trennung des Mangans von Kalk und Magnesia und das Sulfür selbst ist stets frei von Kieselsäure.

Zu einer angenehmen Methode gestaltet sich jedoch die Fällung als Sulfür nur dann, wenn dieses als grüne, wie man gewöhnlich annimmt, wasserfreie Verbindung abgeschieden wird. Im Gegensatz zum rothen klärt sich das grüne Sulfür leicht ab, ist so dicht, dass es ohne Aufwand von viel Zeit und Waschflüssigkeit durch Decantiren leicht zu reinigen ist und lässt sich schliesslich auf dem Filter schnell und ohne dass es Neigung zu trübem Durchlaufen zeigt, auswaschen.

Classen hat gezeigt, dass man dieses grüne Sulfür mit Sicherheit erhält, wenn man der zu fällenden Lösung geringe Mengen Kaliumoxalat hinzufügt, zum Kochen erhitzt, schwach ammoniakalisch macht und nun Schwefelammonium zusetzt. Leider verbietet sich die Anwendung dieses einfachen Mittels, wenn es sich um Trennung von Mangan und Kalk handelt. Ich habe daher nach andereu Wegen zu dem gleichen Ziele gesucht und glaube nach vielen vergeblichen Versuchen das Richtige, in einfacher Weise ausführbar, gefunden zu haben.

Ehe ich mich hierüber aus lasse, will ich jedoch noch Einiges über die vergeblichen Versuche erwähnen.

In vielen Fällen beobachtete ich, dass bei Gegenwart von grossen Mengen essigsauren Ammoniaks und bei Siedehitze aus schwach ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium ein missfarbiger, schnell dunkelgrün werdender Niederschlag entstand, oder dass die anfangs rothe Verbindung nach kürzerem oder längerem Kochen in die grüne Abart sich verwandelte; in vielen Fällen aber blieb der erwartete Erfolg ohne erkennbaren Grund aus.

Andere Male aber glaubte ich durch Erhöhung des Siedepunktes den Zweck erreichen zu können; so gaben sogleich die ersten Versuche mit einem Zusatze von etwa 20 Volumprocents der Flüssigkeit an Glycerin gute Resultate, auch hinsichtlich der quantitativen Abscheidung; wieder andere Male dagegen, und zwar recht häufig, fiel das Mangansulfür roth und blieb roth auch bei langem Kochen.

Ausnahmslos gute Resultate erhielt ich nun, wenn ich der kochenden Lösung einen grossen Ammoniaküberschuss und, ohne das Sieden zu unterbrechen und unbekümmert um einen Niederschlag, Schwefelammonium hinzufügte; es war gleichgültig, ob letzteres in einzelnen Posten oder mit einem Male in

sicherem Überschusse hinzukam. Nach geschehener Fällung wurde noch einige Minuten im Sieden erhalten und dann zum Abklären, was nach etwa 5 Minuten geschehen war, bei Seite gestellt. Als jetzt sofort filtrirt wurde, fand sich stets noch eine sehr kleine Menge Mangan im Filtrate. Diese Fehlerquelle ist jedoch nicht grösser als bei der Fällung bei gewöhnlicher Temperatur und Filtration nach langem Abstehen; fand doch Fresenius nach 48 stündigem Stehen an einem mässig warmen Orte im vollkommen klaren Filtrate noch 0,0011 g MnO, während die Menge des Hauptniederschlages 0,4100 g MnO entsprach (Z. anal. 1872, S. 422). Sie wird auch nach heißer Fällung des grünen Sulfür nicht gehoben, wenn man nach der Fällung mehrere Stunden warm stehen lässt. Zur Gewinnung dieser kleinen Mangangemengen dürfte demnach kaum ein anderer Weg übrig bleiben als einzudampfen, nach Verjagung des freien Ammoniaks das überschüssige Schwefelammonium durch etwas Salzsäure zu zerstören, vom abgeschiedenen Schwefel zu filtriren und aus der auf kleines Volumen reducierten Flüssigkeitsmenge den Manganrest durch einige Tropfen Bromwasser und Ammoniak zu fällen. Behufs Bestimmung von Kalk und Magnesia ist dieser Weg so wie so einzuschlagen.

Das heissgefällte grüne Mangansulfür lässt sich aus dem Fällglase leicht abreiben bis auf sehr kleine Reste, welche sich dem Auge kaum noch bemerklich machen. Ich empfehle daher das ausgewaschene Glas mit einigen Tropfen Brom-Salzsäure auszuschwenken, mit Ammoniak zu fällen und den minimalen Niederschlag für sich auf einem kleinen Filter zu sammeln. Durch Versäumniss dieser Vorsicht sind unter den folgenden Versuchen die mit * bezeichneten Versuche vielleicht etwas zu niedrig ausgefallen.

Dass Ammoniak die Bildung der grünen Verbindung befördert, ist allerdings nicht neu; aber eingehende Versuche in diesem Sinne habe ich in der Litteratur nicht finden können. Sie sind wohl unterblieben, nachdem Fresenius und Classen in voller Übereinstimmung durch Versuche festgestellt haben, dass grosse Mengen Salmiak und freies Ammoniak die Mangansulfür-Fällung verzögern, dass beide zusammen sogar die Fällung nicht mehr quantitativ werden lassen. Es ist indessen wohl zu berücksichtigen, dass sich diese Versuche nur auf kalte Fällung beziehen, und dass sich die Einflüsse beider Verbindungen, namentlich des in viel höherem Grade gefürchteten freien Ammoniaks in der Siedhitze ganz anders gestalten, als bei gewöhnlicher Temperatur, wofür Analogien

wohl in reichem Masse gefunden werden können.

Die nachstehenden Versuche sollen nunmehr ein Bild über die quantitativen Ergebnisse unter dem Einflusse verschiedener Salze in solchen Mengen, wie sie bei Analysen wohl vorkommen können (nur bei dem Ammoniumacetat wurden übertriebene Mengen gewählt) und verschiedene Verdünnung zeigen. Die Concentrationen der angewendeten Salze und Verbindungen werden durch folgende Notizen veranschaulicht:

NH_3 hatte specifisches Gewicht 0,91.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ war dargestellt durch Sättigen von 3 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,91 sp. G. mit Schwefelwasserstoff und Hinzufügen von 2 Th. derselben Ammoniakflüssigkeit

NH_4Cl : 1 cc enthielt etwa 0,25 g Salz

$\text{NH}_4\text{H}_3\text{C}_4\text{O}_4$: 1 - - - 0,75 - -

NaCl : 1 - - - 0,25 - -

MnCl_2 : Die Gehalte, wie sie bei den einzelnen Versuchen als „angewandt“ bezeichnet sind, waren durch übereinstimmende doppelte Bestimmungen als Sulfat festgestellt.

	Angewandt:							Erhalten Mn im Hauptniederschlag %	Erhalten Mn im Filtrate g	Bemerkungen
	MnCl cc	Mn g	H ₂ O cc	NH ₄ Cl cc	NH ₄ H ₃ C ₄ O ₄ cc	NaCl cc	NH ₃ cc			
1. 25 =	0,3336	40	5	-	-	30	20	0,3327*	0,0005	Sofort filtrirt
2. 25 =	"	35	10	-	-	30	20	0,3326*	0,0004	"
3. 25 =	"	35	10	-	-	30	20	0,3330*	nicht bestimmt	"
4. 25 =	"	30	15	-	-	30	20	0,3330*	0,0003	"
5. 25 =	"	100	10	-	-	30	20	0,3333*	nicht bestimmt	"
6. 25 =	"	100	25	-	-	30	20	0,3329*	"	"
7. 25 =	"	500	10	-	-	30	20	0,3329*	"	"
8. 25 =	"	100	10	5	-	30	20	0,3326*	0,0014	"
9. 25 =	"	100	10	15	-	30	20	0,3325*	0,0008	"
10. 25 =	"	100	25	-	-	30	20	0,3332	0,0005	Nach der Fällung 5 Stun- den auf dem Dampf- bade gest.
11. 25 =	"	100	10	15	-	30	20	0,3335	0,0003	"
12. 25 =	"	100	10	-	15	30	20	0,3333	0,0007	So- fort filtrirt

Ergänzend zu den Versuchen sei noch bemerkt, dass bei den Bestimmungen der Manganreste im Filtrate letztere abgedampft, dass die Ammoniaksalze verflüchtigt wurden, der Rückstand mit wenig Salzsäure aufgenommen, filtrirt und die klare Lösung mit Bromwasser und Ammoniak gefällt wurde.

Die Versuche ergeben:

Dass der Fällung nur sehr geringe Mengen Mangan sich entziehen, welche auch durch längeres Stehen nicht abgeschieden werden. (No. 10 und 11).

Dass selbst recht grosse Mengen von gleichzeitig vorhandenem Salmiak und freiem Ammoniak ein Minderausbringen an Mangan nicht veranlassen. (No. 1 bis 6.)

Dass essigsaures Ammoniak und Chlor-natrium, selbst in recht grossem Übermasse angewandt, der Fällung nicht bemerkenswerthen Abbruch thun. (No. 8, 9, 11, 12.)

Dass Verdünnung der Entstehung des grünen Sulfür und der quantitativen Fällung nicht entgegenwirkt. (No. 7.)

Eine weitere Versuchsreihe war der Trennung des Mangans von Kalk und Magnesia gewidmet. Der Mittheilung desselben schicke ich voraus, dass auch durch diese Salze die Abscheidung des Mangans als grünes Sulfür in keiner Weise beeinträchtigt wurde. Die Versuche ergaben Folgendes:

Angewandt:		Erhalten:	
		g	g
1.	0,3336 Mn u. 0,0504 CaO	0,3335 Mn u. 0,0488 CaO	
2.	0,2943 - 0,0557	- 0,2955 - 0,0561	-
3.	0,2943 - 0,0557	- 0,2954 - 0,0561	-
4.	0,2943 - 0,0557	- 0,2952 - 0,0559	-
5.	0,2943 - 0,0557	- 0,2956 - 0,0564	-
6.	0,3336 - 0,0713 MgO	0,3342 -	-
7.	0,2943 - 0,1513	- 0,2957 - 0,1522 MgO	

Die weitaus grösste Anzahl der Versuche liess also ein Plus an Mangan bis zu 1,4 mg finden. Dieses Resultat ist immerhin ein bei weitem besseres, als durch Abscheidung des Mangans als Superoxyd erzielt wird. Zum Vergleiche mögen 2 Bestimmungen dienen, bei welchen das Mangan nach Zusatz von sehr reichlichen Mengen von Sal-miak durch Brom gefällt wurde:

Angewandt:	
0,0557 g CaO	und 0,1517 g Mn.
0,0557 - - -	0,1517 - -

Erhalten:

0,0521 g CaO	und 0,2171 unreines Mn_3O_4 , enthaltend 0,1521 g Mn, 0,0018 Si O ₂ , 0,0029 CaO.
0,0519 g CaO	und 0,2173 unreines Mn_3O_4 , enthaltend 0,1522 g Mn, 0,0020 Si O ₂ , 0,0044 CaO.

Gewöhnlich schliesst sich an die Fällung des Mangans als Sulfür auch die Bestimmung als solches, nachdem Niederschlag und Filterasche mit Schwefel gemischt und unter Wasserstoff ge-glüht sind. Ich halte das nicht für praktisch, nicht allein weil das Verfahren einen besonderen Apparat erfordert, den man, wenn nicht unbedingt nothwendig, als Ballast doch gerne vermeidet, sondern auch, weil mir die Genauigkeit zu wünschen übrig zu lassen scheint.

Das gefallte und getrocknete Mangan-sulfür bildet auf dem Filter harte Krusten, welche sich schwer einigermassen vollständig abnehmen lassen; durch starkes Reiben gesellen sich ihm Papierfasern bei; endlich dringt der Niederschlag so in die Poren ein, dass nach dem Trocknen die Aussenseite des Filters in der Regel gebräunt erscheint. Alle diese Umstände veranlassen, dass ein erheblicher Theil des Niederschlages beim

Veraschen des Filters in Oxyd übergeführt wird. Fresenius hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass ge-glühtes Manganoxydul-oxyd, auch wenn es mit grossem Überschusse an Schwefel gemischt ist, beim Glühen mit Wasserstoff nur unvollständig geschwefelt wird. Es ist mir daher stets aufgefallen, dass die obere Tiegelwand, so weit sie mit von der Filterasche berührt war, nach der Wasserstoffglühung braun aussah.

Viel einfacher und auch genauer erscheint es mir, das Sulfür vollständig durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyduloxyd überzuführen und dieses zu wägen. Rose hat das Verfahren bereits empfohlen und gerathen zur Sulfatzersetzung etwas Ammoniumcarbonat im Tiegel abzurauchen. Das ist kaum nöthig, wenn man nur, nachdem anfangs die Oxydation bei mässiger Rothglut und bei schräger Lage des Tiegels bewirkt war, zuletzt helle Rothglut anwendet. Ein Geblässe ist dazu nicht erforderlich; es gibt eine ganze Anzahl von Brennern, wie die von Münccke, Maste (Iserlohner Brenner mit 3fachem Luftzuge), Stöckmann u. A., welche genügend erhitzten. Die Vorsicht erfordert es natürlich, dass man sich von der Constanze des Gewichtes überzeugt. Die Glühdauer wird auch bei grossen Niederschlagsmengen bei gut eingeleiteter Oxydation 30 Minuten kaum übersteigen; das ist eine Zeitdauer, welche auch die Wasserstoffglühung beansprucht. Dass das Verfahren genau ist, beweist ein Vergleich der obigen, durchaus nach diesem Verfahren erhaltenen Versuchsresultate mit den Bestimmungen des Mangangehaltes der angewandten Lösung als Sulfat. Zum Weiteren führe ich folgenden Versuch an, ausgeführt mit einer so grossen Niederschlagsmenge, welche bei Analysen wohl kaum vorkommen wird: nach $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen war das Gewicht 1,6885 g; nach weiterem $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen 1,6645 g und nach weiterem, $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen wieder 1,6645 g. Nachdem also Gewichtsconstanz festgestellt war, wurden 1,0534 g in Salzsäure gelöst, zur Trockne gedampft und nach dem Lösen in Wasser mit Ammonium-carbonat gefällt; dieser Niederschlag gab ge-glüht 1,0538 g Mn_3O_4 , also genau das Gewicht des angewandten ersten Glühproductes.

b) Bestimmung des Eisens durch Nitroso- β -Naphtol.

Durch die Anwendung von Nitroso- β -Naphtol haben v. Knorre und Ilinski¹⁾

¹⁾ Ber. deutsch. G. 1887, S. 699 u. 2728; 1887, S. 283.

eine Trennungsmethode sehr ausgedehnter Anwendbarkeit geschaffen, welche durch ihre leichte Ausführbarkeit ein grosses Interesse beansprucht.

Zu den durch Nitrosonaphthol fällbaren Metallen gehört das Eisen. Ob und mit welchen Vortheilen eine hierauf gegründete Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung des Eisens für die analytische Chemie der Eisenindustrie zu verwerthen ist, soll durch die folgenden Untersuchungen ermittelt werden.

Die Ausführung der Methode, nur in Unwesentlichem von v. Knorre's Angaben abweichend, ist folgende: die Lösung, in welcher das Eisen möglichst als Oxyd an Schwefelsäure oder an Salzsäure gebunden ist, welche aber keine Nitrat enthalten darf, wird vorsichtig mit kohlensaurem Ammoniak neutralisiert, bis eben ein Niederschlag entsteht, welcher durch einen Tropfen Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht wird. Inzwischen ist in einem kleinen Kölbchen eine Lösung von so viel Nitrosonaphthol, dass auf je 0,1 g Eisen mindestens 1 g des Salzes, annähernd auf einer Tarirwaage abgewogen, kommt, in 50 Proc. Essigsäure, von welcher auf 1 g Salz etwa 2 cc zu nehmen sind, bei Siedhitze hergestellt. Das Nitrosonaphthol, welches C. A. F. Kahlbaum in Berlin liefert, löst sich auch in dickeren Stücken in dieser Säure in kürzester Zeit vollkommen klar, so dass ein Filtriren unnöthig erscheint. Diese Lösung fügt man nun tropfenweise unter beständigem Umrühren zu der Eisenlösung; der Niederschlag besteht aus überschüssigem, in der schwach sauren Flüssigkeit schwer löslichem Nitrosonaphthol und dem ebenfalls unlöslichen Ferri-, und sofern Eisenoxydul vorhanden war, Ferro-Nitrosonaphthol. Die letztere Verbindung ist unter den gleichen Umständen ebenfalls unlöslich, lässt sich aber schwerer filtriren als die Ferriverbindung. Es ist deshalb gut, eine etwa vorliegende Eisenoxydullösung durch Bromwasser oder durch chlorsaures Kali zu oxydiren, jedoch ohne dass man auf die Vollständigkeit der Oxydation ängstlich zu achten braucht. Die Fällung ist sicher vollständig, wenn ein Tropfen der klaren Lösung mit einer Cobaltslösung braunrothe Fällung gibt. v. Knorre empfiehlt, die Fällung in der fast bis zum Sieden erhitzten Eisenlösung vorzunehmen: ich empfehle das aus mehrfachen Gründen nicht. Einmal scheiden sich aus so genau, wie ich es angegeben habe, neutralisirter Lösung beim Erhitzen leicht basische Salze des Eisenoxydes und der Thonerde aus und die Gewichtsbestimmung des Eisens wird dadurch nach dieser Methode natürlich nicht mehr

ausführbar. Dann aber bilden sich in der heissen Lösung harte Stücke, wie ich mir vorstelle, von Nitrosonaphthol, welche von dem Waschwasser nicht durchdrungen und durch dieses von etwa eingeschlossener Lösung nicht befreit werden können, während bei kalter Fällung der Niederschlag flockig bleibt, wenn man beim Eintröpfeln der Nitrosonaphthollösung fleissig röhrt. Endlich muss bei heisser Fällung mehrere Stunden bis zum vollständigen Erkalten gewartet werden, ehe man zu filtriren beginnt, weil die Eisenverbindung in der heissen Flüssigkeit sehr merklich löslich ist: bei kalter Fällung dagegen habe ich sehr häufig sofort filtrirt, ohne im Filtrat mehr Eisen zu finden, wie nach längerem Stehen; und diese Eisenmengen waren, wie ich bei späterer Gelegenheit darlegen werde, in beiden Fällen außerordentlich gering. Der sehr voluminöse Niederschlag lässt sich sehr leicht mit kaltem Wasser auswaschen, bis eine Ablaufprobe auf Platin einen Glührückstand nicht mehr hinterlässt. Ist das geschehen, so trocknet man den Niederschlag nur so weit, dass das Filter mit ihm ohne Gefahr des Zerreissens aus dem Trichter in einen recht geräumigen tarirten Porzellantiegel gehoben und der Filterrand gut schliessend zusammengelegt werden kann. Man erwärmt nunmehr den lose bedeckten Tiegel auf einer Asbestplatte zunächst bei sehr niedriger Temperatur, diese allmählich steigernd, bis kleine Verpuffungen eintreten, welche ganz unschädlich sind, da der Niederschlag trotz derselben von noch nicht verkahlem Papier umhüllt bleibt. Bei zu raschem Erhitzen blättert sich der Niederschlag auf, wächst über den Tiegel hinaus und wird auch oft fortgespritzt. Diese Gefahr ist grösser, wenn der Niederschlag ganz trocken in den Tiegel kam. Lassen die Verpuffungen allmählich nach, so erhöht man entsprechend die Temperatur, bis man schliesslich über starker, offener Flamme bei vollem Luftzutritte bis zur vollständigen Veraschung glüht. Der geglühte Niederschlag ist — sofern außer Eisen keine nichtflüchtigen Verbindungen gefällt waren — Eisenoxyd.

Die Ausführung des Glühens ist bei grossen Niederschlagsmengen eine sehr langweilige Arbeit, da man ihr durch allmähliche Steigerung der Temperatur Aufmerksamkeit schenken muss. v. Knorre empfiehlt deshalb nicht mehr Substanz einzuwiegen, als dass man höchstens 3 g Eisen hat. Zur Bestimmung des Eisens in Eisensteinen kann man also unbedenklich 0,5 g der Probe nehmen. Sollte aus irgend einem Grunde eine grössere Einwaage erwünscht sein, so ist es räthlich, den Niederschlag auf mehrere Filter zu vertheilen.

Hat nun auch dieses Verfahren der Eisenbestimmung eine Reihe von Unbequemlichkeiten im Gefolge, so ist dieser Umstand doch erst in zweiter Linie massgebend, wenn die mit ihr erzielten Resultate denjenigen anderer Methoden unter allen Umständen gleichwertig sind, d. h. wenn die gewogene Substanz wirklich reines Eisenoxyd ist. Dass das nicht unter allen Umständen und bei einer Eisenbestimmung für die Zwecke der Eisenindustrie, also in Erzen, Schlacken, Roheisen, sogar nur ausnahmsweise der Fall ist, geht aus der Fällbarkeit anderer Verbindungen ausser denjenigen des Eisens durch Nitrosonaphthol, welche v. Knorre ebenfalls angibt, hervor. Ausser durch Kupfer, welches z. B. in Spath-eisenstein häufig in nicht ganz geringen Mengen vorkommt und Kobalt wird der Niederschlag durch Phosphorsäure bereichert. In welchem Maass diese drei auf das Resultat von Einfluss sind, mögen die folgenden Analysen zeigen:

1. Manganhaltiger Eisenstein enthielt 27,85 Proc. Fe, durch Titriren bestimmt, und 0,46 Proc. P_2O_5 ; ferner waren darin an CuO , NiO und CoO zusammen = 0,88 Proc. bestimmt. Bei der Analyse durch Nitrosonaphthol mit einer Einwaage von 0,5 g, wurde der geglähte Niederschlag = 0,2071 g bestimmt und in diesem 0,0026 g P_2O_5 ; ferner ergab sich, dass das nach der Eisenfällung durch Brom abgeschiedene Mangansperoxyd 0,0004 g NiO enthielt; es müssten also 0,0040 g CuO + CoO durch Nitrosonaphthol gefällt sein. Es bleiben also für Fe_2O_3 0,2071 — 0,0066 g = 28,07 Proc. Fe, was mit der Titirirung ziemlich übereinstimmt, während aus dem geglähten Niederschlag = 0,2075 g der Eisengehalts sich = 28,98 Proc., also um 1 Proc. zu hoch berechnet hätte. Die im geglähten Niederschlage ermittelte Menge P_2O_5 , entsprechend 0,52 Proc., stimmt fast genau mit dem in einer grösseren Menge des Erzes (3,5 g) gefundenen Gehalte von 0,46 Proc.

2. Rasenerz enthielt 45,69 Proc. Fe u. 1,67 Proc. P_2O_5 . Die Nitrosonaphthol-Methode ergab in 0,5 g unreines Fe_2O_3 0,3327 g entsprechend 46,57 Proc. Fe, darin P_2O_5 0,0077 g = 1,54 Proc.

reines Fe_2O_3 0,3250 g = 45,50 Fe.

3. Rasenerz enthielt 42,98 Proc. Fe u. 2,17 Proc. P_2O_5 . Die Nitrosonaphthol-Methode ergab in 0,5 g unreines Fe_2O_3 0,3140 g entsprechend 43,96 Proc. Fe, darin P_2O_5 0,0081 g = 1,62 Proc.

reines Fe_2O_3 0,3059 g = 42,82. Fe.

Bei den Versuchen 1 u. 2 war durch Nitrosonaphthol alle Phosphorsäure gefällt. Man würde also, diese und die Gehalte an CuO und CoO auf andere Weise ermittelt, vom Nitrosonaphtholniederschlage in Abzug gebracht, den richtigen Ausdruck für Fe_2O_3 erhalten, was ja unter Umständen z. B. bei vollständiger Analyse von Werth sein kann. Bei Versuch 3 dagegen fehlen dem Nitroso-

naphtholniederschlage 0,55 Proc. P_2O_5 . Durch welche Umstände das veranlasst ist, habe ich zur Zeit nicht zu ermitteln vermocht. Die Thatsache beweist nur, dass die für 1 u. 2 zulässig gewesene Correction nicht unbedingt zulässig ist.

Über die Erzeugung und Verwendung von Kälte.

Von

Ferd. Fischer.

Die künstliche Erzeugung von Kälte gewinnt mehr und mehr an Bedeutung auch für die angewandte Chemie, einmal, weil die Fabriken chemischer Producte die zur Kälteerzeugung erforderlichen Stoffe (Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak u. dgl.) herstellen, namentlich aber, weil Kälte die Herstellung vieler anderer Stoffe wesentlich erleichtert. Es möge hier nur an die Gewinnung von Glaubersalz aus stassfurter Mutterlaugen bez. denen der Meersalinen und ähnliche Umsetzungen erinnert werden, an den Kältebedarf bei der Herstellung von Paraffin, organischen Nitroverbindungen u. dgl. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, dass manche Flüssigkeiten vortheilhaft durch Auffrierlassen concentrirt werden können, da zur Ausscheidung von 1 k Wasser als Eis nur 80 W.E., als Wasserdampf aber 636 W. E. erforderlich sind.

Besonders wichtig ist aber der Kältebedarf für Bierbrauereien. Hat nun eine Brauerei keine Eisvorräthe, so muss die Kältemaschine offenbar im Stande sein auch bei höchster Aussentemperatur die für Mälzerei-, Gährungs- und Lagerkeller erforderliche Kälte zu liefern. Über die Menge derselben herrschen aber noch die grössten Unklarheiten.

Zunächst fragt es sich, welche Aussentemperatur den weiteren Rechnungen zu Grunde zu legen ist. In Norddeutschland steigt die Temperatur im Freien auf 30 bis 35°, sehr selten auf 37°, sinkt dann des Nachts meist auf 20°, selten auf nur 25°. Berücksichtigt man nun, dass die Wände, die Bottiche u. s. w. sich nur langsam erwärmen, so wird man sog. Garantiever suchen eine Aussentemperatur von 27° zu Grunde legen können.

Will die Brauerei auch im Sommer mälzen, so muss die Wärmeentwicklung des Malzes auf der Tenne berücksichtigt werden, was bis jetzt meist übersehen ist.