

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 13.

Bedarf an Blei zum Bau von Bleikammersystemen.

Von

Friedr. Bode. Dresden-Striesen.

Bei drei neueren nach meinen Plänen zur Ausführung gekommenen Schwefelsäurefabriken A., B. und C. stellte sich der Verbrauch an Blei wie folgt:

	A.	B.	C.
Kammerraum cbm	5800	4550	2265
Bedarf an Blei t	238,0	160,0	96,2
Davon entfallen auf:			
a) die Kammern nebst Rohren Proc.	78,3	82,3	73,2
b) die Thürme "	14,0	11,2	16,2
c) den sonstigen Apparat : ,	7,7	6,5	10,6
	100	100	100

Setzt man das lediglich aus der Oberfläche der Säurekammern, ohne irgend welche Zuthaten und Zusätze mit durchschnittlich 32,5 k auf 1 qm ermittelte Bleigewicht = 1, so vertheilen sich die Massen in der Weise des folgenden Schema:

	A.	B.	C.
a) Kammern	1,40	1,37	1,33
β) Thürme	0,25	0,19	0,29
γ) Sonstiger Apparat	0,14	0,13	0,18
zusammen:	1,79	1,69	1,80

Zu C. b) ist anzumerken, dass in dem Betrage von 16,2 Proc. für die Thürme auch noch Bleipfannen, durch Abhitze der Öfen geheizt und also vor dem Gloverthurme befindlich, enthalten sind. Dagegen sind überall Bleipfannen, welche mit Kohlen- oder Dampfheizung gehen, unberücksichtigt geblieben.

Die drei fraglichen Systeme sind nicht nach einer Schablone gebaut und daher sind die Zahlen unter einander nicht wohl vergleichbar. Insbesondere ist für den Gesamtbedarf an Blei oft der Wunsch des Bauherrn mitbestimmend und man kommt auf einen höheren oder niedrigeren Bleibedarf, je nachdem dieser Wunsch auf augenblickliche billige Herstellung der Anlage geht oder auf möglichste Dauer derselben und thunlichstes Verschontsein von Stillständen in Folge von Reparaturen.

Ich glaube, dass die Beziehung auf die reine, mathematische Oberfläche der Bleikammern eine berechtigte und empfehlenswerthe ist und möchte hier nur noch bemerken, dass bei recht grossem Kammerquerschnitt (Product aus Breite und Höhe) sich der Satz unter α) wohl äusserst auf etwa 1,25 herabdrücken lassen könnte.

Im Übrigen verzichte ich auf weitere Bemerkungen und spreche nur noch den Wunsch aus, dass auch von andern Seiten ähnliche Beziehungen bekannt gegeben werden möchten. Man würde dadurch, so verschieden im Einzelnen auch die Gesichtspunkte sind, nach denen sich die Bleimengen für Schwefelsäure-Anlagen richten, doch in die Lage kommen, im Grossen und Ganzen diese Bleimengen aus den Kammerabmessungen annähernd zutreffend auf einfache Weise voraus bestimmen zu können.

Kalkbestimmung

bei Gegenwart von Phosphorsäure,
Eisen, Thonerde und Mangan.

Von

O. Reitmair.

Die Anwendung der maassanalytischen Bestimmung des oxalsauren Kalkes mit Chamäleonlösung bei Mineralanalysen ist zuerst von Mohr¹⁾ vorgeschlagen. Derselbe fällt Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak und titriert den aus dem Filtrate als Oxalat gefällten Kalk oder nach der Restmethode die überschüssige Oxalsäure.

Die erstere, directe Bestimmungsweise kann bei Abwesenheit anderer Substanzen genaue Resultate geben, wenn die Eisenoxyd-Thonerdefällung mit Ammoniak richtig ausgeführt wird²⁾. Neuerdings wurde die massanalytische Bestimmung des Calciumoxalats mit Chamäleon von Immendorff³⁾

¹⁾ Mohr, Lehrbuch der Titrilmethode 1855 S. 187.

²⁾ Vergl. L. Blum, Z. anal. Ch. 27, S. 706.

³⁾ Landw. Vers.-Stat. 1887. S. 379.

auch für phosphorsäurereiche Mineralsubstanzen in Vorschlag gebracht, mit der abkürzenden Vorschrift, die Fällung des Kalkes mit oxalsaurem Ammon direct bei Gegenwart von Phosphorsäure und Eisensalzen in schwach salzsaurer Lösung vorzunehmen und den ausgewaschenen Niederschlag zu titriren. Als Beleganalysen sind Kalkbestimmungen in Phosphorit und Thomasschlacke mitgetheilt, die sehr gut untereinander übereinstimmen. Ich möchte die sehr knapp gehaltenen Angaben Immendorff's etwas ergänzen und zum Theil berichtigten. Ich halte es für zweckmässig, bei Kalkbestimmungen in Lösungen, welche Phosphorsäure und Kieselsäure neben Eisen, Thonerde, Mangan und Magnesia enthalten, eine quantitative Entfernung der Phosphorsäure in der Weise vorzunehmen, dass man den Kalk als Oxalat fällt. Diese Trennung hat vor den umgekehrten Methoden, bei denen die Phosphorsäure im Niederschlag erscheint, wie z. B. der von Girard vorgeschlagenen Fällung mit metallischem Zinn, sowie der Molybdänfällung den grossen Vorzug, dass der Kalk quantitativ in concentrirtester und dabei leicht löslicher Form und nur mit geringen Mengen von Oxalaten der übrigen Metalloxyde verunreinigt erscheint. Ausserdem kann der Niederschlag ein wenig Kieselsäure enthalten. Die Metalloxyde enthält er sämmtlich nur als Oxalate und die Ausmessung mit Permanganat ergibt annähernd denselben Fehler, wie die gewichtsanalytische Bestimmung durch Wägen des Calciumoxydes; nur die sehr geringen Mengen von Kieselsäure werden beim Titiren nicht mitbestimmt (1 mg FeO, welches als Oxalat ausgefällt wurde, gibt z. B. bei der gewichtsanalytischen Bestimmung einen Fehler von 1,1 mg CaO und bei der maassanalytischen einen solchen von 1,2 mg CaO, 1 mg MnO gibt dabei Fehler von 1,1 mg bez. 0,8 mg CaO).

Dies gilt für die Fällung des Kalkes in schwach salzsaurer Lösung gerade so, wie für die Fällung in essigsaurer Lösung und auch die nach Classen's Vorschrift⁴⁾) ausgeführte, obwohl bei letzterer die Verunreinigungen in geringster Menge auftreten.

Der als Oxalat gefällte und derart von der Phosphorsäure getrennte Kalk ist also nur noch von den Oxalaten der anderen Metalloxyde zu befreien. Zu diesem Zwecke wird die Oxalsäure durch Glühen des Niederschlages entfernt und das Calciumcarbonat in Salzsäure gelöst. Das Ausfällen der verunreinigenden Metalloxyde erfolgt in der

mit Bromwasser oxydirten Lösung. Am einfachsten und sichersten geschieht die Reinigung jedoch, wenn in der erhaltenen salzsavren Lösung nach dem Eindampfen direct der Kalk als Oxalat zum zweiten Male nach der Classen'schen Vorschrift gefällt wird. Der so erhaltene oxalsäre Kalk ist frei von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde und Magnesia und enthält höchstens noch Spuren von Mangan und Kieselsäure.

Dieses Verfahren kann nur auf Kosten der Genauigkeit der Resultate dadurch gekürzt werden, dass man die Zerstörung der Oxalsäure nach der ersten Fällung unterlässt und den Calciumoxalat-Niederschlag direct in Salzsäure löst und nach Zufügen von etwas Ammonoxalat mit Ammoniak und Essigsäure wieder hervorruft.

Dabei ist natürlich vorausgesetzt, dass es sich um Materialien handelt, welche die oben erwähnten Stoffe in nicht zu geringer Menge enthalten (vergl. Belege No. I. f.).

Was im Besonderen die Thomasschlacken betrifft, so habe ich sie als vorzügliche Beispiele gewählt, da sie durchgehends die oben angeführten Metalloxyde neben grossen Mengen Phosphorsäure enthalten. Sie zeigen bei grosser Einförmigkeit in der qualitativen Zusammensetzung beträchtliche Abweichungen in der quantitativen (vgl. S. 300 d. Z.). Jedoch dürfte der Gehalt an Eisen, Thonerde und Mangan selten unter eine gewisse Grenze sinken. Besonders habe ich in den Stichproben, welche hiesiger Versuchsstation eingeschickten Mustern entnommen waren, durchgängig einen ziemlich hohen Mangan gehalt beobachtet.

Es ist seit den ausführlichen Oxalat-Arbeiten Classen's⁵⁾) bekannt, dass eine Fällung von Calciumoxalat bei Gegenwart von Mangansalzen unmöglich ist ohne Mitfällung von wenigstens geringen Mengen Manganoxyduloxalat. Die Ansicht H. Rose's⁶⁾), dass unter diesen Umständen Manganoxyd mit ausfällt, hat Classen berichtigt und den Nachweis erbracht, dass das bei der Fällung mitgerissene Mangan ausschliesslich als Oxyduloxalat vorhanden sei. Dass dadurch bei der maassanalytischen Bestimmung ein Fehler entsteht, welcher dem der gewichtsanalytischen annähernd entspricht, zeigen unten angeführte Belege. Mangan ist also derjenige Körper, welcher die Oxalatfällung in erster Linie und immer unbedingt beeinflusst. In zweiter Linie ist es das Eisen, welches je nach der Art der Fällung als schwerlösliches Ferrooxalat mit

⁴⁾ Classen, quant. Analyse. 2. Aufl. S. 24.

⁵⁾ Z. anal. Ch. 1879.

⁶⁾ Rose, quant. Analyse 1871. p. 90.

in den Niederschlag eingeht. Es ist deshalb nöthig, die Fällungsvorschriften zu präzisiren, um alle Bedingungen einzuhalten, durch welche die Bildung von Ferrooxalat möglichst vermieden wird. Dies geschieht am besten beim Arbeiten nach der Classen'schen Vorschrift. Bei Fällung in verdünnten Lösungen, welche auch jedesmal zuerst mit Oxydationsmitteln zu behandeln sind, hat man allzugrosse Verdünnungen zu vermeiden, außerdem eine möglichst kurze Fällungszeit einzuhalten, weil bei längerem Stehen der Flüssigkeit über dem Niederschlage — besonders im Lichte — sich Ferrooxalat auszuscheiden beginnt, welches durch Zerlegung der Doppelsalze und Reduction des Ferrioxalates entstanden ist. Diese Erscheinung trifft ein, wenn man in salzsaurer Lösung fällt, ebenso wie in der essigsaurer Lösung, denn das Ferrooxalat ist auch in verdünnten Säuren sehr schwer löslich. Auch die Filtrate der nach Classen's Vorschrift erhaltenen Kalkfällungen trüben sich zuweilen bei Gegenwart von viel Eisen plötzlich beim Nachwaschen, weil die Oxalatdoppelsalze in verdünnter Lösung leichter zerlegt werden und das obengenannte schwerlösliche Ferrooxalat dann ausfällt. Möglicherweise erfolgt hier die Reduction schon gleichzeitig mit der Doppelsalzbildung. Ich habe solche Ausscheidungen mehrfach untersucht und sie regelmässig als Gemenge von Ferrooxalat mit mehr oder weniger Manganoxyduloxalat oder bei Abwesenheit von Mangan in der ursprünglichen Lösung als reines Ferrooxalat erkannt.

Auch die citronengelben Niederschläge, welche bei der Fällung des Calciumoxalates in essigsaurer oder salzsaurer verdünnter Lösung sich bei längerem Stehen im Licht als zarter gelblicher Hauch auf dem weissen Niederschlage ausbreiten, und welche man bei mehrtägigem Stehen schön krystallinisch erhalten kann, zeigten vorsichtig abgeschlemmt dieselbe Zusammensetzung, d. h. sie waren bei Abwesenheit von Mangan in der Untersuchungsubstanz reines Ferrooxalat, auch wenn das Eisen in der Lösung vorher vollständig in Oxyd übergeführt war. Dass ein Theil der Magnesia als Oxalat mit in den Kalkniederschlag eingeht, ist eine schon sehr lange bekannte Thatsache, und auch die Thonerde scheint — wenn auch nur in sehr geringen Mengen — dabei mit auszufallen. Diese beiden letzten Verunreinigungen werden durch eine Wiederholung der Oxalatfällung sicher entfernt und ich komme hier wieder auf die Classen'sche Vorschrift zurück, bei welcher durch den grossen Überschuss von concentrirter Kalioxalatlösung

die Verunreinigungen der ersten Fällung als leicht lösliche Kalidoppelsalze rasch entfernt werden können, denn die ganze Fällungsflüssigkeit kann auf einmal auf's Filter gebracht werden und die Verdrängung mit heisser verdünnter Ammonoxalatlösung erfolgt ebenfalls sehr rasch. Es ist dann nur ein sorgfältiges Nachwaschen mit heissem Wasser nöthig, um den Überschuss des Kalisalzes vollständig zu entfernen.

Diese Bestimmungsmethode zeichnet sich außerdem durch Kürze der Ausführung aus, denn das Eindampfen von 50 cc Lösung in einer Berliner Schale erfordert auf einem guten Wasserbade nie eine Stunde und zur nachfolgenden Digestion mit Kalioxalatlösung genügen wenige Minuten.

Allerdings ist es nöthig, den bei der ersten Fällung erhaltenen Niederschlag zu glühen und muss man sich beim Auflösen des geglühten Niederschlages sehr vor Verlusten hüten, deshalb wird man in vielen Fällen, besonders wenn es auf Beschleunigung der Arbeit ankommt, nur die erste Fällung nach Classen ausführen, den Niederschlag von Calciumoxalat in Salzsäure auflösen und in essigsaurer Lösung wieder ausfällen. Der Fehler dürfte dann im schlimmsten Falle kein Viertel-Procent betragen (vgl. No. 3 der Belege).

Bei sämmtlichen gewichtsanalytischen Bestimmungen war das Calciumoxalat schliesslich am Gebläse geglüht und als CaO gewogen.

Belege.

I. Zerlegung der Eisenoxydalkalidoppelsalze und gleichzeitige Reduction unter Bildung von Ferrooxalat
 $(FeO \cdot C_2 O_3 + 2 H_2 O)$.

Die Bildung von gelben krystallinischen Niederschlägen in Flüssigkeiten, welche neben Eisenoxydsalzen Alkalioxalate enthielten, erfolgte beim Erhitzen dieser verdünnten Lösungen im Wasserbade sowie bei längerem Stehen derselben im Lichte; concentrirte Lösungen gaben solche Niederschläge beim starken Verdünnen mit Wasser.

Die Untersuchung verschiedener Niederschläge (nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° ergab folgendes:

- Eine kleine Probe der Krystalle gab, im Röhrchen erhitzt, im Momente des Verglühens Wasserdampf, der sich in dem kälteren Theile des Röhrchens verdichtete.
- Beim Glühen blieb $Fe_2 O_3$ zurück. Der Glührückstand schwankte in sieben Fällen zwischen 44,13 und 44,30 Proc., entsprechend 39,7 und 39,9 Proc. FeO oder 79,4 und 79,8 Proc. $FeO \cdot C_2 O_3$.
- Waren in den Lösungen Mangansalze vorhanden, so enthielt der Glührückstand auch stets nachweisbare Mengen Mangan. Der Rückstand war stets frei von Phosphorsäure, auch wenn die Lösungen grosse Mengen davon enthielten.

- d) Beim Glühen einer Probe mit Kupferoxyd wurden 47 Proc. CO_2 (entsprechend 38,45 Proc. C_2O_3) und 22,1 Proc. H_2O erhalten.
e) Von einer anderen Probe wurden 0,1959 g in heißer verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganatlösung titriert.

Verbrauch 10,6 cc KMnO_4 -Lösung, entsprechend einem Gehalt von 80,7 Proc. $\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$ (Wirkungswert von 1 cc KMnO_4 -Lösung 0,009945 g C_2O_3 oder 0,014917 g $\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$).

Die citronengelben, krystallinischen Ausscheidungen waren also in allen Fällen als ziemlich reines $\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ anzusprechen, dessen Formel einen Gehalt von 20 Proc. H_2O , 40 Proc. FeO und 40 Proc. C_2O_3 verlangt. Es ist dies dasselbe Salz, welches bei der direkten Fällung von Ferrosalzen mit Oxalaten erhalten wird, oder bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf eine Lösung von Ferrihydroxyd in verdünnter Oxalsäure unter Kohlensäureentwicklung sich abscheidet.
f) 1,1126 g Substanz wurden mit 500 cc heißen Wassers gewaschen; das Filtrat eingedampft und bei 100° getrocknet, ergab 0,0212 g Rückstand und nach dem Glühen 0,0094 (= 44,3 Proc. Fe_2O_3 oder 79,74 Proc. $\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$ in dem bei 100° getrocknetem Rückstand).

Es löste sich dabei 1 Th. Ferrooxalat in etwa 24000 Th. heißen Wassers unverändert auf.

II. Vergleichende Kalkbestimmungen in einer Thomasschlacke mit hohem Gehalte an Mangan, Eisen und Kieselsäure.

- a) 5 g Substanz wurden gelöst, die Kieselsäure abgeschieden und das Filtrat auf 500 cc gebracht. Je 50 cc Lösung = 0,5 g Substanz zu einer Bestimmung. Sämtliche Fällungen aus verdünnter Lösung wurden, wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, nach 4 bis 5 Stunden filtrirt; die Classen'schen Fällungen nach einigen Minuten.
1. Fällung nach Classen; Niederschlag ge-glüht, in Salzsäure gelöst, CO_2 ausgekocht, mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, vom Schwefelmangan abfiltrirt, Filtrat angesäuert, Schwefelwasserstoff ausgekocht, vom Schwefel abfiltrirt, in essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt.

Gewichtsanalyt.: 51,00 Proc. CaO (rein weiss).

Das Filter mit dem Schwefelmanganniederschlage wurde mit Salzsäure ausgekocht und die Mangansfällung wiederholt; das Filtrat enthielt noch Kalk, welcher wie oben gefällt und mit dem Hauptniederschlage vereinigt wurde.

2. Fällung nach Classen; Niederschlag ge-glüht, in Salzsäure gelöst, noch einmal nach Classen gefällt.

Gewichtsan.: 51,20 Proc. CaO (rein weiss).

3. Fällung nach Classen;

gew.-an.: 52,00, 52,24, 51,64, 52,24, 51,92 Proc. CaO (Die geglühten Niederschläge waren braunroth gefärbt, enthielten hauptsächlich Mangan, geringe Mengen Eisen).

4. Fällung in essigsaurer Lösung; Niederschlag in Salzsäure gelöst; Fällung noch zweimal in essigsaurer Lösung wiederholt.

gew. an.: 51,20 Proc. CaO (rein weiss).
5. wie voriges; die Fällung wurde nur einmal wiederholt.

gew.-an.: 51,32 Proc. CaO (fast weiss),
51,56 Proc. CaO (rosenroth gefärbt)
(Mangan nachzuweisen, Eisen nicht vorhanden)
Niederschlag titriert: 51,46 Proc. CaO
51,46 Proc. CaO.

6. wie vorige in essigsaurer Lösung gefällt, die erste Fällung am Gebläse gegläht:
52,44 Proc. CaO (braunroth gefärbt,
viel Mangan, wenig Eisen).

Niederschlag titriert: 51,88 Proc. CaO
52,13 Proc. CaO.

7. Die Lösung wurde neutralisiert und sehr schwach salzsauer gemacht; mit oxalsaurem Ammon gefällt. Fällung einmal in schwach salzsaurer Lösung wiederholt.

gew. an.: 51,08 Proc. CaO (schwach rosenroth gefärbt)

Niederschlag titriert: 51,18 Proc. CaO.

8. wie voriges, die erste Fällung am Gebläse gegläht.

gewichtsan.: 52,64 Proc. CaO
52,38 Proc. CaO

Niederschlag titriert: 52,61 Proc. CaO.

- b) 5 g derselben Substanz wurden mit 20 cc HCl und 5 cc HNO_3 zwei Minuten lang gekocht, ohne Kieselsäureabscheidung zu 500 cc aufgefüllt und filtrirt.

Je 50 cc Lösung = 0,5 g Substanz zu einer Bestimmung.

1. In essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt, Fällung einmal wiederholt.

gew. an.: 51,56 Proc. CaO (schwach röthlich, enthielt Mangan und Kieselsäure).

2. wie voriges, erste Fällung titriert:
51,78 Proc. CaO
51,96 Proc. CaO.

- c) 5 g Substanz wurden mit 25 cc Salzsäure (von 1,17 sp. G.) aufgekocht, die Lösung zu 500 cc aufgefüllt, weiteres wie oben.

1. Nach Classen, doppelte Fällung,
gew. an.: 51,18 Proc. CaO (rein weiss).

2. Nach Classen, einfache Fällung,
gewichtsan.: 52,60 Proc. CaO.

3. In essigsaurer Lösung, einfache Fällung,
Niederschlag titriert:

Filtration nach { 2 Stunden: 51,61 Proc. CaO
24 Stunden: 52,97 Proc. CaO.

4. In schwach salzsaurer Lösung, einfache Fällung,

Niederschlag titriert: 52,62 Proc. CaO
52,38 Proc. CaO.

Nimmt man von sämtlichen hier angeführten Zahlen die unter a, 2 und a, 4 als die Richtigsten heraus (51,20 Proc. CaO), weil die geglühten Niederschläge bei der qualitativen Prüfung sich als absolut reines CaO erwiesen, so ergeben sich die einfachen Fällungen in verdünnter Lösung:
bei gewichtsanalytischer Bestimmung im Mittel um 1,30 Proc. zu hoch,

bei maassanalytischer Bestimmung im Mittel um 1,02 Proc. zu hoch,

während der Fehler bei zweimaliger Fällung im Mittel 0,14 Proc. bez. 0,19 Proc. beträgt.

Die einfache Classen'sche Fällung ergibt einen Fehler von 0,81 Proc. im Mittel und die doppelte Classen'sche Fällung scheint ein richtigeres Resultat zu liefern, als eine Kalkbestimmung nach Entfernung der übrigen Metalloxyde durch Ammoniak-fällung und Schwefelammoniumfällung. Sie ist jedenfalls schon deswegen die sicherste Bestimmungsweise, weil dabei der zu ermittelnde Körper nie als Lösung aus Filtern und Niederschlägen herauszuwaschen ist, sondern immer selbst als Niederschlag erscheint und als solcher nur mit Flüssigkeiten in Berührung kommt, in welchen er selbst vollständig unlöslich ist^{7).}

Was die Fällung in verdünnter Lösung betrifft, so ist aus Obigem leicht ersichtlich, dass die correspondirenden Bestimmungen der verschiedenen Lösungen a, b und c im Wesentlichen übereinstimmende Resultate ergeben haben und dass Kieselsäureabscheidung und Oxydation der Lösung weniger von Wichtigkeit sind, als rasche Filtration der Niederschläge (vgl. c, 3).

III. In einer manganese-reichen Thomasschlacke wurde nach Abscheiden der Kieselsäure der Kalkgehalt bestimmt.

1. Nach Classen, Niederschlag geglüht, zweite Fällung nach Classen, gew.-an.: 46,30 Proc. CaO (weiss, rein).
2. Nach Classen, Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, in essigsaurer Lösung wieder hervorgerufen, gew.-an.: 46,40 Proc. CaO (fast weiss, Spur Mangan). 46,42 Proc. CaO.
3. Nach Classen, einmalige Fällung, gew.-an.: 48,80 Proc. CaO (rothbraun).
4. In essigsaurer Lösung, doppelte Fällung, gew.-an.: 46,78 Proc. CaO (röhlich gefärbt).

Dieses Beispiel zeigt, dass die Reinigung des nach Classen erhaltenen Niederschlags in essigsaurer Lösung nicht vollständig gelingt, aber bedeutend weiter geht, als die Reinigung der in verdünnter Lösung erhaltenen Fällung.

IV. Von verschiedenen Thomasschlacken (sämtlich manganesereich) wurden je 5 g in 20 cc HCl und 5cc HNO₃ gelöst, auf 500 cc verdünnt und die Kalkfällung in je 50 cc Lösung = 0,5 g Substanz vorgenommen. In essigsaurer Lösung.

No.	1 mal gefällt titriert Proc. CaO	2 mal gefällt titriert Proc. CaO	3 mal gefällt gew.-an.: Proc. CaO
1	41,72	40,65	40,56
2	50,51	47,60	47,38
3	45,78	48,40	48,02
4	51,24	50,18	49,78
5	48,74	41,63	41,42
6	49,04	47,99	47,64
7	49,41	47,55	47,20

⁷⁾ Vorausgesetzt, dass man über das vorge-

Die geglühten Niederschläge enthielten (mit Ausnahme von No. 1) sämmtlich noch Spuren von Mangan, obwohl einige rein weiss erschienen, die übrigen waren zart rosenrot gefärbt. —

Sieht man vom Aufschliessen der Substanz und der Bereitung der Lösungen ab, so ergeben sich aus Vorstehendem als Folgerungen:

1. Die Kalkfällung erfolgt aus Lösungen, welche Phosphorsäure, Eisen, Thonerde, Mangan und Magnesia enthalten, am besten nach der Classen'schen Vorschrift; das gefällte Calciumoxalat ist frei von Phosphorsäure, enthält aber neben grösseren Mengen von Mangan auch Oxalate der anderen Metalle.
2. Durch Glühen des bei 1. gewonnenen Niederschlags und Wiederholen der Kalkfällung nach Classen wird sämmtlicher Kalk als reines Calciumoxalat erhalten. Dasselbe gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen, hängt von der Bequemlichkeit des Analytikers ab. (Auf jeden Fall ist der Niederschlag sehr sorgfältig mit heissem Wasser auszuwaschen.)
3. Der bei 1 gewonnene Niederschlag kann kürzer in Salzsäure gelöst und in essigsaurer Lösung wieder hervorgerufen werden; die Reinigung ist aber dann (sobald Mangan in grösserer Menge vorhanden war) nicht vollständig.
4. Die in verdünnten (Eisen und Mangan enthaltenden) Lösungen erfolgten Niederschläge sind in kürzester Zeit zu filtriren.

Sehr wesentlich für das Gelingen der Filtration, besonders bei Fällung aus verdünnten Lösungen ist ein gutes Filtrerpapier, und die Auswahl schwierig. Ich verwendete Schleicher&Schüll No. 590 und musste dabei allerdings die dünnen, festen Blätter heraussuchen, durch welche die Filtrate immer vollständig klar erfolgten, auch wenn nach ein Paar Stunden Absitzen aus verdünnter Lösung filtrirt wurde. Die dicke Blätter verwendete ich für die weniger empfindlichen Fällungen nach Classen.

Zur Ausführung der Chamäleontitationen diente mir eine Bürette, welche ich als Erfindung eines Glasbläsers der Werkstätte schriebene „Durchfeuchten“ der eingedampften Lösung mit Salzsäure nicht hinausgeht.

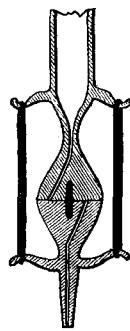


Fig. 148.

von C. Gerhardt in Bonn seit fast Jahresfrist probeweise in Gebrauch habe, und welches Modell in seiner neuesten Ausführung die meisten Fachgenossen nach kurzer Prüfung den Büretten mit Hahnschliff vorziehen werden. Diese Planschliffbürette braucht keine Einfettung der Schliffflächen und schliesst sicher. Die Reinigung ist sehr bequem — und wenn sie gründlich erfolgt, sind die Schliffflächen sehr leicht übereinander zu bewegen und besonders das tropfenweise Austitiren erfolgt rasch und elegant.

Landwirtschaftliche Versuchs-Station Bonn.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Landwirtschaftlichen Centralversuchsstation für Bayern.)

Ein neues Verfahren der Glycerin-bestimmung in Wein und Bier.

Von

Hans Graf von Toerring.

In einer den Glyceringehalt der Branntweinschlempe behandelnden Arbeit¹⁾ habe ich zur Bestimmung des Glycerins die Flüchtigkeit desselben im Vacuum mit Erfolg benutzt (S. 110 d. Z.). Die hierbei erhaltenen günstigen Resultate berechtigten zur Annahme, dass die Methode sich mit gleich gutem Erfolge auch auf die Glycerinbestimmung im Biere und im Weine übertragen lasse.

In meiner ausführlichen Kritik der bisher vorgeschlagenen Glycerinbestimmungsmethoden (a. a. O.) habe ich darauf hingewiesen, dass es insbesondere zwei Umstände sind, welche eine genaue Ausführung einer solchen Bestimmung schwierig oder unmöglich machen:

1. der Mangel an geeigneten Trennmitteln des Glycerins von anderen Stoffen, und

2. die schon im Laufe des Proesses eintretenden und hauptsächlich mit der Endtrocknung durch Verdampfen von Glycerin verursachten Verluste an Glycerin.

Die nun im Folgenden zu beschreibende Methode sucht diese Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden.

Sie beruht im Wesentlichen auf folgenden Thatsachen:

a) Eine Glycerinlösung lässt sich bis auf einen Wassergehalt von etwa 50 Proc. ein dampfen, ohne dass sich hierbei eine Spur von Glycerin verflüchtigt.

Die Hauptmenge des noch vorhandenen Wassers kann von gebranntem Gyps bei ge-

wöhnlicher Temperatur als Krystallwasser gebunden und so eine pulverige gut extrahirbare Masse gewonnen werden, welcher das Glycerin, mehr oder weniger verunreinigt, in bekannte Weise zu entziehen ist.

b) Die Flüchtigkeit des Glycerins kann dazu benutzt werden, dasselbe von nicht flüchtigen Stoffen durch Destillation unter geeigneten Bedingungen zu trennen. Der Siedepunkt des wasserfreien Glycerins liegt nach Mendelejeff²⁾ bei 290° (corr.) und nach A. Oppenheim und M. Salzemann³⁾ bei 290,4° (corr.). Im luftverdünnten Raume destillirt das Glycerin nach Th. Bolas⁴⁾ unzersetzt über und zwar bei 50 mm Quecksilberdruck bei 210° und bei 12,5 mm Druck bei 179,5°, nach A. Henninger⁵⁾ bei 20 mm Druck bei 170°. Nach Gerlach⁶⁾ liegt der Siedepunkt von Glycerin mit 2 Proc. Wasser bei 208°, mit 5 Proc. bei 164°, mit 10 Proc. Wasser bei 138°. In dem luftverdünnten Raum, welchen eine Wasserluftpumpe herstellt, die bis auf die Tension des Wasserdampfes evakuirt, muss sich also das Glycerin bei einer Temperatur von 180° vollständig verflüchtigen lassen.

Die Flüchtigkeit des Glycerins im Vacuum wurde schon von Reynaud⁷⁾ benutzt, um die Menge der Verunreinigungen in dem aus Wein abgeschiedenen und gewogenen Glycerin zu bestimmen, indem er das in ein Schiffchen überführte Glycerin in ein Rohr brachte, welches in einem auf 180° erhitzten Ölbad lag und mit der Luftpumpe evakuirt werden konnte; nachdem das Glycerin so verflüchtigt war, wurde der Rückstand im Schiffchen zurückgewogen und dessen Inhalt von dem gewogenen Roh-Glycerin in Abzug gebracht.

Gelingt es, das Glycerin nach einem ähnlichen Destillationsverfahren auch vollständig im Destillate zu gewinnen, so muss diese die sicherste Methode der Trennung des Glycerins von anderen nicht flüchtigen Stoffen darstellen. Dass dieses thatsächlich der Fall ist, werden die mitzutheilenden Versuche zeigen.

c) Die durch die Destillation erhaltene wässrige Glycerinlösung besitzt alle Eigenschaften, welche für das richtige Gelingen der Abscheidung des Glycerins als Benzoësäureäther erforderlich sind; sie würde selbstverständlich auch, und zwar in vollkomme-

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. S. 165.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. S. 1622.

⁴⁾ Chem. Centr. 1871. S. 242, 290 u. 664.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880. S. 1370.

⁶⁾ Z. f. anal. Chemie 24. S. 110.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880. S. 1370; aus C. r. 90 S. 1077.

¹⁾ Landwirthsch. Versuchsstat. 36 S. 29.