

Flüssigkeit in dem kurzen Zeitraume vor dem Ausfallen des Ferrocyanbleis, sowie die Färbung dieses letzteren (nicht reinweiss, sondern röthlichweiss in Gegenwart von Kupfer) ziemlich genau erkennen lassen, ob noch Kupfer in Lösung war. Ich zog es aber der Vorsicht halber doch vor, auch bei diesem, wie bei dem ersten Versuche, durch Zusatz von etwas überschüssiger, kalt gesättigter Natriumsulfatlösung zu dem heissen, mit Essigsäure sauer gemachten Filtrate, tüchtiges Schütteln, Abkühlen mit Wasser und 5 Minuten langes Stehenlassen die Hauptmenge des Bleis auszufällen, um dann das nunmehrige Filtrat mit Ferrocyankalium zu prüfen. Alsdann ergab sich selbst bei längerem Stehenlassen nie mehr ein Niederschlag von Ferrocyanblei. Bei den unter Anwendung von nur 0,3 cc Bleiessig erhaltenen Filtraten konnte dieser Umweg schon erspart werden, da dieselben nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz selbst in der Kälte nicht sehr rasch mehr den weissen Niederschlag lieferten, so dass man hinreichend Zeit hatte, vor Eintreten der Fällung die Farbe der Mischung zu beobachten. Und dies wurde natürlich immer leichter bei den Versuchen mit weniger Bleiessig, so dass unter Zusatz von nur 0,1 cc des letzteren sich erst beim Stehen des angesäuerten Filtrates in der Kälte mit Ferrocyankalium über Nacht ein geringer Niederschlag bildete.

Sollte es bei der Analyse Milchzucker enthaltender Flüssigkeiten nothwendig werden, grössere Mengen von Bleiessig anzuwenden, um die Lösungen für die Titirungen vorzubereiten, so müsste man nach obigen Versuchen vor Anstellung der Fehling-Soxhlet'schen Probe das Blei ausfällen. Zu diesem Behufe ziehe ich die Anwendung von Natriumsulfat derjenigen von kohlens. Natrium (neutrale Salze) vor. Ich fand nämlich, dass der Zusatz von 5 cc einer bei 15° gesättigten, also etwa 12 proc. Lösung von schwefels. Natrium bei der vorchriftsmässig ausgeführten Titirung von 10 cc derselben Fehling'schen Lösung (vierfach verdünnt) mit jener 1 proc. Milchzuckerlösung bei einer Kochdauer von 6 bis 7 Minuten ohne irgend welchen Einfluss auf das Resultat blieb. Von jener Sulfatlösung genügten 4, nicht aber 3,5 cc, um aus einem Gemische von 50 cc Wasser mit 5 cc des Bleiessigs vollständig das Blei zu entfernen. Im ersten Falle gab mit dem Filtrate Bleiessig und im zweiten schwefels. Natrium sofort eine Fällung. Dagegen wurden bei Gegenwart von kohlens. Natrium 10 cc der Fehling'schen Lösung

durch etwas weniger Milchzucker reducirt als in Abwesenheit jenes Salzes. Unter den gewohnten Umständen waren nämlich zur genauen Reduction von 10 cc derselben Fehling'schen Lösung bei Anwesenheit von 5, 3, 2, 1 und 0,5 cc einer bei 15° gesättigten Sodalösung bez. 6,60, 6,65, 6,68, 6,70 und 6,72 cc jener 1 proc. Milchzuckerlösung erforderlich statt der 6,75 cc, welche bei Abwesenheit von Natriumcarbonat verbraucht wurden. Man müsste also bei Anwendung von Soda zur Ausfällung des Bleis jedenfalls vorsichtiger zu Werke gehen als bei Benutzung von schwefels. Natrium. Für die Abscheidung des Bleis aus einer Mischung von 50 cc Wasser und 5 cc jenes Bleiessigs erkannte ich 2,5 cc, nicht aber 2 cc jener Sodalösung bei 5 Minuten währendem Stehenlassen als ausreichend. Im ersteren Falle bewirkte im Filtrate Bleiessig, im zweiten kohlens. Natrium sofort eine Fällung.

### Saures weinsaures Kalium als Ausgangspunkt für die Acidimetrie und Alkalimetrie.

Von

Arthur Borntraeger.

Vor Kurzem (Z. anal. 1892, 43) habe ich von der Anwendung des Kaliumbitartrats zur Controle des Titors der Normallaugen gehandelt. Ich möchte nun hier noch kurz darauf hinweisen, dass man sich desselben Salzes auch bedienen kann, um rasch Normallaugen zu bereiten, und zwar ohne dass es nöthig ist, zunächst eine Normalsäure darzustellen, wie dies hingegen bei der Bereitung der Normallaugen nach der üblichen Methode zu geschehen hat. Bei letzterer wird bekanntlich zunächst eine Normalsäure hergestellt, deren Titer man mit kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Calcium controllirt. Bei dem von mir vorgeschlagenen Systeme wird dagegen direct eine kohlen-säurefreie, grob annähernd normale Lauge bereitet, deren Titer man mit abgewogenen Mengen chemisch reinen Bitartrats in der Hitze genau feststellt, um dann entweder die Lauge so zu belassen, wie man sie gefunden hat, oder dieselbe genau auf die normale Stärke zu verdünnen. Ersteres Verfahren empfiehlt sich namentlich dann, wenn man eine kohlen-säurefreie Lauge erhalten will. Natürlich ist bei Anwendung einer solchen Lösung zu berücksichtigen, dass dieselbe das Molecül des Alkalihydrats

nicht in genau 1 l enthält, sondern in einem davon abweichenden Volum. Zur Titerstellung der Natronlauge kann man etwa  $\frac{1}{50}$  Mol. Bitartrat in Grammen ausgedrückt d. i. 3,7626 g anwenden, welche von 20 cc genau normaler Lauge gesättigt werden.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Braunkohlenbergbau Ostgaliziens. Nach J. Muck (Österr. Z. Bergh. 1892 S. 226) ist die Kohle von Myscyn tief-schwarz und enthält 8 bis 10 Proc. Asche.

Über Kohlenbildung macht C. Ochsenius (Bergh. Zg. 1892 S. 67) Bemerkungen.

Der Steinkohlenbergbau in der Umgegend von Aachen hat nach F. Büttgenbach (Bergh. Zg. 1892 S. 107) i. J. 1113 begonnen.

Zur Förderung der Verbrennung von Brennstoffen will die Standard Coal and Fuel Comp. (D.R.P. No. 62470) ein Gemisch von 63 Th. Natriumsulfat und 37 Th. Natriumnitrat zusetzen. (Vgl. S. 121 d. Z.)

Schwefelverbindungen im Erdöl. H. Kast und G. Lagai (Dingl. 284 Hft. 3, Sonderabdr.) versuchten in der von Mabery und Smith angegebenen Weise aus Erdöl die angeblich vorhandenen Alkalisulfide abzuscheiden (vgl. Fischer's J. 1891, 17). Zunächst wurde Reinigungssäure der Pechelbronner Ölwerke, wie von Mabery vorgeschrieben, mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt und die abfiltrirte Lauge zur Vermeidung von Zersetzung im Vacuum zum Syrup eingengt. Bei weiterem vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich zuerst Gyps ab, welcher abfiltrirt wurde; schliesslich hinterblieb eine hygroskopische, gelb gefärbte, butterähnlich riechende Salzmasse. Versuche zeigten, dass eine Zersetzung vorhandenen Kalksalzes unter Gypsabscheidung beim Eindampfen der Lauge nicht stattgefunden hatte.

Die erwähnte Salzmasse, welche sich weder aus Wasser noch verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt, wurde in Wasser gelöst und im Wasserdampfströme destillirt. Hierbei war aber die Abscheidung von schwefelhaltigem Öle nicht zu beobachten. Wurde die Lösung des Kalksalzes während der Destillation soweit concentrirt, dass Aus-

scheidung des Salzes eintrat, so konnte man Zersetzung unter Dunkelfärbung des Kolbeninhaltes beobachten, aber auch hierbei gingen keine schwefelhaltigen Producte in das Destillat.

Ein aus Ohio stammendes Roherdöl war undurchsichtig, von dunkelbrauner Farbe und besass einen widerlichen Zwiebelgeruch. Es enthielt 1 Proc. Schwefel. Kast und Lagai behandelten das Rohöl zwecks Reinigung in üblicher Weise mit Schwefelsäure, 20proc. Sodalösung und zuletzt Wasser. Das gereinigte Öl war nun von brauner Farbe, durchsichtig, besass nur noch schwachen, nicht unangenehmen Geruch und zeigte schön blaugrüne Fluorescenz; es enthielt aber nach dem Trocknen mit Chlorcalcium noch 0,74 Proc. Schwefel. Daraus geht hervor, dass durch geeignete Behandlung eines Öles mit Schwefelsäure und darauf folgendes Lauen und Waschen zwar eine Desodorisirung des Öles erreicht werden kann, hingegen eine Entfernung der Schwefelverbindungen nur zum kleinsten Theile zu erzielen ist. Eine grössere Anzahl gleicher Versuche an verschiedenen Ölen durchgeführt zeigte, dass nur etwa  $\frac{1}{4}$  des im Öle vorhandenen Schwefels durch die sog. chemische Reinigung zu beseitigen möglich ist und zwar gleichgültig, ob kalte oder warme Reinigung (40°) angewendet wird. Gelegentlich der beschriebenen Versuche sind Kast und Lagai zu der Ansicht gekommen, dass es irrig ist, die schwefelhaltigen Stoffe im Erdöl als diejenigen anzusehen, welche hauptsächlich den unangenehmen Geruch des rohen Erdöles verursachen. Dieser dürfte in erster Linie ungesättigten Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben sein, welche bei der Behandlung des Öles mit Schwefelsäure von dieser Säure aufgenommen werden. Gelingt es doch, Öle und Erdöldestillate mit Schwefelsäure zu desodorisiren, ohne dass eine nennenswerthe Verringerung des Schwefelgehaltes zu bemerken ist.

Die Schwefelsäure, welche zur Reinigung des Roh-Ohioerdöles verwendet war und welche nach Mabery und Smith das Material zur Darstellung der Alkylsulfide darstellen soll, wurde wieder genau nach Vorschrift verarbeitet. Aber auch hier war das Ergebniss ein gleich negatives, wie bei der Aufarbeitung der Pechelbronner Reinigungssäure: es gelang nicht, trotz verschiedenster Anordnung der Versuche, ein Kalksalz zu gewinnen, welches bei der Destillation mit Wasserdampf schwefelhaltige Producte geliefert hätte.