

Vorstehende Tabelle V ist eine Zusammenstellung einer Anzahl von Bestimmungen der Koksausbeute nach den vier oben beschriebenen Untersuchungsmethoden. Die in den vier ersten Kolumnen angegebenen Koksmengen sind Mittel aus zwei oder mehreren Bestimmungen in Prozenten der Rohkohle. Die vier letzten Kolumnen enthalten die hieraus berechneten Gasgiebigkeiten, ausgedrückt in Prozenten der brennbaren Substanz: es sind dies also die eigentlichen Vergleichswerte.

Aus den obigen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Muckschen Kokszahlen ausnahmslos höher ausfallen, als die nach den drei anderen mitgeteilten Methoden ermittelten, und zwar im Durchschnitt um etwa 2—3 %. Da allgemein bekannt ist, daß das Koksausbringen im Großen um ungefähr ebensoviel niedriger ausfällt, als der Tiegelverkokung nach Muck entspricht, so folgt hieraus, daß die Bochumer Methode der Bestimmung der Koksausbeute ein richtigeres Bild gibt von dem Verhalten der betreffenden Brennstoffe im Großbetriebe als die Mucksche. Da sich bei Anwendung der Bochumer Methode außerdem leichter übereinstimmende Resultate erzielen lassen, und die darnach ermittelten Koksausbeuten den belgischen und amerikanischen näher stehen als die nach Muck ermittelten, glauben wir, die Bochumer Methode zur allgemeinen Anwendung empfehlen zu dürfen.

Wie notwendig es ist, sich überall ein und derselben Methode zur Bestimmung der Gasgiebigkeit von Brennstoffen zu bedienen, zeigt ein Blick auf die Tabelle V: Wenn beispielsweise bei der dort angeführten Probe Nr. 2 der nach Muck ermittelte Gehalt an flüchtigen Bestandteilen als maßgebend angesehen würde, so wäre das betreffende Brikett als ein ausgesprochenes Anthracitbrikett zu bezeichnen. Hält man sich aber, behufs Beurteilung desselben, an die nach der Bochumer oder der amerikanischen Methode ermittelten Werte, so erscheint es als ein Brikett aus halbfetter, sogen. Eßkohle.

Auf diese Verhältnisse aufmerksam zu machen und zur weiteren Verfolgung dieser Frage anzuregen, ist der Zweck gegenwärtiger Mitteilung. Zürich, 8. April 1904.

Über die Trennung des Calciums von dem Magnesium.

Von CARL STOLBERG.

(Aus den hinterlassenen Notizen des Verf. mitgeteilt von A. Gutbier¹⁾). (Eingeg. d. 4/3. 1904.)

Zur Trennung des Calciums von dem Magnesium sind schon die verschieden-

¹⁾ Vgl. meine Schlußbemerk. A. Gutbier.

sten Methoden publiziert und ausgearbeitet worden.

So erwähnt z. B. Rose in seinem Handbuche²⁾ das von Philipps und Cooper³⁾ ausgearbeitete Verfahren, nach welchem Magnesium und Calcium gemeinschaftlich durch Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat gefällt, mit heißem Wasser ausgewaschen und durch Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt werden; nachdem durch gelindes Glühen die überschüssige Schwefelsäure verjagt, und nachdem eine Wägung des aus den gemengten Sulfaten von Calcium und Magnesium bestehenden Rückstandes vorgenommen worden ist, soll das Magnesiumsulfat mit einer gesättigten Gipslösung digeriert und so in Lösung gebracht werden. Das restierende Calciumsulfat wird hierauf als solches gewogen, während die Menge des in dem Gemische enthaltenen Magnesiums aus der Gewichtsdifferenz berechnet wird.

Ich habe mich mit diesem Vorschlage eingehend beschäftigt und bin durch meine Analysen darüber aufgeklärt worden, daß die Methode mit einer bedeutenden Fehlerquelle behaftet ist, die von vornherein die Anwendung des Verfahrens ein- für allemal ausschließt.

Das Filter, auf welchem die beiden Sulfate mit der Gipslösung behandelt werden, saugt sich mit der letzteren selbstverständlich an, und das Reagens ist durch Auswaschen nicht wieder zu entfernen, da sonst natürlich wägbare Mengen des Calciumsulfats mit in Lösung gehen!

An gleicher Stelle findet sich in Roses Handbuch folgende Angabe⁴⁾:

„Die salzaure, Calcium und Magnesium enthaltende Lösung wird mit Schwefelsäure und dann mit so viel Alkohol versetzt, daß dieselbe dadurch bis zur Stärke eines sehr schwachen Spiritus verdünnt wird. Hierbei wird Calcium quantitativ als Sulfat gefällt, während das Magnesiumsulfat in Lösung bleibt.“

Über diese Trennungsmethode sagt Finkener in der sechsten von ihm bearbeiteten Auflage des Roseschen Handbuchs⁵⁾ aber Folgendes:

„Die Kalkerde von der Magnesia durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol zu trennen, ist zahlreichen Versuchen zufolge nicht möglich. Da die Kalkerde aus ihren Lösungen, auch wenn diese neutral sind, nur dann als schwefelsaure Kalkerde vollständig gefällt wird, wenn zu der Lösung das gleiche,

²⁾ 4. Aufl., S. 35.

³⁾ The quarterly Journal usw. VII, 392.

⁴⁾ l. c. S. 36.

⁵⁾ l. c. S. 6. Aufl. S. 45.

besser das ein und einhalbsehafte Volumen Alkohol hinzugefügt wird, so wird die schwefelsaure Kalkerde immer mit schwefelsaurer Magnesia verunreinigt gefällt. Wendet man ein der Lösung gleiches Volumen Alkohol an, so ist nicht nur die Menge der schwefelsauren Magnesia, die mit der schwefelsauren Kalkerde zugleich fällt, bedeutend — meist mehr als 5% —, sondern es bleibt auch etwas von der schwefelsauren Kalkerde gelöst. Bei Anwendung von ein und einhalb Volumen Alkohol fällt zwar die schwefelsaure Kalkerde vollständig, dann aber ist sie mit noch mehr schwefelsaurer Magnesia verunreinigt. Die Menge der gefällten schwefelsauren Magnesia ist übrigens unmittelbar nach der Fällung größer, als nach längerem Stehen.⁶⁾

Rose selbst empfiehlt als diejenige, welche zu den besten Resultaten führt, die sog. „Oxalatmethode“, ein Trennungsverfahren, das sich auch heute noch allgemeiner Anwendung und Anerkennung erfreut.

Die Methode beruht bekanntlich im Prinzip darauf, daß aus einer Lösung, welche Magnesium und Calcium enthält, bei Gegenwart von Chlorammonium und einem geringen Überschuß an Ammoniak durch Ammoniumoxalat das Calcium als Oxalat gefällt wird, während Magnesium in Lösung bleibt und nach dem Abfiltrieren des Calciumoxalats als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt wird.

Bezüglich der praktischen Ausführung hat diese Methode im Laufe der Jahre wesentliche Modifikationen erfahren.

So wurde das Calciumoxalat früher allgemein durch gelindes Glühen in Carbonat übergeführt und als solches gewogen. Erhitzt man aber anfangs etwas zu rasch, so wird erfahrungsgemäß immer etwas Kohle aus dem Oxalat abgeschieden, zu deren vollständiger Verbrennung eine bedeutende Temperatursteigerung notwendig ist, infolge deren ein Teil des Carbonats in Oxyd verwandelt wird. Der Rückstand muß aus diesem Grunde mehrmals mit Ammoniumcarbonat durchfeuchtet und vorsichtig erhitzt werden.

Da es aber sehr schwer ist, die Temperatur so zu regeln, daß das restierende Calciumcarbonat weder eine Spur Oxalat, noch Oxyd enthält, hat Fritzsche⁶⁾ den Vorschlag gemacht, das Calciumoxalat durch starkes Glühen bis zur Gewichtskonstanz in Calciumoxyd überzuführen und als solches zur Wägung zu bringen. Dieses Verfahren beansprucht weniger lange Zeit und gibt so

genaue Resultate, daß es heute wohl überall angewendet werden wird.

Ferner hat Fresenius in seiner „Anleitung zur quantitativen Analyse“⁷⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß neutrale Magnesiumsalze lösend auf Calciumoxalat einwirken. Leessen und Sauhay⁸⁾ bestätigten diese Erscheinung und fanden gleichzeitig, daß nicht nur neutrale Magnesiumsalze, sondern auch alle Neutralsalze von Basen der Magnesiumreihe Calciumoxalat zu lösen imstande sind, sofern man nicht einen erheblichen Überschuß von Ammoniumoxalat anwendet.

Wittstein⁹⁾ hat über den gleichen Gegenstand eine größere Abhandlung publiziert; auch er konstatiert, daß neutrale Magnesiumsalzlösungen Calciumoxalat aufnehmen, daß aber dieses Lösungsvermögen durch einen Überschuß von Ammoniumoxalat auf ein Minimum reduziert wird. Nur wenn die Lösung bedeutend mehr Magnesium als Calcium enthält, verwirft er die Oxalatmethode und empfiehlt die oben angeführte Trennung mittels Schwefelsäure und Alkohol¹⁰⁾.

Chizynski¹¹⁾ erinnerte daran, daß schon Longchamp¹²⁾ gefunden habe, daß bei der Trennung des Calciums vom Magnesium durch Ammoniumoxalat stets etwas Magnesium mit dem Calcium zusammen gefällt wird, wenn man nicht sofort, sondern erst nach 24 Stunden filtriert, eine Tatsache, die auch Fresenius¹³⁾ in seiner „Anleitung“ erwähnt.

Chizynski geht deshalb von einer salzsäuren Lösung des Calciums und Magnesiums aus, dampft sie ein, löst die Chloride in starkem Alkohol und digeriert mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure; nach einigen Stunden filtriert er von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat ab, wäscht zuerst mit nahezu absolutem Alkohol die Schwefelsäure vollständig heraus und dann mit 35—40%igem Alkohol so lange nach, bis im Filtrat kein merklicher Rückstand mehr aufzuweisen ist.

Leider gibt er nur drei Beleganalysen an, die noch dazu mit den stets gleichen Mengen von Calcium und Magnesium ausgeführt worden sind!

Fresenius¹⁴⁾ führt an, daß auch bei

⁷⁾ 4. Aufl., S. 772.

⁸⁾ Liebigs Ann. 99, 31; 100, 308.

⁹⁾ Z. anal. Chem. 2, 318.

¹⁰⁾ Später hat auch Scheerer — Liebigs Ann. 110, 236 — zur Trennung geringer Mengen Calcium von Magnesium die Schwefelsäure-Alkohol-Methode empfohlen.

¹¹⁾ Z. anal. Chem. 4, 348.

¹²⁾ Ann. Chim. 12, 255.

¹³⁾ I. c. 5. Aufl., S. 451.

¹⁴⁾ Z. anal. Chem. 7, 310.

genügendem Zusatz von Chlorammonium, Ammoniak und entsprechendem Überschuß von Ammoniumoxalat mit dem Calcium stets etwas Magnesium mitgefällt wird, und rät daher, das gut ausgewaschene Calciumoxalat nochmals in Salzsäure zu lösen, mit Ammoniumoxalat zu fällen, und hierauf das Filtrat mit dem ersten, magnesiumreicherem zu vereinigen¹⁵⁾.

Öffinger¹⁶⁾ benutzt die Chloride zur Trennung und erhitzt sie in einem trockenen Sauerstoffstrom, wobei das Magnesiumchlorid seinen Gehalt an Chlor bis auf ein Minimum abgibt, während das Calciumchlorid unverändert bleibt, mit Wasser ausgelauft und durch Ammoniumcarbonat gefällt wird. Zur Entfernung der geringen Mengen von Magnesium wird der Carbonatniederschlag in Salzsäure gelöst und auf die oben beschriebene Weise noch einmal niedergeschlagen.

Öffinger hält diese seine Methode besonders dann für angebracht, wenn Magnesium im Überschusse vorhanden ist; da er aber überhaupt keine einzige Beleganalyse angibt, würde seine Arbeit von mir gar nicht erwähnt worden sein, wenn er nicht, ebenso wie Finkener auf die großen Mängel der Schwefelsäure-Alkoholmethode hingewiesen hätte und zu deren Umgehung bemüht gewesen wäre, eine andere Trennungsmethode auszuarbeiten.

Hager¹⁷⁾ versucht das partielle Mitfallen der Magnesia bei der Oxalatmethode dadurch zu verhindern, daß er sofort, mindestens jedoch innerhalb einer Stunde nach der Fällung mit Ammoniumoxalat in der Kälte von dem ausgeschiedenen Niederschlage abfiltriert.

Bei den praktischen Versuchen habe ich jedoch gefunden, daß man auf diese Art und Weise zunächst immer trübe Filtrate erhält, und je nach der Güte der Filter recht oftmals filtrieren muß, so daß also die von Hager angesetzte Zeit fast in allen Fällen weit überschritten wird. Die angestellten Kontrollversuche zeigten auch, daß das Calciumoxalat nicht frei von Magnesium war, und daß anderseits das Magnesium-Ammoniumphosphat Calcium enthielt.

Die sonst in der Literatur angeführten Methoden der Trennung des Calciums vom Magnesium, welche auf der verschiedenen Löslichkeit von Calcium- und Magnesiumverbindungen in Zuckerlösungen oder Gly-

¹⁵⁾ Auch Cossa — Z. anal. Chem. 8, 141 — empfiehlt dieses Verfahren.

¹⁶⁾ Z. anal. Chem. 8, 556.

¹⁷⁾ Z. anal. Chem. 9, 254.

cerin beruhen¹⁸⁾, und die voraussichtlich keine allgemeine Anwendung finden werden, können füglich übergeangen werden.

Überblickt man somit die über die Trennung der uns hier interessierenden Elemente vorhandene Literatur, so erscheint unzweifelhaft die Oxalatmethode als das beste aller Trennungsverfahren.

Und in der Tat, man erhält damit auch sehr gute Resultate, wenn man folgende Bedingungen einhält:

1. Anwendung stark verdünnter Lösungen,
2. Zugabe von genügend viel Chlorammonium,
3. Fällung mit einem großen Überschusse von Ammoniumoxalat in der Siedehitze,
4. Filtrieren nach zwölftündigem Stehen,
5. Nochmaliges Lösen des Calciumoxalats in Salzsäure und Wiederholung der Fällung nach gleicher Methode.

Zur Anwendung kam eine Chlorcalciumlösung, welche in

$$1 \text{ ccm } 0,0080 \text{ g Ca} = 0,0112 \text{ g CaO}$$

entsprach und eine Lösung von Magnesiumsulfat, von welcher

$$1 \text{ ccm } 0,001185 \text{ gr Mg} = 0,01215 \text{ gr Mg SO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$$

entsprach¹⁹⁾.

Es wurde nun folgendermaßen gearbeitet:

Genau abgemessene Mengen der Lösungen wurden gemischt, stark mit Wasser verdünnt und hierauf zuerst mit genügend viel Chlorammonium und dann mit Ammoniak in geringem Überschusse versetzt. Nachdem man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt hatte, gab man heiße Ammoniumoxalatlösung in beträchtlichem Überschusse zu und dekantierte nach zwölftündigem Stehen von dem ausgeschiedenen Calciumoxalat, welches wiederholt mit heißem Wasser übergossen, dekantiert, schließlich auf das Filter gebracht und völlig mit Wasser ausgewaschen wurde. Dann wurde es in Salzsäure aufgelöst, worauf die so erhaltene Lösung mit Ammoniumoxalat in gleicher Weise, wie oben behandelt wurde. Der Niederschlag wurde mitsamt dem Filter bei 105° getrocknet, dann soweit als möglich von dem Filter getrennt, welches für sich an der Platinspirale verascht wurde. Die Filterasche wurde mit dem Calcium-

¹⁸⁾ Bernard und Ehrmann, Z. anal. Chem. 19, 191. Weyl, dgl. 21, 561.

¹⁹⁾ Die Präparate stammten von E. Merck und waren absolut rein.

oxalat vereinigt im Platintiegel zunächst 45 Minuten lang mit einem Mikrobrenner erhitzt und dann vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Das restierende Calciumoxyd wurde dann in der üblichen Weise gewogen.

Die gereinigten Filtrate und Waschwässer wurden auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingeengt und mit Ammoniak versetzt; dann wurde mit reinem Diammoniumphosphat das Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, das nach 24 Stunden abfiltriert und mit verdünntem Ammoniak (1:3) vollständig ausgewaschen wurde. Die Behandlung des Niederschlages erfolgte in der gleichen Weise, wie bei dem Calciumoxalat, nur wurde in diesem Falle ein Porzellantiegel verwendet.

In den Fällen, in welchen das resultierende Magnesiumpyrophosphat nicht rein weiß war, wurde es nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, dann gelinde erwärmt und schließlich vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz ge- glüht.

Die so ausgeführten Analysen ergaben mir folgende Resultate, durch welche die Brauchbarkeit der Methode außer Frage gestellt wird.

1. Angewandt:

$$\begin{aligned} 30 \text{ ccm der } \text{CaCl}_2\text{-Lösung} &= 0,2400 \text{ g Ca} \\ 10 \text{ ccm der } (\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})\text{-Lösung} &= 0,01185 \text{ g Mg.} \end{aligned}$$

Gefunden:

$$\begin{aligned} 0,3359 \text{ g CaO} &= 0,2399 \text{ g Ca} \\ 0,0543 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 &= 0,01187 \text{ g Mg.} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} \text{Differenz:} \\ - 0,04\% \text{ Ca} \\ + 0,14\% \text{ Mg.} \end{array}$$

2. Angewandt:

$$\begin{aligned} 20 \text{ ccm der } \text{CaCl}_2\text{-Lösung} &= 0,1600 \text{ g Ca} \\ 10 \text{ ccm der } (\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})\text{-Lösung} &= 0,01185 \text{ g Mg.} \end{aligned}$$

Gefunden:

$$\begin{aligned} 0,2335 \text{ g CaO} &= 0,1596 \text{ g Ca} \\ 0,0543 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 &= 0,01187 \text{ g Mg.} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} \text{Differenz:} \\ - 0,22\% \text{ Ca} \\ + 0,14\% \text{ Mg.} \end{array}$$

3. Angewandt:

$$\begin{aligned} 5 \text{ ccm der } \text{CaCl}_2\text{-Lösung} &= 0,0400 \text{ g Ca} \\ 20 \text{ ccm der } (\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})\text{-Lösung} &= 0,02370 \text{ g Mg.} \end{aligned}$$

Gefunden:

$$\begin{aligned} 0,0560 \text{ g CaO} &= 0,0400 \text{ g Ca} \\ 0,1085 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 &= 0,02372 \text{ g Mg.} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} \text{Differenz:} \\ \pm 0,0\% \text{ Ca} \\ + 0,15\% \text{ Mg.} \end{array}$$

(Schluß folgt.)

Fortschritte und Bewegungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903.

Von Dr. G. FENDLER.

(Fortsetzung von S. 650, 678 u. 711.)

Zucker, Zuckerwaren, Süßstoffe.

Am 1./3. 1903 ist das Süßstoffgesetz vom 7./7. 1902 in Kraft getreten. Zu diesem Gesetz wurden am 5./3. 1903 Ausführungsbestimmungen erlassen. Auf Anregung des Reichsschatzamtes ist im Kaiserlichen Gesundheitsamt eine Anweisung zur chemischen Untersuchung der künstlichen Süßstoffe ausgearbeitet worden¹⁴⁶). Ferner sei auf die unter dem 18./6. 1903 vom Bundesrat beschlossenen Zuckerausführungsbestimmungen hingewiesen¹⁴⁷).

Wood und Borry¹⁴⁸) veröffentlichten eine titrimetrische Methode der Zuckerbewertung in Zuckerrüben, welche Zuckergemische der Art enthalten, daß dieselben sich polarimetrisch nicht bestimmen lassen. Demichel¹⁴⁹) wendet sich gegen die Zuckertabelle der deutschen Normal-Eichungskommission. Obwohl 6 Dezimalstellen angegeben werden, ist nur die vierte noch sicher, mit welcher Abkürzung sie auch von Windisch publiziert worden sind. Durch Ausdehnung der Rechnung ist die Kommission für reinen, flüssig gedachten Zucker zu dem Werte 1,55625 gekommen, dieser Wert ist unrichtig, vielmehr wechselt die Dichte des flüssig gedachten Zuckers mit der Konzentration der Zuckerlösungen von 1,59—1,64. — Gunning hat in einem auf dem Brüsseler Kongreß für angewandte Chemie gehaltenen Vortrag die Zulässigkeit von Wasserbestimmungen im Rohrzucker durch Trocknen des letzteren bei 107—108° angezweifelt, unter Hinweis darauf, daß bei dieser Temperatur stets flüchtige Säuren gebildet würden und demnach ein zu hoher Wassergehalt gefunden werden müsse. Mit Rücksicht hierauf hat H. C. Prinsen-Geerlings¹⁵⁰) Untersuchungen angestellt, die ergaben, daß der Wassergehalt eines guten Handelszuckers sehr wohl durch 2 stündiges Trocknen bei 103—107° ermittelt werden kann; die Wasserbestimmung von niedrigprozentigen Produkten (Sackzucker, Sirupzucker usw.) geschieht dagegen zweckmäßig in der Weise, daß man dieselben zunächst in wenig heißem Wasser löst, die Lösung in Filterpapier einziehen läßt und letzteres sodann 4 Stunden bis zum konstanten Gewicht bei 105° trocknet. — Die Frage, ob die durch Bleiessig in Zuckerlösungen erzeugten Niederschläge in Rechnung gezogen werden sollen, welche neuerdings besonders auch von Wiechmann auf dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie aufgeworfen wurde, verneint

¹⁴⁶) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 861.

¹⁴⁷) Centralblatt f. d. Deutsche Reich 1903, 283 ff.

¹⁴⁸) Chem. Centralbl. 1903, I, 1378.

¹⁴⁹) Ann. Chim. anal. appl. 7, 49—52.

¹⁵⁰) Chem. Centralbl. 1903, I, 365.