

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 24.

**Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41**

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 146. **Leipzig**, Königstr. 53 (bei Ernst Keils Nchf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

Carl Stolberg: Über die Trennung des Calciums von dem Magnesium (Schluß) 769.

Fritz v. Konek: Natriumperoxyd in der qualitativen organischen Analyse; ein einfacher Ersatz der Lassaigne'schen Stickstoffprobe 771.

C. Ritter: Über Verhüttung von Zinkblenden 774.

G. Fendler: Fortschritte und Bewegungen in der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903 (Schluß) 774.

J. Hübner und W. J. Pope: Der Glanz, die Farbeigenschaften und strukturellen Änderungen, welche durch die Behandlung von Baumwolle mit Merzerisierungs- und anderen Flüssigkeiten hervorgerufen werden 777.

## Referate:

Analytische Chemie 780; — Physiologische Chemie; — Photochemie 783; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 785; — Farnechemie 787; — Gerbstoffe und Leder 789.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Neu-York 790; — Chicago 792; — St. Louis (Ausstellungsbrief); — Wien 794; — Manchester; — Handels-Notizen 795; — Personal-Notizen 796; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; Patentliste 797.

## Verein deutscher Chemiker:

Hauptversammlung 1904 799; — Vom 70. Geburtstage Prof. Dr. Jakob Volhards; — Mitgliederverzeichnis 800.

## Über die Trennung des Calciums von dem Magnesium.

VON CARL STOLBERG.

(Schluß von S. 744.)

So gut übereinstimmende Resultate ich nun auch nach langer Übung mit der vorstehend beschriebenen Methode schließlich habe erhalten können: einen großen Nachteil, den jeder, der sich viel mit derartigen Trennungen beschäftigt, schon nach kurzer Zeit empfindet, hat das Verfahren doch, nämlich den, daß man sehr lange Zeit braucht, ehe das ausgeschiedene Calciumoxalat weiter verarbeitet werden kann!

Dies war der Grund, der mich veranlaßt hat, auf andere Weise eine ebenso genaue Trennung herbeizuführen:

Unter den in dieser Richtung gemachten Versuchen nimmt die Schwefelsäure-Alkohol-Methode die erste Stelle ein. Die Hauptschwierigkeit bei diesem Verfahren liegt darin, daß das Magnesiumsulfat sich nicht so leicht in Alkohol löst, als man anzunehmen scheint; man muß tatsächlich den Alkohol ziemlich stark mit Wasser verdünnen, und man läuft dabei immer Gefahr, wägbare Mengen von Calciumsulfat in Lösung zu bekommen.

Diese Tatsache war sicher allen denjenigen Chemikern bekannt, welche hierüber gearbeitet haben; trotzdem tritt in nahezu allen Angaben eine große Unsicherheit her-

vor, wie sie sich in den unbestimmten Ausdrücken: „nicht ganz absoluter, beinahe absoluter, verdünnter, mäßig verdünnter, stark verdünnter Alkohol usw.“ zu erkennen gibt. Bei der Trennung des Calciums vom Magnesium nach der Schwefelsäure-Alkohol-Methode liegt aber das punctum saliens ausschließlich in der Konzentration der Lösung, resp. in der Stärke des Lösungsmittels.

Im folgenden werde ich zeigen, durch welche Modifikation dieses Verfahrens man zu den besten Resultaten gelangt.

Zunächst wurde eine große Reihe von Vorversuchen systematisch durchgeführt: 1 ccm einer Magnesiumsulfatlösung, welche  $3,40 \text{ g MgSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$  in 10 ccm enthielt, wurde mit 1, 2, 3 . . . 10 ccm absoluten Alkohols versetzt: in allen Fällen schied sich sofort das Magnesiumsulfat aus!

Dann wurde in gleicher Weise ein absoluter Alkohol benutzt, dem 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und schließlich 80 Volumenprocente Wasser zugesetzt waren: Erst ein mit 40 Volumenprozenten Wasser versetzter absoluter Alkohol schied aus der kaltgesättigten Magnesiumsalzlösung kein Sulfat mehr ab, aber auch nur dann, wenn nicht mehr von diesem Alkohol zugesetzt wurde als dem angewandten Volumen der Lösung entsprach.

Wasserfreies Magnesiumsulfat wurde von Alkohol dieser Stärke auch bei längerem Kochen nicht vollständig aufgelöst.

Selbst bei einem Alkohol mit 80 Volumenprozenten Wasser machte sich dessen wasserentziehende Kraft noch geltend, indem nach längerem Stehen aus der Lösung Magnesiumsulfat abgeschieden wurde<sup>20)</sup>.

Eine analoge Versuchsreihe wurde mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Calciumsulfat angestellt; dabei zeigte es sich, daß schon ein mit 10 Volumenprozenten Wasser versetzter absoluter Alkohol, der zur Lösung des Magnesiumsulfats absolut ungeeignet ist, etwas Calciumsulfat in Lösung hält, so daß eine genaue Trennung der Sulfate durch Alkohol unmöglich erschien.

Nun wurde eine weitere Versuchsreihe unter Anwendung von reinem zweimal rektifizierten Methylalkohol ausgeführt, deren Resultat so ausfiel, wie ich es vorausgesehen hatte: selbst gesättigte Magnesiumsulfatlösungen wurden nicht gefällt, sondern erst nach mehreren Stunden erfolgte eine geringe Abscheidung. Dagegen wurde aus gesättigten Gipslösungen das Calciumsulfat nicht so vollständig wie durch absoluten Äthylalkohol zur Abscheidung gebracht.

Es lag daher nahe, Methylalkohol mit Äthylalkohol zu kombinieren, und mehrfache Versuche führten mich schließlich zur Ausarbeitung folgender Methode:

Die nicht verdünnten Lösungen des Calciumchlorids und Magnesiumsulfats wurden in einer Platinschale gemischt, mit überschüssiger reiner Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad soweit als möglich eingedampft; dann wurde die Platinschale auf ein Sandbad gebracht und — um jegliches Spritzen und damit verbundenen Verlust zu vermeiden — mit nur ganz allmählich gesteigerter Flamme solange erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe nicht mehr entweichen. Dann erst wurde die Platinschale auf einem Tondreieck über der kleinen Bunsenflamme so lange erhitzt, bis auch die letzte Spur von überschüssiger Schwefelsäure verjagt war.

Bei richtiger Ausführung erweist sich der Rückstand als neutral und chlorfrei. Er wird nun mit so viel Wasser übergossen, daß eine konzentrierte Lösung von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht, indessen schadet ein geringer Überschuß von Wasser nicht.

Unter starker Erwärmung nimmt das wasserfreie Magnesiumsulfat zunächst unter Bildung eines wasserärmeren Hydrats Wasser auf.

Man digeriert nun unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe eine Minute lang auf dem Wasserbade, wobei die Bildung und

Lösung von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  erfolgt, aus welcher ein mit 10 Volumenprozenten absoluten Alkohols versetzter Methylalkohol das Magnesiumsulfat vollständig aufnimmt, während das Calciumsulfat ungelöst zurückbleibt. Nach wenig Minuten wird das Calciumsulfat auf ein quantitatives Filter gebracht und nun mit einer Lösung von 5 Volumenteil absoluten Alkohols in 95 Volumenteil Methylalkohol gut ausgewaschen.

Die Vorversuche hatten bereits ergeben, daß auf diese Art während des Filtrierens und Auswaschens kein Magnesiumsulfat abgeschieden und nicht die geringste Spur Calciumsulfat aufgelöst wird.

Das Calciumsulfat wird bei 105° getrocknet, vom Filter, das wieder für sich verascht wird, möglichst getrennt und mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure im Tiegel durchfeuchtet. Nachdem die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtiges Erwärmen verjagt ist, wird über einem Bunsenbrenner bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Das magnesiumhaltige alkoholische Filtrat wird, um bei dem Verdampfen des Alkohols die Abscheidung wasserärmerer Sulfate zu verhindern, welche sich nur schwer und trübe lösen, direkt mit Wasser verdünnt, bis zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt und dann weiter behandelt wie bei der Oxalatmethode, oder die darin enthaltene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat abgeschieden, aus dem man dann durch einfache Rechnung den Gehalt an Magnesiumsulfat bestimmen kann.

Ich erhielt mit dieser Methode nach kurzer Übung folgende Resultate:

#### 1. Angewandt:

10 ccm der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung = 0,080 g Ca

10 ccm der  $(\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O})$ -Lösung  
= 0,01185 g Mg.

Gefunden:

0,2721 g  $\text{CaSO}_4$  = 0,0799 g Ca

0,0543 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0,01187 g Mg.

Differenz: — 0,12% Ca  
+ 0,14% Mg.

#### 2. Angewandt:

20 ccm der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung = 0,1600 g Ca

10 ccm der  $(\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O})$ -Lösung  
= 0,01185 g Mg.

Gefunden:

0,5442 g  $\text{CaSO}_4$  = 0,1599 g Ca

0,0545 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0,01192 g Mg.

Differenz: — 0,06% Ca  
+ 0,40% Mg.

<sup>20)</sup> Selbstverständlich wurde in allen Fällen durch Verschuß ein Verdunsten des Lösungsmittels ausgeschlossen.

## 3. Angewandt:

5 ccm der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung = 0,0400 g Ca  
10 ccm der  $(\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})$ -Lösung  
= 0,01185 g Mg.

Gefunden:

0,1363 g  $\text{CaSO}_4$  = 0,0402 g Ca  
0,0543 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0,01187 g Mg.

Differenz: + 0,30% Ca  
+ 0,14% Mg.

## 4. Angewandt:

10 ccm der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung = 0,0800 g Ca  
20 ccm der  $(\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})$ -Lösung  
= 0,02371 g Mg.

Gefunden:

0,2722 g  $\text{CaSO}_4$  = 0,0802 g Ca  
0,1084 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0,02370 g Mg.

Differenz: + 0,20% Ca  
- 0,03% Mg.

## 5. Angewandt:

5 ccm der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung = 0,0400 g Ca  
20 ccm der  $(\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O})$ -Lösung  
= 0,02371 g Mg.

Gefunden:

0,1362 g  $\text{CaSO}_4$  = 0,0401 g Ca  
0,1085 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  = 0,02372 g Mg.

Differenz: + 0,3% Ca  
+ 0,02% Mg.

Wenn man bedenkt, welch gute Resultate diese neue von mir ersonnene Methode liefert, und wenn man sich vergegenwärtigt, daß eine Calciumbestimmung nach diesem Verfahren bequem in einigen Stunden ausgeführt werden kann, so dürfte das soeben beschriebene Trennungsverfahren doch vielleicht als ein wesentlicher Fortschritt bezeichnet werden!

Ich übergebe diese Arbeit der Öffentlichkeit, nachdem ich mich durch einige Analysen, welche von verschiedenen Praktikanten des chemischen Laboratoriums der kgl. Universität Erlangen ausgeführt worden sind, von der Brauchbarkeit der neuen Trennungsmethode überzeugt habe.

Wenngleich natürlich die tadellosen Werte, zu denen mein verstorbener Kollege, Herr Dr. Carl Stolberg, der sich lange Zeit mit der Ausarbeitung dieser Methode beschäftigt hat, gelangen konnte, nicht erhalten wurden, so zeigen unsere Analysen, die hier beigelegt werden, doch, daß das von Herrn Dr. Carl Stolberg ersonnene Trennungsverfahren der Oxalatmethode ebenbürtig an

die Seite zu stellen ist und daß derartig ausgeführte Bestimmungen in ungleich geringerer Zeit erledigt sind!

Die Herren Hans Mehler und Richard Hobein, welchen ich auch an dieser Stelle für die mir geleistete, liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte, gelangten zu folgenden Resultaten:

## 1. Berechnet:

3,70% Mg    24,9% Ca

Gefunden:

3,57% Mg    25,1% Ca (H. Mehler).

## 2. Berechnet:

3,70% Mg    24,9% Ca

Gefunden:

3,79% Mg    24,68% Ca (R. Hobein).

Erlangen, Februar 1904.

A. Gutbier.

**Natriumperoxyd  
in der qualitativen organischen Analyse; ein einfacher Ersatz der  
Lassaigueschen Stickstoffprobe.<sup>1)</sup>**

(Zweite Mitteilung über die Anwendung des  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in der organischen Analyse<sup>2)</sup>. Mitteilung aus dem technolog. Laborat. der Chem. Reichsanst. und Zentral-Versuchsstation zu Budapest).

Von Dr. phil. FRITZ VON KONEK, Universitäts-Dozent und Staatschemiker.

(Eingeg. d. 9./2. 1904.)

Seit meiner letzten diesen Gegenstand berührenden Mitteilung<sup>2)</sup>, welche das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zur quantitativen Schwefelbestimmung organischer Körper empfahl, habe ich das Verhalten zahlreicher organischer Verbindungen gegen dieses Agens einem eingehenden qualitativen und quantitativen Studium unterzogen und möchte mir im folgenden eine kurze Beschreibung meiner bisher erzielten Resultate erlauben. Obwohl ich anfangs die Absicht hatte, die in den folgenden beiden Mitteilungen zu beschreibenden quantitativen Verfahren mit reichlicherem Analysenmateriale zu belegen, kann ich jetzt mit deren Veröffentlichung nicht weiter zögern, da dieses Gebiet auch von anderer Seite bearbeitet wird<sup>3)</sup>.

Aus meinen qualitativen Versuchen ergibt sich, daß das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (welches meistens nur durch geringe Mengen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Chlor verunreinigt ist) in der qualitativen organischen Analyse ein nicht zu unterschätzendes Agens ist,

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der chemisch-mineralog. Fachsektionssitzung — vom 26. Januar 1904 — des Ungar. Naturwissenschaftl. Vereines zu Budapest.

<sup>2)</sup> Erste Mitteilung. Siehe Diese Z. 1903, Heft 22.

<sup>3)</sup> H. H. Pringsheim, Berl. Berichte 36, 4244.