

innerhalb 24 Stunden auf 21 000 M, bei einem Brennmaterialverbrauch von 16 bis 18% Koks und einem Kraftbedarf von 4 PS.

Aus diesen Angaben ist leicht zu erschließen, daß mit den modernen Konzentrationsapparaten ohne jede Schwierigkeit 97—98%  $H_2SO_4$  erhalten werden kann und zwar mit einem niedrigeren Brennmaterialaufwand, als Stolzenwald für das kombinierte System angibt, mit dem es außerdem vollständig ausgeschlossen ist, eine reine Säure zu erhalten.

Ich behalte mir vor, später über einen neuen Apparat zu berichten, der auf ökonomischste Weise gestattet, Kammeräsüre auf über 100%  $H_2SO_4$  zu konzentrieren.

[A. 230.]

## Die Zusätze für die Wasserreinigung. III.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN.

(Eingeg. d. 26./9. 1910.)

Die am Fuße meiner erläuternden Bemerkungen zu meiner kürzlich erschienenen Abhandlung über Wasserreinigung in dieser Z. 23, 1262—1263 von Dr. P. Drawe gebrachten Äußerungen verlassen mich — infolge längerer Abwesenheit leider verspätet —, in einer Gegenäußerung zum dritten Male auf die das gleiche Thema behandelnde erste Veröffentlichung des genannten Autors Bezug zu nehmen.

1. Zunächst stelle ich mit Befriedigung fest, daß sich Drawe nunmehr auch meiner Auffassung von dem Verhältnis der Gesamthärte zur Carbonathärte bei alkalischen Wässern anschließt. Dennoch hält er in der vermeintlichen Berichtigung des Wertes  $d$  insofern noch seine logisch nicht zu rechtfertigende frühere Definition aufrecht, als er in der Formulierung der betreffenden Beziehungen auch jetzt noch die Abkürzungen  $H_c$  = Carbonathärte (in diesem Falle richtiger: Härteäquivalent der gebundenen Kohlensäure, das ist: Summe der eigentlichen Carbonathärte und der Alkali-(bi)-carbonate<sup>1)</sup>) und  $H_g$  = Gesamthärte (in diesem Falle übereinstimmend mit der eigentlichen Carbonathärte) gebraucht; für diese habe ich in meinen Formeln<sup>2)</sup>, wohl unzweideutiger, die Zeichen  $C$  (= Härteäquivalent der gebundenen Kohlensäure<sup>1)</sup>) und  $K + M$  (= Kalk- + Magnesiahärte = Gesamthärte) gewählt und die Beziehung der betreffenden Werte bei den sog. alkalischen Wässern mit  $K + M < C$  ausgedrückt. Auf die Mängel der Draweschen Ausführungsform des direkten Verfahrens in ihrer Anwendung auf alkalische Wässer und die Korrektur für  $d^3)$  werde ich noch ausführlicher zurückkommen.

<sup>1)</sup> Wofür Dr. E. E. B a s c h neuerdings den treffenden Ausdruck „Carbonatsumme“ vorgeschlagen hat.

<sup>2)</sup> „Vorschläge“ usw. Z. öff. Chem. 1907, 457ff. u. 1908, 40. Sonderabdruck im Verlag von Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

<sup>3)</sup> Wegen der verschiedenen Bedeutung des Zeichens  $c$  in meinen Formeln und des  $c$  in den Formelzeichen Drawes lasse ich die letzteren, soweit zur Vermeidung einer Verwechslung nötig, in dieser Mitteilung in deutschen Buchstaben setzen.

2. Nicht weil ich der Unstimmigkeit als solcher irgend welche Bedeutung beilege, sondern nur weil ich durch das von Drawe näher ausgeführte Rechenexempelscheinbar ins Utrecht gesetzt werde, gehe ich auf diesen Punkt nochmals ein: Ob man die nach Drawes Formeln für das betreffende Wasser berechnete Sodazahl mit 88,54 (wie ich) oder mit 87,72 (wie er) findet, hängt, wie man sich leicht überzeugen wird, lediglich davon ab, ob man die Rechnung mit einem höheren oder einem geringeren Grade der Genauigkeit durchführt; mir scheint aber, daß Drawe in der Abrundung der Zahlen etwas zu weit gegangen ist, so daß der an sich geringe Abrundungsfehler durch den Faktor 33,1 doch schließlich recht fühlbar vergrößert wird.

Für die auffallende Tatsache ferner, daß die Berechnung der Zusätze aus der Analyse, und ihre Bestimmung nach der abgekürzten Methode bei dem von Drawe als Beispiel angeführten Wasser ziemlich verschiedene Werte ergeben, liefern die von ihm in seiner Abhandlung angegebenen Gründe im vorliegenden Falle keine Erklärung, denn nach den mitgeteilten Analyse des Wassers liegen keinerlei Momente vor, die bei der rechnerischen Bestimmung der Zusätze irgendwie störend ins Gewicht fallen könnten. Die Voraussetzungen sind für die letzteren, wie für die direkte Ermittlung nach der abgekürzten Methode genau dieselben: beide gründen sich auf die gleichen einfachen chemischen Umsetzungen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen niemals versagen. Es ist darum um so mehr zu verwundern, daß die von Drawe direkt ermittelte Soda Zahl nicht unwesentlich niedriger ist als die sich theoretisch ergebende; im Falle des Zutreffens der Draweschen Bedenken wegen etwa in den Analysen nicht berücksichtigter Nebenbestandteile des Wassers müßte ja gerade umgekehrt die Berechnung den niederen, und zwar einen fehlerhaft niederen Wert ergeben!

Einer weiteren Kritik des Verfahrens und der Berechnungsformeln von Drawe in ihrer Anwendung auf alkalische Wässer möchte ich einige allgemeine Bemerkungen über den Begriff „alkalische Wässer“ vorausschicken, zu denen mir die inzwischen erschienene Abhandlung: „Über die Enthärtung des Wassers<sup>4)</sup> von Dr. H. N o l l Veranlassung gibt, der die Brauchbarkeit des Verfahrens von Drawe an Hamburger Leitungs- und Grundwasser zu erproben versucht hat. Noll erwähnt da „Wässer, die neben Alkalicarbonaten auch permanente Kalkhärte haben, was erfahrungsgemäß möglich ist.“ Ähnlichen Anschauungen begegnet man auch gelegentlich in den die technische Wasseranalyse betreffenden Abhandlungen anderer Autoren. Ich möchte hier nun die Frage aufwerfen, ob eine solche Auffassung wissenschaftlich gerechtfertigt, und ob sie vom technischen Standpunkte zweckmäßig ist. In Wahrheit wissen wir wohl nichts sicheres darüber, wie sich in einer wässrigen Lösung die Kohlensäure mit den übrigen Säuren in die vorhandenen Basen teilt, und nur in seltenen Fällen läßt sich aus den Äquivalentbeziehungen der im Wasser gelösten ein Schluß ziehen auf die Natur der Stoffe, welche vom Wasser aufgenommen wurden, woraus sich noch keineswegs Folgerungen er-

<sup>4)</sup> Diese Z. 23, 1462 (1910).

geben über den Zustand der Lösungsbestandteile, der ja bekanntlich weit mehr als durch die Äquivalentbeziehungen durch die verschiedensten physikalischen Faktoren: Verdünnungsgrad, Temperatur, Druck, Dissoziation usw. beherrscht wird. Für unseren praktischen Zweck sind diese theoretischen Gesichtspunkte jedoch von nebensächlicher Bedeutung, und es fragt sich vielmehr, wie die Lösungsbestandteile des Wassers unter den Verhältnissen des Reinigungsvorganges, denen die des direkten Versuches zur Ermittlung der Zusätze durchaus entsprechen, in Wirkung treten, und wie die Zusammensetzung eines Wassers am zweckmäßigsten darzustellen ist, so daß sie den Bedürfnissen von Theorie und Praxis der Reinigung am weitesten entgegenkommt. Unter diesem Gesichtspunkt hat es keinen Sinn, von einem Wasser z. B. zu sagen, es enthalte neben „permanenter Kalkhärte“ (oder Nichtcarbonathärte) Alkalicarbonat, denn — ganz abgesehen davon, daß der wissenschaftliche Beweis für das gleichzeitige Vorhandensein von Nichtcarbonathärte und Alkalicarbonat erst erbracht werden müßte — wäre ein solches Wasser technisch nicht anders zu betrachten, als ein Wasser mit einer bestimmten Nichtcarbonathärte, die durch einen gewissen Zusatz von Alkalicarbonat zugunsten der Carbonathärte verringert worden ist. In der technischen Wirkung enthält ein solches Wasser kein Alkalicarbonat, außer dann, wenn die Nichtcarbonathärte vom zugesetzten Alkalicarbonat übertroffen wird, in welchem Falle dann keine Nichtcarbonathärte mehr vorhanden wäre, die Gesamthärte nur noch aus Carbonathärte bestehen, und eine gewisse Menge von unverbrauchtem Alkalicarbonat übrig wäre. Durch dieses erst würde das Wasser — ob künstlich oder natürlicher Abstammung — zu einem wirklich „alkalischen Wasser“ gestempelt und die für nicht alkalische Wasser geltende Beziehung  $K + M > C$  durch  $K + M = C$  in  $K + M < C$  übergehen. Taucht man Drawes Wert  $H_c$  in seiner Anwendung auf alkalische Wässer aus „Carbonathärte“ in Härteäquivalent der Carbonate (Carbonatsumme nach B a s c h) um, so ergibt sich hier in Drawes Schreibweise die Beziehung  $H_g < H_c$ . Ich vermeide hier geflissentlich den veralteten Ausdruck „permanente“ (bleibende) Härte, da sich dieser Begriff mit „Nichtcarbonathärte“, die hier allein in Betracht kommt, keineswegs deckt. In seiner Anwendung auf nichtalkalische Wässer kann das, meines Wissens zuerst von E. v. C o c h e n h a u s e n<sup>5)</sup> und von O. B i n d e r<sup>6)</sup> in ähnlichen Ausführungen beschriebene abgekürzte und direkte Bestimmungsverfahren, sachgemäße Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse vorausgesetzt<sup>7)</sup>, wohl als praktisch und genügend zuverlässig gelten, insbesondere auch nach dem von D r a w e empfohlenen Teilungs- und Berechnungsmodus. Die

<sup>5)</sup> Programm der technischen Staatslehranstalten in Chemnitz.

<sup>6)</sup> Fresenius, Z. f. anal. Chem. 27, 176 (1888).

<sup>7)</sup> Vgl. meine Ausführungen zu den von P. B i l g e r (Chem.-Ztg. 1909, 757) beschriebenen Versuchen: „Über die Bestimmung der Kalk- u. Sodazusätze zum Kesselspeisewasser“ (Chem.-Ztg. 1909, 902).

D r a w e schen Berechnungsformeln versagen aber, sobald es sich um alkalische Wässer handelt. Mit der Einführung des Wertes  $\delta$  versucht er zwar, den Formeln auch für alkalische Wässer Geltung zu verschaffen. Ein so wertvolles Zugeständnis auch von dem starren Verfechter des direkten Verfahrens die Einführung des Wertes  $\delta$ , der in seiner Abhängigkeit vom wirksamen Gehalt des Wassers an Alkalicarbonat sich ja nur durch die Analyse des Wassers ermitteln läßt, bedeutet, so ist doch mit der Veränderung der Zahl  $\delta$  um die Zahl  $\delta$ , auch nach der zuletzt erfolgten Berichtigung der letzteren, nichts geholfen, vielmehr, wie im folgenden gezeigt werden soll, die ursprüngliche Formel für den Zweck erst unbrauchbar gemacht.

Die vollständige Abscheidung der durch Kalk fällbaren Bestandteile eines alkalischen Wassers setzt voraus, daß

1. die freie Kohlensäure in Form von Monocarbonat an Kalk gebunden,

2. das Calciumhydrocarbonat (Bicarbonat) in Monocarbonat,

3. das Magnesiumhydrocarbonat (Bicarbonat) völlig in Magnesiumhydrat,

4. das Alkalihydrocarbonat (Bicarbonat) vollständig in Monocarbonat und zum Teil noch in Alkalihydrat übergeführt werde.

Ohne die Erfüllung der Bedingung 4) ist an eine befriedigende Abscheidung der Magnesia, die nur als Hydrat so gut wie unlöslich ist, wie auch an eine ausgiebige Fällung des Kalkes als Carbonat nicht zu denken.

Bezeichnen wir in der von mir bevorzugten Schreibweise mit  $c$  das Härteäquivalent der freien Kohlensäure, mit  $K$  die Kalkhärte, mit  $M$  die Magnesiahärte<sup>8)</sup> mit  $A$  das Äquivalent der Alkalicarbonate und mit  $C$  ( $= K + M + A$ ) das Äquivalent der gebundenen Kohlensäure (Carbonatsumme B a s c h), dann wären erforderlich:

1. zur Bindung der freien Kohlensäure ( $c$ ):  
c Äquivalente CaO,

2. zur Abscheidung der Kalkhärte ( $K$ ), die in diesem Falle nur durch Calciumbicarbonat bedingt ist,

K Äquivalente CaO,

3. zur Abscheidung der Magnesiahärte ( $M$ ), die in diesem Falle nur durch Magnesiumbicarbonat bedingt ist,

2 M Äquivalente CaO

4. zur Überführung des Alkalibicarbonats ( $A$ ) in Monocarbonat und wenigstens zum kleinen Teil in Hydrat:

(etwas mehr als) A Äquivalente CaO.

Die Gesamtheit der durch Kalk fällbaren Bestandteile würde demnach beanspruchen

$c + K + 2M + A$ , oder, da  $K + M + A = C$ ,  $M + C + c$  Äquivalente CaO nebst einem kleinen, etwas Alkalihydrat erzeugenden Überschuß. Es bleiben dann  $C - (K + M)$  Äquivalente Alkali als Monocarbonat, zum kleinen Teil auch in Hydrat verwandelt, im Wasser; ein Überschuß von Kalk ist

<sup>8)</sup> In seltenen Fällen hätte im Sinn meiner Ausführungen in dieser Z. 23, 879 (1910) r. Sp. an Stelle von  $M$  die erweiterte Magnesiahärte  $M_x$  zu treten.

nicht vorhanden. Eine stufenweise Steigerung der Kalkzufuhr hat zunächst zur Folge, daß steigende Mengen von Alkalicarbonat in Hydrat verwandelt werden, während der zugesetzte Kalk sich als Carbonat abscheidet. Wenn der Kalkzusatz in der Gesamtheit den Wert

$$(M + C + c) + [C - (K + M)] = 2C + c - K$$

erreicht hat, ist alles Alkalicarbonat in Hydrat verwandelt, ohne daß noch Kalkhydrat ins Wasser übergeht; solches erscheint erst im Wasser, wenn der Kalkzusatz den Wert  $2C + c - K$  überschreitet, in welchem Falle dann neben  $A = C - (K + M)$  Äquivalente Alkalihydrat der über  $2C + c - K$  hinaus zugesetzte Kalk ebenfalls als Hydrat im Wasser enthalten ist. Es folgt hieraus, daß innerhalb der Grenzen  $M + C + c$  und  $2C + c - K$ , das heißt innerhalb des Wirkungsbereiches des Alkalicarbonats  $A = C - (K + M)$ , jeder beliebige Kalkzusatz erfolgen kann, ohne daß sich der Alkalitätswert des mit Kalk behandelten filtrierten Wassers, sofern er, wie es Drawe tut, nur mit Methylorange als Indicator ermittelt wird, irgendwie ändert. Innerhalb dieser Grenzen bleibt also bei der Draweschen Bestimmungsweise der Wert  $b$  für ein und dasselbe Wasser konstant, so verschiedene Werte auch  $\alpha$  besitzen möge, was bedeutet, daß entweder beim gleichen Wasser das Endergebnis abhängig ist vom Werte  $\alpha$  (Stärke des verwendeten Kalkwassers), oder daß bei verschiedenen Wässern und konstantem  $\alpha$  Ergebnisse erhalten werden, die je nach dem größeren oder geringeren Werte von  $A = C - (K + M)$  mehr oder weniger vom richtigen Erfordernis abweichen, sich übrigens im allgemeinen diesem um so mehr nähern, je weniger  $\alpha$  den Betrag  $M + C + c$  übersteigt.

Eine eingehendere algebraische und stöchiometrische Betrachtung der Draweschen Formeln in der ihnen zuletzt gegebenen Fassung zeigt ferner daß bei einem Kalkzusatz  $\alpha > 2C + c - K$  die Rechnung stets einen Kalkbedarf ergibt, der um  $A = C - (K + M)$  oder  $H_c - H_g$  (Drawe) Äquivalente, also entsprechend dem Alkalicarbonat, zu hoch gefunden wird, während bei einem Kalkzusatz  $\alpha < 2C + c - K$  aber  $> M + C + c$  ein um  $A - x$  zu hoher Wert gefunden wird, in welchem  $x$  eine von  $\alpha$  abhängige Größe und gleich dem  $M + C + c$  übersteigenden Zusatz ist, durch den eine diesem Mehr entsprechende Menge Alkalicarbonat hydratisiert wird.

Ein richtiges Ergebnis wird aber im Falle  $\alpha > 2C + c - K$  erhalten, wenn Drawe bei seiner ursprünglichen Formel ( $4\alpha - 5b$ ) 3,5 g CaObleibt, anstatt den Wert  $b$  um  $d$  zu vermindern; im anderen Falle aber, wenn  $\alpha < 2C + c - K$  aber  $> M + C + c$ , ist in dieser Formel ein abgeänderter Wert für  $b$  einzusetzen, der sich erst aus dem Verhältnis von Alkalicarbonat und -hydrat in dem mit Kalkwasser behandelten filtrierten Wasser ergibt, wobei man sich zu vergegenwärtigen hat, daß der in hydratischer Form vorhandene Anteil des Alkalis derjenigen Menge CaO äquivalent ist, die über den Wert  $M + C + c$  hinaus zugesetzt wurde. Jenes Verhältnis läßt sich aber leicht durch die bekannte Alkalimetrie mit Phenolphthalein und Methylorange als nacheinander angewandten Indikatoren feststellen. Man kann hierzu etwa den von

mir in meinen „Vorschlägen“ (S. 477 und 478; S. A. S. 21 und 22) skizzierten Gang benutzen oder die neuerdings von Dr. E. Ristenpart in seiner Abhandlung „Wasserkontrolle in der Praxis“<sup>9)</sup>, gebene ähnliche Anleitung, zu der ich mich kürzlich kritisch geäußert habe<sup>10)</sup>.

In dem skizzirten Gange habe ich mit  $q$  die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Salzsäure bezeichnet, welche erforderlich sind, um das durch Phenolphthalein gerötete alkalische Wasser bei Titrierung in der Kälte eben zu entfärbten, mit  $\mu$  die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Salzsäure, welche, vom Anfang der Titrierung an (also einschließlich  $q$ ) gerechnet, erforderlich sind, um in den gleichen, nunmehr mit Methylorange gefärbten Probe eben saure Reaktion zu erzeugen, und diese Kubikzentimeterzahlen  $q$  und  $\mu$  auf je 280 ccm Wasser bezogen; alsdann drücken die aus den einfachen Formeln entnommenen Zahlen unmittelbar Härtäquivalente in deutschen Graden aus. Zum Zweck der Anwendung der Kubikzentimeterzahlen  $q$  und  $\mu$  auf die zu berichtigende Drawesche Formel möchte ich diese Beziehung auf 280 ccm Wasser vorübergehend aufgeben und  $q$  und  $\mu$  ohne weiteres auf das in Drawes Teilungsmodus sich ergebende Wasserquantum bezogen wissen, wobei dann der Wert  $\mu$  sich deckt mit dem Draweschen  $b$ . Es erfolgt alsdann, wenn der Kalkzusatz  $\alpha$

1. dem untersten Grenzwert  $\alpha = M + C + c$  entspricht:

$$q = \frac{\mu}{2},$$

da in diesem Falle die Alkalität des Filtrates nur durch Alkalicarbonat verursacht ist.

2. Im Falle  $\alpha > M + C + c, < 2C + c - K$  folgt:

$$q > \frac{\mu}{2}, < \mu,$$

da neben Alkalicarbonat Alkalihydrat vorhanden, und es bestimmt sich das Verhältnis beider nach den Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{Carbonate} &= 2(\mu - q) \\ \text{Hydrate} &= 2q - \mu, \end{aligned}$$

worin  $\mu = b$  in Drawes Formeln und der Wert  $2\varphi - \mu$  oder  $2q - b$  dem über den Bedarf  $M + C + c$  hinaus angewandten Kalk (abgesehen von dem kleinen, zur Erzeugung von etwas Alkalihydrat erforderlichen Überschuß) entspricht und an Stelle von  $b$  in die Drawesche Gleichung einzurücken hätte. Wir erhalten dann im angenommenen Falle als berichtigte Formel zur Bestimmung des Kalkzusatzes für 1 cbm Rohwasser

$$[4\alpha - 5(2q - b)] 3,5 \text{ g CaO}.$$

Vereinfacht wird die Bestimmung jedoch, wenn man

3. den Zusatz von  $\alpha$  so reichlich bemäßt (also nötigenfalls das Rohwasser entsprechend verdünnt), daß

$\alpha > 2C + c - K$ , so daß neben Alkalihydraten ein, wenn auch nur kleiner, Überschuß von Kalkhydrat im Filtrat enthalten ist, welcher Umstand sicher an der dann obwaltenden Beziehung

<sup>9)</sup> Diese Z. 23, 392 (1910).

<sup>10)</sup> Diese Z. 23, 880—881 (1910).

$$\varphi = \mu (= b^{11})$$

erkannt wird; alsdann vereinfacht sich die Formel, wie schon oben erläutert, auf die auch für die nichtalkalischen Wässer gültige Fassung:

$$(4a - 5b) 3,5 \text{ g CaO.}$$

Was nun die Bestimmung des Sodazusatzes nach der von Drawe zum Gebrauch für alkalische Gewässer vermeintlich berichtigten Formel betrifft, so führt die Berechnung auch mit dem Wert  $\delta = (H_c - H_g)^{1/2}$ , nicht zu einem richtigen Ergebnis, da sie stets auf 0 (Null) ausläuft. Nun ist aber der Sodagehalt bei einem alkalischen Wasser nicht Null, vielmehr enthält ein alkalisches Wasser schon Alkalicarbonate und, wenn über eine kleine zulässige Menge hinausgehend, zuviel. Logischerweise müßte eine richtig lautende Formel in diesem Falle nicht Null, sondern ein negatives Ergebnis herbeiführen, das derjenigen Menge Alkalicarbonat entspricht, die unerwünschterweise im Wasser enthalten ist. Nach der in meinen „Vorschlägen“ gegebenen allgemeinen Formel für die Kalk-Sodareinigung z. B. würde der Kalk- und Sodabedarf für 1 cbm Wasser sich berechnen nach den Gleichungen

$$\text{CaO} = (M + C + c) 10,00 \text{ g}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (K + M - C) 18,93 \text{ g.}$$

Bei den alkalischen Wässern ist nun  $K + M < C$ , also  $K + M - C$  ein negativer Wert, der, mit dem Faktor 18,93 erweitert, diejenige Menge Natriumcarbonat angibt, die dem Wasser entzogen werden müßte, damit ein normal gereinigtes Wasser zustande käme. Die Verminderung des Gehaltes des Wassers an Alkalicarbonat um diesen Betrag ist am einfachsten zu bewerkstelligen durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Calciumchlorid. Diesen Fall habe ich in meinen Formeln vorgesehen unter der Überschrift

#### A, II. $K + M < C$ : Alkalische Wässer.

Reinigung mit Kalk und Calciumchlorid:

$$\text{CaO} = (M + C + c) 10,00 \text{ g}$$

$$\text{CaCl}_2 = [C - (K + M)] 19,64 \text{ g.}$$

Derselbe negative Wert ergibt sich nun aus der von Drawe für die Bestimmung des Sodazusatzes aufgestellten Formel, wenn man nicht, wie er es tut, auch hier  $b$  um den Wert  $\delta$  verringert, sondern wiederum es bei der für die nichtalkalischen Wässer geltenden Fassung bewenden läßt. Es würde dann eine dem negativen Werte

$$(20 - b - \frac{5}{4} r) 33,1$$

$$= -(b + \frac{5}{4} r - 20) 33,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

entsprechende Menge Alkalicarbonat dem Wasser entzogen werden müssen, was durch einen Zusatz von

<sup>11)</sup> Ganz rein wird übrigens diese Beziehung auch im günstigsten Falle nicht eintreten, da die stets auch neben Hydrat gelöst bleibenden kleinen Mengen von  $\text{CaCO}_3$ , im allgemeinen etwas über 1° betragend, den Wert von  $\varphi$  gegenüber  $\mu$  etwas herabdrücken, letzteren über den wirklichen Hydratgehalt hinaus etwas erhöhen.

$$(b + \frac{5}{4} r - 20) 34,6 \text{ g CaCl}_2$$

zu erreichen wäre.

Natürlich wird man sich immer etwas unterhalb des berechneten Zusatzes von Calciumchlorid bewegen, damit eine kleine Menge Alkali, am besten durch einen entsprechenden kleinen Überschuß von Kalk hydratisiert, im gereinigten Wasser verbleibt.

Ob bei der Anwendung des direkten Verfahrens, wenn von vornherein die Natur des Wassers unbekannt ist, ein gewöhnliches oder ein „alkalisches“ Wasser vorliegt, und ob eine ausreichende Menge Kalkwasser der Probe zugesetzt wurde, ist leicht und sicher zu erkennen. Auf alle Fälle muß die Beziehung herrschen:

$$\varphi > \mu \text{ oder } > \frac{b}{2},$$

besser aber

$$\varphi = \mu, (= b),$$

da alsdann auch bei alkalischen Wässern die einfache Berechnungsformel in Kraft tritt. Das Vorliegen eines alkalischen Wassers kündigt sich durch den negativen Wert von

$$(20 - b - \frac{5}{4} r)$$

an, in welchem Falle — bei einigermaßen größerem Gehalt an Alkalicarbonat — das Verfahren mit Kalk und Calciumchlorid, wie oben erläutert, in Anwendung kommt.

So hätte ich denn mit Hilfe meiner Formeln dem Verfahren von Drawe, soweit es die alkalischen Wässer betrifft, in den Sattel geholfen und darf nun wohl hoffen, daß der Herr Autor den wissenschaftlichen Grund und den praktischen Nutzen meiner Berechnungsweise etwas höher anschlagen wird, als in seiner ersten dieses Themas betreffenden Abhandlung, in welcher er glaubte, die Sache mit einigen Bemerkungen abtun zu können.

Die praktische Bedeutung, die auch ich den vereinfachten direkten Verfahren, ganz besonders für die Zwecke der laufenden Betriebskontrolle, wo sich eine jedesmalige Analyse des Wassers verbietet, beimesse, hat es mir der Mühe wert erscheinen lassen, in Ergänzung der Ausführungen von Noll, der (a. a. O.) ebenfalls schon kurz auf den prinzipiellen Fehler der Formeln Drawes in ihrer Anwendung auf alkalische Wässer hingewiesen hat, die Zusammenhänge eingehender zu entwickeln, um die Formeln auf ihre richtige Grundlage zurückzuführen. Als einen Nachteil des Verfahrens empfinde ich jedoch immer noch die durch den Teilungsmodus bedingte, etwas verwickelte Ausgestaltung der Formeln und die damit zusammenhängende Erschwerung der Berechnungen; ferner birgt gerade die wiederholte Teilung der Flüssigkeiten nicht nur eine Unbequemlichkeit, sondern auch eine Fehlerquelle in sich. Wesentlich handlicher wird nach meiner Meinung das Verfahren und übersichtlicher und einfacher die Rerechnung, wenn man jeweils 280 ccm Wasser und stets das ganze Filtrat für die alkalimetrischen Messungen verwendet, dabei den kleinen Fehler, der durch die im Filter zurückbleibenden Anteile der Flüssigkeit entsteht, wieder durch den Einfluß

der Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  ausgeglichen wird, mit in Kauf nimmt; für die Zwecke der laufenden Kontrolle wird er belanglos sein.

In der von mir gedachten Form wird das Verfahren auch zugleich mit einem für Betriebszwecke ausreichenden Grad der Genauigkeit Aufschlüsse erteilen über die Werte c, C, K und M, die ja ihrerseits die Faktoren sind, auf welche sich die Bestimmung des Reinigungsverfahrens gründet, und so eine nützliche Ergänzung und Vereinfachung bilden zu den bekannten alkalimetrischen Analysenverfahren von E. Wehrenfennig (nach O. Knoeflers Prinzip), M. Groeger, Wartha und J. Pfeifer.

I. Bestimmung von  $M + C + c$  und des zur Reinigung erforderlichen Kalkzusatzes.

Durch einen Vorversuch stellt man fest, wieviel Kalkwasser mindestens anzuwenden ist, um im Filtrat die Beziehung  $\varphi = \mu$  zu erhalten. Bei zu hartem Wasser verdünne man so weit, daß man mit 50 oder 60 ccm Kalkwasser (entsprechend 23 bis 27,6° M + C + c bei völlig gesättigtem Kalkwasser) auskommt. 50–60 ccm gut gesättigten Kalkwassers, dessen Gehalt an wirksamem Kalkhydrat mit  $1/10\text{-n}$ . Salzsäure und Phenolphthalein genau ermittelt wurde — die demselben gleichwertigen Kubikzentimeter  $1/10\text{-n}$ . Säure seien, wie bei Dra we mit  $\alpha$  bezeichnet, das bei gut gesättigtem Kalkwasser nahe 25 (50) bzw. nahe 27,6 (60) Kubikzentimeter betragen wird —, gibt man in einen etwa 400 ccm fassenden Kolben von Jenaer Glas. dazu sofort 280 ccm des zu untersuchenden (nötigenfalls verdünnten) Wassers, verschließt den Kolben lose mit einem Gummistopfen und erhitzt ihn samt dem öfters durch Umschwenken gemischten Inhalt etwa 5 Min. im mäßig siedenden Wasserbad, worauf man die noch heiße Flüssigkeit von dem meist grobflockigen Niederschlag mit möglichster Beschleunigung abfiltriert und den Kolben und den Niederschlag rasch noch einmal mit etwa 10 ccm heißen dest. Wassers nachwäscht. Zum Abfiltrieren des Niederschlags dient zweckmäßig ein dicht und fest in einen Goochiegel eingesetztes Bäuschchen (0,3–0,5 g) von chemisch gereinigter Watte, mit heißem dest. Wasser ausgewaschen. An der Saugpumpe läßt sich die Filtration und Auswaschung außerordentlich rasch und so gut wie ohne Verlust an Filtrat bewerkstelligen. Letzteres wird ohne Verzug im Kolben an der Wasserleitung abgekühlt und nach Zusatz von etwa 5 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung mit  $1/10\text{-n}$ . Salzsäure, hierauf unter Zusatz einiger Tropfen 0,1%iger Methylorangelösung weiter titriert. (Der  $\mu$ -Wert darf den  $\varphi$ -Wert nur um wenige Tropfen übertreffen; sonst wäre der Kalkwasserzusatz nicht ausreichend gewesen.) Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure, entsprechend (nahezu)  $\varphi = \mu$  meiner Gleichungen, sei mit  $b$  bezeichnet. Alsdann ist die Differenz

$a - b = M + C + c$  in deutschen Graden und der Kalkverbrauch auf 1 cbm Wasser:

$$\text{CaO} = (M + C + c) 10,0 \text{ g.}$$

II. Bestimmung von  $K + M - C$  und des zur Reinigung erforderlichen Sodazusatzes oder, bei alkalischen Wässern, des neben Kalk anzuwendenden Zusatzes von Calciumchlorid:

Das vom Versuch I verbliebene, genau neutralisierte Wasser führt man unter Nachspülen mit dest. Wasser in eine geräumige Porzellanschale (die schon öfters zum Erhitzen alkalischer Lösungen gedient hat) über und versetzt die Flüssigkeit mit 25 ccm  $1/10\text{-n}$ .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung — oder im Bedarfsfalle mehr —, worauf man einige Minuten unter gelegentlichem, kräftigem Umrühren mit dem Glasstab kocht. Alsdann saugt man die heiße Flüssigkeit wie oben durch einen mit Watte beschickten Goochiegel, spült einmal mit etwas heißem Wasser nach, kühlst das im Kolben befindliche Filtrat an der Wasserleitung ab und titriert mit  $1/10\text{-n}$ . Salzsäure bis zum Verschwinden der  $\varphi$ -Färbung (dieser Punkt braucht nicht genau vermerkt zu werden; er zeigt etwa die Hälfte des  $\mu$ -Wertes an) und weiter bis zum Umschlag der  $\mu$ -Färbung. Bezeichnet man mit  $s$  die Kubikzentimeterzahl der zugesetzten  $1/10\text{-n}$ . Sodalösung (im allgemeinen = 25), mit  $c$  die zum Neutralisieren des alkalischen Filtrates verbrauchten Kubikzentimeter  $1/10\text{-n}$ . Säure, so ist  $s - (b + c) = K + M - C$  in deutschen Graden, und der Sodaoverbrauch auf 1 cbm Wasser

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (K + M - C) 18,93 \text{ g.}$$

Es ist zweckmäßig, den Sodazusatz  $s$  so zu nehmen, daß  $c$  mindestens etwa 5 ccm = 5° bleibt.  $s = 25$  wird aber in bei weitem den meisten Fällen, insbesondere auch bei zweckmäßig verdünnten zu harten Wässern, reichlich genügen.

Ergibt sich ein negativer Wert für  $s - (b + c) = K + M - C$ , so liegt ein alkalisches Wasser vor ( $K + M < C$ ) und es ist neben dem Zusatz von Kalk (wie unter I) ein Zusatz von Calciumchlorid anzuwenden, der sich für 1 cbm Wasser berechnet auf:

$$\text{CaCl}_2 = C - (K + M) 19,64 \text{ g.}$$

Es fehlen jetzt zur Bestimmung der Werte K und M nur noch die Werte C und c, die sich mit der für den laufenden Betrieb wünschenswerten Beschleunigung ebenfalls in einfacher Weise feststellen lassen.

### III. Bestimmung von c und C:

280 ccm des zu untersuchenden Rohwassers werden in einem Zylinder von farblosem Glas mit ca. 10 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung versetzt und gemischt. Meist wird das Wasser farblos bleiben, in selteneren Fällen zeigt sich eine rötliche Färbung, die auf eine beginnende Zersetzung der Hydrocarbonate unter Bildung von Monocarbonat deutet.

Bleibt das Wasser — wie in der Regel — farblos, so enthält es nur Bicarbonate oder neben diesen eine gewisse Menge freier Kohlensäure. Um letztere (c) zu bestimmen, versetzt man das Wasser aus einer Bürette tropfenweise mit  $1/10\text{-n}$ . Natriumcarbonatlösung<sup>12)</sup>, mischt die Flüssigkeit nach jedes-

<sup>12)</sup> Die Titrierung der freien Kohlensäure mit  $1/10\text{-n}$ .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bietet gegenüber dem Verfahren von Trillich mit  $1/10\text{-n}$ .  $\text{NaOH}$ -Lösung den Vorteil, daß bei ersterer die örtliche Bildung von Niederschlägen, durch welche die Reaktion leicht in falsche Bahnen geleitet werden kann, sicher vermieden wird. Um übrigens bei Anwendung von 280 ccm Wasser mit  $\text{NaOH}$ -Lösung c in deutschen Graden zu erhalten, müßte die Lauge in der Stärke  $1/20\text{-n}$ . genommen oder aber bei  $1/10\text{-n}$ . Lauge die Kubikzentimeterzahl verdoppelt werden.

maligem Zusatz durch Neigen des währenddem verschlossenen Zylinders und beobachtet genau den Punkt des Eintrittes einer eben erkennbaren leichten Rosafärbung, zu welchem Behufe man die Flüssigkeit in der Achsenrichtung des Zylinders über einer weißen Unterlage betrachtet. Die Anzahl Kubikzentimeter der  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung, welche erforderlich ist, um alle freie Kohlensäure in Hydrocarbonat überzuführen und eben einen kleinen Überschuß von Monocarbonat hinzuzufügen, mithin eine eben erkennbare rötliche  $\varphi$ -Färbung zu erzeugen, gibt unmittelbar das Äquivalent der freien Kohlensäure<sup>13)</sup> c in deutschen Graden an.

Die in dieser Weise titrierte Probe kann — um neue Abmessung zu umgehen — gleich zur Bestimmung des Wertes C benutzt werden, indem man die nun mit 2 Tropfen 0,1%iger Lösung von Methyloange gefärbte Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure unter fortgesetztem Mischen bis zum Überschlag der  $\mu$ -Färbung titriert. Die Kubikzentimeterzahl der verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, vermindert um die Kubikzentimeterzahl der bei der Bestimmung von c zugesetzten  $\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung, ergibt in deutschen Graden den Wert von C. Bei ausreichendem Vorrat an Wasser kann man natürlich zur Bestimmung von C auch eine besondere Probe abmessen und direkt nach  $\mu$ -Zusatz mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure titrieren, wobei die verbrauchten Kubikzentimeter unmittelbar C angeben.

Tritt auf  $\varphi$ -Zusatz zum Rohwasser eine rötliche Färbung ein, so ist, wie oben gesagt, auf eine beginnende Bildung von Monocarbonaten zu schließen, die bei nicht mehr ganz frischen (oder unzweckmäßig aufbewahrten) Proben, manchmal auch bei Leitungswasser, leicht eintritt, wenn das Wasser keine oder nur sehr geringe Mengen von freier Kohlensäure enthalten hat. Im allgemeinen ist die geringe  $\varphi$ -Alkalität solcher Wässer zu vernachlässigen, da sie als zufällig zu betrachten ist und bei Bestimmung von C (diejenige von c fällt hier ja selbstverständlich weg, denn  $c = 0$ ) schon nach Zusatz weniger Tropfen der  $\frac{1}{10}$ -n. Säure verschwindet<sup>14)</sup>.

Hat man so nach I, II und III die Werte  $M + C + c$ ,

<sup>13)</sup> Bei sehr kohlensäurereichen Wässern ist ein anderes Verfahren, z. B. das Barytverfahren vorzuziehen. Bei natürlichen Wässern, welche neben Kohlensäure andere Säuren, z. B. Humussäuren, enthalten, wird deren Äquivalent im Wert c mit enthalten sein. Wegen der eigentlich sauren Wässer verweise ich auf meine Ausführungen in dieser Z. 23, 880 (1910). Kieseläsäure tritt bei den alkalimetrischen Bestimmungen nicht merklich störend in Wirkung; sie wird im Versuch, wie im praktischen Reinigungsvorgang, bei richtiger Abmessung der Zusätze, wesentlich als Magnesiumsilicat gefällt, im übrigen in der harmlosen Form von Alkalisilicat in Lösung gehalten. — Ein Gehalt des Wassers an Ammoniak oder Ammonsalzen kann die Ergebnisse der direkten abgekürzten Verfahren mehr oder weniger ungünstig beeinflussen, da die  $\varphi$ -Indication in solchem Falle ungenau und besonders bei der Bestimmung von  $K + M - C$  infolge Entweichung von Ammoniak der Wert  $\mu = b$  zu niedrig gefunden wird.

<sup>14)</sup> Anders bei der alkalimetrischen Untersuchung gereinigter Wässer, für welche ich das schon erwähnte bequeme Verfahren (Z. öff. Chem. 1907, 477 u. 478; s. a. S. 21 u. 22) auch in diesem Zusammenhang empfehlen möchte.

$K + M - C$ , c und C bestimmt, so lassen sich mit für die laufende Betriebsaufsicht genügender Genauigkeit auch K und M berechnen:

$$K + M = C + (K + M - C) \\ M = (M + C + c) - (C + c) \\ K = (K + M) - M.$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei nicht alkalischen Wässern in manchen Fällen, wie ich auch in meinen „Vorschlägen“ ausgeführt habe, ein Ersatz des allgemeinen Reinigungsverfahrens mit Kalk und kohlensaurem Natron durch das Verfahren mit Kalk und Natronhydrat, in anderen mit kohlensaurem Natrium und Natronhydrat, zweckmäßig ist, da diese Abänderungen unter Umständen eine bedeutende Verminderung oder völlige Beseitigung des Kalkwasserbedarfes und mithin eine entsprechende Verminderung der Abmessungen des Kalksättigers oder gänzliche Weglassung dieses Apparates ermöglichen. Diese besonderen Reinigungsarten können Platz greifen in den Fällen  $K < 2C + c$  (Kalk und Natronhydrat) und  $K > 2C + c$  (Natronhydrat und kohlensaures Natrium); im Spezialfalle  $K = 2C + c$  kommt der Zusatz von Natriumhydrat für sich allein in Frage.

Die zur Berechnung der Zusätze (vgl. Brechnungsformeln in meinen „Vorschlägen“) erforderlichen Grundlagen ergeben sich nun — wenn auch vielleicht nicht so genau, wie aus der sachgemäßen Analyse des Wassers — für alle diese Fälle ohne umständliche Umrechnung auch aus dem abgekürzten alkalimetrischen Verfahren in der oben geschilderten Ausführungsweise, was mir als ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens erscheint.

Zum Schluß noch eine kurze Erörterung der Frage der bei der Reinigung anzuwendenden Überschüsse an Füllungsmitteln. Wie ich schon mehrfach — zuletzt in meinen an die oben erwähnte Abhandlung von Dr. E. Ristenpart geknüpften Bemerkungen<sup>15)</sup> — mit Nachdruck betont habe, ist eine wichtige Bedingung für den Erfolg der Reinigung die, daß von dem überschüssig angewendeten Alkali wenigstens ein Bruchteil in hydratischer Form im gereinigten Wasser enthalten sei. Die Betriebsaufsicht hat nach Möglichkeit danach zu streben, daß im gereinigten Wasser tunlichst regelmäßbig die Beziehung herrsche:

$$\varphi > \frac{\mu}{2} \text{ bis } \varphi \approx \mu ; \mu \approx 3 \text{ bis höchstens } 4^\circ.$$

Es ergibt sich dann von selbst, daß — wenigstens bei der Reinigung auf warmem Wege — die Härte, wesentlich nur K im Betrag von ca. 1,5°, minimal und eine schädliche Alkalität vermieden ist. Besonders bei der sog. „kalten“ Reinigung ist die gekennzeichnete Forderung unerlässlich, da sich sonst die Abscheidung der Härtebildner sehr verzögert und immer mangelhaft bleibt, so daß im Kessel noch erhebliche Niederschläge entstehen. Man wird zweckmäßig bei der Abmessung der Zusätze so vorgehen, daß im Verfahren mit Kalk und kohlensaurem Natrium je etwa 1° der Füllungsmittel mehr als berechnet dem Wasser zugeführt wird, also auf 1 cbm Wasser mehr rund 10 g CaO und rund 19 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; beim Verfahren mit Kalk und Natron-

<sup>15)</sup> Diese Z. 23, 880—881 (1910).

hydrat wird man die Kalkmenge ohne Schaden nach oben etwas abrunden, den Zusatz von kaustischer Soda wieder etwa um 1°, das sind auf 1 cbm Wasser rund 15 g NaOH, erhöhen; beim Verfahren mit Natronhydrat und kohlensaurem Natrium endlich wird man die berechnete Menge des letzteren Zusatzes etwas nach oben abrunden, diejenige des Natromhydrats abermals um etwa 1°, also um rund 15 g vermehren.

Im Falle der alkalischen Wässer kann es sich jedoch nur um eine entsprechende Vermehrung des Kalkzusatzes, also auf 1 cbm Wasser etwa 10 g CaO, handeln, während man mit dem Zusatz von Calciumchlorid um etwa 1° unter dem berechneten bleiben, also auf 1 cbm Wasser rund 20 g CaCl<sub>2</sub> weniger als berechnet, anwenden wird, damit sich eine der Enthärtung förderliche, unschädliche Menge Alkali in hydratischer Form im gereinigten Wasser erhalte.

So sehr es an und für sich zu wünschen wäre, die Grenzen für die Über- und Unterschreitung der berechneten Mengen noch etwas enger zu ziehen, etwa innerhalb eines halben Grades festzuhalten, so wird dies doch unter den Verhältnissen der Praxis nicht durchführbar sein. Selbst im sorgfältigst geleiteten Betriebe wird die Kurve, welche den idealen Bedarf an Reinigungsmitteln darstellt, und die ja an und für sich, schon wegen der von Natur stets wechselnden Beschaffenheit eines Rohwassers, einen mehr oder weniger unregelmäßigen Verlauf nimmt, nur an wenigen Stellen sich mit der Kurve decken, die den wirklich erfolgten Zusätzen entspricht; vielmehr wird letztere, in Wellenlinien auf- und absteigend, im günstigsten Falle um die erstere oszillieren und im ganzen einen Ausgleich der im einzelnen vorkommenden unvermeidlichen Fehler herbeiführen. Daß die „Zusatzkurven“ in der Technik der Wasserreinigung keine allzu kühnen Sprünge über und unter die „Bedarfskurve“ vollbringen möchten, dazu hoffe auch ich mit meinen Arbeiten ein kleines Beitrag zu dürfen.

[A. 212.]

## Über die Darstellung von Tantalsäure aus westaustralischen Fergusonit und über Natriumtantalat.

Von E. WEDEKIND und W. MAASS.

(Mitteilung aus der anorganischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums Straßburg i. E.)

(Eingeg. 24.10. 1910.)

Vor einiger Zeit stellte uns das Bureau für Montangeologie von Dr. A. Dieseldorf in Hamburg eine Probe Fergusonit, der aus Westaustralien stammt<sup>1)</sup>, zur Verfügung. Die mitgesandte Analyse — englischen Ursprungs — verzeichnete den Gehalt an Erdsäuren und seltenen Erden entsprechend folgender Aufstellung:

<sup>1)</sup> Das Mineral wurde von der Geological Survey of Western Australia in Perth eingeschickt; das Vorkommen ist wahrscheinlich alluvial.

Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,22%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,80%
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,73%
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20%
ThO <sub>2</sub>	0,36%

Der hohe Gehalt an Tantalsäure veranlaßte uns zu einer Untersuchung über die Verwendbarkeit des neuen Materials zur Bereitung von Tantalpentoxyd (und anderen Tantalpräparaten), von dem wir gerade eine größere Menge für eine andere Arbeit benötigten.

Fergusonit ist im wesentlichen Yttriumtantalatniobat<sup>2)</sup>, in welchem das Yttrium teilweise durch ihm nahestehende Erdmetalle vertreten sein kann; da der Gehalt an Niobsäure<sup>3)</sup> sonst erheblich zu sein pflegt, so schienen die geringeren Mengen Niob in dem vorliegenden Material dasselbe zur Bereitung von Tantalpräparaten besonders geeignet zu machen, zumal uns durch die schönen Untersuchungen von L. Weiß und M. Landecker<sup>4)</sup> bequeme Methoden zur Trennung von Tantal- und Niobsäure zur Verfügung stehen.

Der uns gesandte Fergusonit bestand zum größten Teile aus einzelnen gelblichen und hellgrauen Krystallen, die hart und spröde und zum Teil gut ausgebildet waren. (Fergusonit gehört der pyramidal-hemisphärischen Klasse des tetragonalen Krystallsystems an.)

Die zunächst erforderliche Trennung in die sauren und basischen Bestandteile des Minerals wurde im wesentlichen nach der Methode von Krüß und Nilsson<sup>5)</sup> ausgeführt. Das Material wurde zunächst im Achatmörser zur Staubfeinheit verrieben und darauf wiederholt gesiebt (zuletzt im Seidensieb). Aufgeschlossen wurde mit Kaliumbisulfat, und zwar portionsweise (auf 74 g Mineral 8 Portionen) in hohen, bedeckten Platintiegeln. Die gesammelten und fein gepulverten Schmelzen wur-

<sup>2)</sup> Die Zusammensetzung des Fergusonits entspricht der Formel: R<sub>3</sub>(Nb·Ta)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; R = Y, Er, Ce, La und Di.

<sup>3)</sup> Unter den von Ramberg analysierten Fergusoniten findet sich kein einziger, der überwiegend Tantalsäure enthält; den höchsten Gehalt an Tantalsäure (den Gehalt an Niobsäure fast erreichend) hatte ein Fergusonit von Ytterby mit 27,04% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ein anderer von demselben Fundort hatte nur 8,73% Tantalsäure, dagegen 40,16% Niobsäure. Ein Fergusonit von Grönland enthielt 6,3% Tantalsäure und 44,45% Niobsäure. Von einem Vorkommen von Helle bei Arendal wird der Tantaloxydgehalt überhaupt nicht angegeben. Fergusonite von Virginia Mallet bzw. Brindletown (Nordcarolina) enthielten 2,0 bzw. 4,08% Tantalsäure und 46,66 bzw. 43,78% Niobsäure. Diese Fergusonite wären also im allgemeinen eher zur Gewinnung von Niobsäure geeignet gewesen. Akzessorische Bestandteile des Minerals können sein — abgesehen von den basischen Bestandteilen Y, Er, Ce, La und Di — Wolframsäure, Zinnsäure, Zirkonoxyd, Uranoxyd, Ferrooxyd und Kalk. In unserem australischen Fergusonit fanden sich als neue Verunreinigungen Titansäure und Thoroxyd; derselbe hat also offenbar einen ganz anderen Charakter als die bisher untersuchten Varietäten dieses Minerals. Der Wassergehalt der Fergusonite schwankt zwischen 1,5 und 5,1%.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 64, 65ff (1909).

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 20, 1676.