

4. Herstellung des Silbersalzes.

Man gibt zu der Lösung von 0,2 g des Ammoniumsalzes in 200 ccm Wasser tropfenweise Silbernitratlösung im Überschuß. Nach kurzer Zeit fällt ein voluminöser, amorpher, dunkelvioletter Niederschlag aus. Den Niederschlag läßt man über Nacht absitzen und nutsch ihn scharf ab. Man wäscht mit reinem, kaltem Wasser nach, bis das Filtrat beginnt, schwach blau durchzulaufen, und trocknet das Produkt an der Heizung. Es bildet nach dem Trocknen eine lackartige, dunkelbronzefarbige Decke auf dem Filter, die sich leicht zu einem schönen, braunschwarzen Pulver mit

metallischem Schimmer pulverisieren läßt. Das Silbersalz ist in reinem Wasser etwas mit blauer Farbe löslich, leicht löst es sich in ammoniakalischem Wasser.

0,200 g Ausgangsmaterial ergaben 0,275 g Silbersalz.
Ber.: 0,275 g.

7,736 mg Sbst.: 0,549 ccm N (16°, 740 ccm). — 0,0810 g Sbst.: 0,0351 g AgCl.

$C_{12}H_7N_2O_2Ag$. Ber.: N 8,47; Ag 32,50.
Gef.: N 8,34; Ag 32,61.

[A. 96.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Methodisches zur Auswertung von Analysen. I.

Von Prof. Dr. OTTO LIESCHE, Seelze b. Hannover.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Dresden, am 1. Juni 1928.

Analysenberechnung für komplizierte Gemische. — Kesselwasseranalysen.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Mit der Analyse komplizierter Gemische ist sehr oft die Frage verbunden, welche Oxyde, binäre, Doppel- oder Komplexsalze der Mischung zugrunde gelegt werden können, und wie groß der prozentuale Anteil dieser Einzelbestandteile ist. Die Frage betrifft zwar nach den neueren Anschauungen nicht den wirklichen Zustand in einer homogenen Lösung oder in einem einheitlichen Kristall, wohl aber die Vor- oder Nachgeschichte des Systems oder das Problem seiner künstlichen Synthese.

In diesem Sinne wird die gekennzeichnete Frage immer ihre Bedeutung behalten; ihre Beantwortung ist in vielen Fällen der eigentliche Zweck, um dessentwillen die Analyse ausgeführt wird. Die Mineralogie legt den reinen Mineralien die Formeln bestimmter einfacher Salze oder Komplexsalze zugrunde und hat Interesse daran, wie natürliche Mineralgemische prozentual aus solchen einheitlichen Verbindungen zusammengesetzt sind. Die Synthese der Edel- und Halbedelsteine besteht in der Nachahmung der Naturprodukte durch Zusammenschmelzen von Mischungen zugänglicher Stoffe im richtigen Verhältnis. Die Salzlösungen des Meerwassers lagern beim Eindunsten in geologischen Zeiträumen einfache und Doppelsalze nach dem Maße ihrer Konzentration und ihrer Schwerlöslichkeit ab. Für die Beurteilung des Kesselspeisewassers ist es wichtig, aus den Bestandteilen der Lösung auf die Zusammensetzung des zu erwartenden Kesselsteins schließen zu können; von Kesselsteinanalysen verlangt man Auskunft über den Gehalt an Calciumcarbonat, Gips und anderen Salzen. Die Verdampfungsrückstände vieler Heilquellen versucht man durch bestimmte Salzmischungen zu ersetzen. Für die Scheidung des Brauchbaren vom Unbrauchbaren ist es wertvoll, die Rezepte ausfindig zu machen, nach denen die unzähligen Mischungen zusammengesetzt sind, die für technische oder pharmazeutische Zwecke, oft als „Geheimmittel“, angepriesen werden.

Solchen Fragen wissenschaftlicher und praktischer Art soll der Analytiker oft gerecht werden, wozu die Darstellung der Analyse in Kationen und Anionen oder in basischen und sauren Oxyden nicht ausreicht. Vielmehr ist hierzu eine meist umständliche und zeitraubende Aufrechnung notwendig. Die gegenseitige Zuordnung von Kationen und Anionen (bzw. basischen

und sauren Oxyden) muß wohl nach gleichen Äquivalenten geschehen, und zwar nach Maßgabe der analytisch festgestellten Mengen, ist aber im übrigen nicht zwangsläufig. Das Problem liegt gerade darin, die vorhandenen Freiheiten der rechnerischen Verteilung für die sachgemäße Beantwortung der vorliegenden Fragen rationell auszunutzen. Eindeutig sind diese Fragen nur dann zu beantworten, wenn sie durch bestimmte Bedingungen sämtliche Freiheiten aufheben; sonst sind mehrere Lösungen möglich.

Der meistens eingeschlagene Weg besteht wohl darin, daß man ein Salz nach dem anderen, auf Prozente des Ausgangsgemisches berechnet, herausnimmt und die Rechnung mit dem jeweils verbleibenden Rest fortsetzt. Bei diesem Verfahren ist es für komplizierte Gemische kaum möglich, die gesamte Verteilung vor dem Abschluß der ganzen Berechnung zu überblicken und kritisch auf ihre Zweckmäßigkeit oder auf ihre Übereinstimmung mit gegebenen Bedingungen zu prüfen. Erkennt man nach Fertigstellung der Berechnung, daß man die Verteilung dem jeweiligen Zweck besser oder richtiger anpassen könnte, so muß die Berechnung vom Anfang oder von einer bestimmten Stelle an verworfen und von neuem durchgeführt werden.

Auch eine Kontrolle der Rechnung ergibt sich nach dem geschilderten Verfahren erst am Schluß dadurch, daß die Prozentsummen in der ursprünglichen und in der umgerechneten Aufstellung übereinstimmen müssen. Wenn das nicht der Fall ist, muß der Fehler gleichfalls durch Wiederholung der gesamten Rechnung gefunden und ausgemerzt werden.

In dem hier mitgeteilten Rechenplan ¹⁾ werden die genannten Unzulänglichkeiten vermieden. Der Kern des ganzen Problems, die gegenseitige Zuordnung von Kationen und Anionen (bzw. basischen und sauren Oxyden) mit ihren verschiedenen, zweckmäßig auszunutzenden rechnerischen Freiheiten ist als selbständiges Glied der gesamten Berechnung herausgeschält und auf ein ganz einfaches Subtraktionsschema reduziert worden. Dieses Schema (im Rechenplan 1 „Verteilung“ genannt)

¹⁾ Das Beispiel war herausgegriffen vor Erscheinen der Abhandlung über Ultramarine von E. Gruner (Ztschr. angew. Chem. 41, 446 [1928]); der hier gegebene Rechenplan kann natürlich jeder neueren Erkenntnis konform gestaltet werden.

Rechenplan 1.

Lasurit (roh) aus Lapis Lazuli.

Analyse:

	%	Korrektur	g/100 Aequiv.	Korrektur
Al ⁺⁺⁺	14,61		162,51	
Ca ⁺⁺	4,62		23,06	
Na ⁺	14,43		62,74	
K ⁺	0,23		0,59	
SiO ₄ ⁻⁻⁻⁻	49,85	{ SiO ₄ ⁻⁻⁻⁻ 49,76 SiO ₂ 0,12	216,60	{ 215,81 0,79
SO ₄ ⁻⁻⁻⁻	12,55		26,13	
S ₃ ⁻⁻⁻⁻	2,71		5,63	
Cl ⁻	0,47		1,33	

(99,47) 99,41

Bilanz:

Al ⁺⁺⁺	162,51	SiO ₄ ⁻⁻⁻⁻	216,60
Ca ⁺⁺	23,06	SO ₄ ⁻⁻⁻⁻	26,13
Na ⁺	62,74	S ₃ ⁻⁻⁻⁻	5,63
K ⁺	0,59	Cl ⁻	1,33
	248,90		249,69
SiO ₂	0,79		

249,69

249,69

Zusammenstellung:

g/100 Aequiv.	%
SiO ₂	0,79
Al ₄ (SiO ₄) ₃	162,51
Na ₄ SiO ₄	53,30
Na ₂ S ₃	5,63
NaCl	1,33
Na ₂ SO ₄	2,48
CaSO ₄	23,06
K ₂ SO ₄	0,59
	249,69
	99,41

Verteilung:

SiO ₂	→	0,79
SiO ₄ ⁻⁻⁻⁻		216,60
(SiO ₄ ⁻⁻⁻⁻)		215,81
Al ₄ (SiO ₄) ₃	→	162,51
Na ₄ SiO ₄	→	53,30
Na		62,74
(Na ⁺)		9,44
Na ₂ S ₃	→	5,63
(Na ⁺)		3,81
NaCl	→	1,33
Na ₂ SO ₄	→	2,48
SO ₄ ⁻⁻⁻⁻		26,13
(SO ₄ ⁻⁻⁻⁻)		23,85
CaSO ₄	→	23,06
K ₂ SO ₄	→	0,59

Hilfstabellen

I. 1 ⁰ /o = g/100 Aequiv.	II. 1 g/100 Aequiv. = %
Al ⁺⁺⁺	11,12347
Ca ⁺⁺	4,99127
Na ⁺	4,84783
K ⁺	2,55754
SiO ₄ ⁻⁻⁻⁻	4,34499
SO ₄ ⁻⁻⁻⁻	2,08182
S ₃ ⁻⁻⁻⁻	2,07879
Cl ⁻	2,82008
SiO ₂	0,15015
Al ₄ (SiO ₄) ₃	0,32005
Na ₄ SiO ₄	0,46015
Na ₂ S ₃	0,71105
NaCl	0,58460
Na ₂ SO ₄	0,71035
CaSO ₄	0,68070
K ₂ SO ₄	0,87135

wird in wenigen Minuten aufgestellt und kann, falls notwendig oder erwünscht, in kürzester Frist abgeändert werden, bis die Verteilung dem jeweiligen Zweck am besten angepaßt ist, ohne daß man eine Multiplikation oder Division vergeblich ausgeführt hat. Bei Wiederholung gleichartiger oder ähnlicher Analysen und Probleme wird man wegen der Übersichtlichkeit dieser Verteilungsart im allgemeinen mit einem Male den richtigen Weg finden.

Ebenso erstreckt sich die Rechnungskontrolle auf mehrere, in sich abgeschlossene Etappen und tritt zahlenmäßig automatisch in Erscheinung, nicht erst am Schluß des ganzen Weges, sondern bereits auf mehreren Zwischenstationen.

Nach Hervorhebung des Wesentlichen geben wir eine kurze Erläuterung des Rechenplanes 1:

Die Aufstellung der analytisch bestimmten Teile („Analyse“) in Prozenten der Ausgangssubstanz oder -lösung ergibt eine vorläufige Prozentsumme (99,47). — Mittelst der Hilfstabelle I, die man für vorliegende Analysen und Berechnungen in bequemer Form zur Hand hat, werden die Gewichtsprozentzahlen in g/100-Äquivalente (bezogen auf ein einwertiges Ion) umgerechnet.

— In der „Bilanz“ sind Kationen und Anionen in Kontenform gegenübergestellt (oder basische und saure Oxyde). Ein zum Ausgleich nötiger Saldo (0,79) muß richtig oder zweckentsprechend benannt werden. (Hier ist es überschüssige, nicht salzartig gebundene Kieselsäure.) — Der Saldo verlangt in der obigen Ionenzusammenstellung nach Gewichtsprozenten eine nachträgliche Korrektur, indem von SiO₄⁻⁻⁻⁻ der entsprechende Betrag SiO₂ abgezogen wird und als neues Glied in die Reihe eintritt. Die Gewichtsprozentsumme der bestimmten Teile ist damit endgültig zu 99,41 festgelegt. — Die „Verteilung“ enthält sozusagen die Gegenbuchung zu der „Bilanz“ in einer Art „Kontokorrentform“. Aus der Bilanz werden die einzelnen Beträge eingesetzt, aber immer Kation und Anion paarweise zu gleichen Äquivalentbeträgen abgehoben (durch Pfeile bezeichnet). Das „Verteilungs“-Konto muß schließlich ohne Saldo aufgehen. „Bilanz“ und „Verteilung“ kontrollieren sich gegenseitig und bilden das System einer „doppelten Buchführung“. — Wir müssen den interessierten Leser bitten, sich in die „Bilanz“ und „Verteilung“ etwas hineinzuwenden und eine kleine Mühe nicht zu scheuen, bis der Plan ganz einfach und durchsichtig erscheint. Das Verteilungskonto hat gegenüber der buchhalterischen Form des Kontokorrentkontos eine leichte, dem vorliegenden Zweck angepaßte Abänderung erfahren, die bald erkannt werden wird. — Sowohl beim ersten Studium des Planes, als auch in jedem einzelnen Falle seiner Anwendung gehe man nicht weiter, ehe man über Bilanz und Verteilung vollkommene Klarheit erlangt und die Sicherheit gewonnen hat, daß die gewählte Verteilungsart die für den vorliegenden Zweck beste oder, einzig richtige ist. — Besonders muß noch vermerkt werden, daß auch das Äquivalent der Salze auf ein einwertiges Ion bezogen wird, daß also ein Äquivalent Kation plus ein Äquivalent Anion ein (nicht zwei!) Äquivalent Salz gibt. — In der „Zusammenstellung“ sind zunächst die aus dem „Verteilungs“-Konto abgehobenen g/100-Äquivalente aufgezählt, und ihre Summe genommen (249,69), die mit der obigen Bilanzsumme übereinstimmt. — Nun werden mittels der bereitliegenden Hilfstabelle II die Äquivalentzahlen in den Gewichts-„kurs“, d. h. in Prozente, umgerechnet, die Summe muß mit der vorher festgestellten Zahl 99,41 übereinstimmen (gegebenenfalls bis auf eine geringe Abweichung der letzten Dezimale infolge der Abkürzungsfehler).

Wenn alles stimmt, ist eine Wiederholung der Rechnung überflüssig. Denn das in sich kontrollierte System der „doppelten Buchführung“ (Bilanz und Verteilung) ist noch verzahnt mit den Multiplikationen am Anfang und am Schluß des Rechenweges. Die Sicherheit geht daher noch über diejenige der doppelten Buchführung hinaus und ist praktisch absolut.

Wenn sich die Berechnung in größeren Serien oder in kurzen Zwischenpausen wiederholt, ist sie nach vielfältiger Erfahrung auch von dem technischen Laboratoriumspersonal vollkommen zuverlässig in etwa 15 Minuten mit Hilfe der Rechenmaschine durchzuführen, selbst wenn der Verteilungsplan eine kurze Überlegung oder Rückfrage erfordert. Falls man die „Verteilung“ nicht erst einmal versuchsweise aufstellt, ist außer dem, was in dem vorliegenden Rechenplan 1 steht, beim Maschinenrechnen nicht eine einzige Nebennotiz notwendig, nur daß die Hilfstabellen mit den gebrauchten Faktoren zur Hand sein müssen. — Aber auch bei jeder anderen Art des Zahlenrechnens dürfte der gezeigte Plan der verhältnismäßig kürzeste und sicherste sein.

Rechenplan 2.

	Mol %	g/100 Mole	SiO ₂	Al ₂ (SiO ₂) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ S ₂	NaCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	Gew. %
g/100 Äquivalente: Lasurit: 3 Na AlSiO ₃ + Na ₂ S ₂	15,80	2,815	0,79	162,51	53,30	5,63	1,33	2,48	0,59	23,08	16,00
Rest: Sodalith: 3 NaAlSiO ₃ + NaCl	7,37	1,330	0,79	137,17	44,85	—	1,33	2,48	0,59	23,08	8,44
Rest:			0,79	125,20	40,88	—	—	2,48	0,59	23,08	
Härte: 3 NaAlSiO ₃ + Na ₂ S ₂ , K ₂ S ₂ , CaSO ₄	72,41	13,065		117,59	39,20	—	—	2,48	0,59	23,08	73,65
Rest: NaAlSiO ₃	2,30	0,415	0,79	7,61	1,86	—	—	—	—	—	2,38
Rest: Al ₂ (SiO ₃) ₃	1,21	0,219	0,79	2,63	—	—	—	—	—	—	0,64
Rest: SiO ₂	1,10	0,198	0,79	—	—	—	—	—	—	—	0,12
	99,99	18,042	—	—	—	—	—	—	—	—	99,41

Rechenplan 2 enthält nun die Verteilung der in Rechenplan 1 gefundenen binären Salze auf reine Mineralien, d. h. Salze höherer Ordnung. Auch hierfür wird manchmal nicht nur ein wissenschaftliches, sondern auch technisches Interesse vorliegen. Zum Beispiel werden für galvanische Vernicklungs-, Verzinkungs- und Vermessungsbäder oft sehr komplizierte Mischungen von Doppelsalzen verwendet, ebenso für Anlaß- und Härtebäder.

Auf eine eingehende Beschreibung des Rechenplanes 2 können wir wohl verzichten und bemerken nur das Folgende: Kolumnenweise haben wir wieder eine Art Kontokorrentrechnung, während in horizontaler Richtung das Kontensystem der sogenannten amerikanischen Buchführung nachgeahmt ist. Die Abhebungen erfolgen gleichzeitig (in einer horizontalen Zeile) in Äquivalentzahlen, entsprechend der Formel der links verzeichneten Verbindung. Nach rechts sind die abgehobenen Beträge ausgeworfen, jedoch in der Weise, daß jeder einzelne Äquivalentbetrag mittels der zu Rechenplan 1 gehörenden Hilfstabelle II in den Gewichts-„kurs“ umgerechnet und dann die Summe genommen ist. (Beim Maschinenrechnen alles zusammen eine einzige fortlaufende Operation.) Die erhaltenen Gewichtszahlen bedeuten ohne weiteres Prozente des Ausgangsgemisches, die Summe führt wieder zu der Zahl 99,41.

Die ersten beiden Zahlenkolumnen links stellen eine

Rechenplan 3.

Rohwasser-Analyse.

Analyse und Äquivalent-Bilanz.

	g in 1 l	H.- Äqu.		g in 1 l	H.- Äqu.
Ca ⁺⁺	0,0517	7,23	Cl ⁻	0,0413	3,26
Mg ⁺⁺	0,0172	3,97	SO ₄ ⁼⁼	0,0336	1,96
Gesamthärte		11,20	SiO ₂	0,0203	1,90
(Fe, Al) Spur		—		(9,58)	
Na ⁺	3,60		CO ₂ (abzögl. SiO ₂)		7,68
	14,80			14,80	

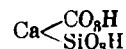
Zusammenstellung				Verteilung	
	H.- Äqu.	g in 1 l			
9,58	CaSiO ₃	1,90	0,0394	CaSiO ₃	→ 1,90
	Ca(HCO ₃) ₂	5,33	0,1541	Ca ⁺⁺	7,23
	Mg(HCO ₃) ₂	2,35	0,0811	Ca(HCO ₃) ₂	→ 5,33
	Mg Cl ₂	1,62	0,0275	CO ₂	7,68
	Na Cl	1,64	0,0341	Mg(HCO ₃) ₂	→ 2,35
	Na ₂ SO ₄	1,96	0,0497	Mg ⁺⁺	3,97
				MgCl ₂	→ 1,62
	(H ₂ CO ₃)	14,80	0,3659	Cl ⁻	3,26
		(7,68)	-0,0849	NaCl	→ 1,64
	Trockenrückstand ca.:	0,2810		Na ⁺	3,60
				Na ₂ SO ₄	→ 1,96

Hilfstabellen

I. 1 g in 1 l = H.- Äqu.	II. 1 H.- Äqu. = g in 1 l
Ca ⁺⁺	139,93
Mg ⁺⁺	230,55
Na ⁺	121,89
Cl ⁻	79,06
SO ₄ ⁼⁼	58,36
SiO ₂	93,36
CaSiO ₃	0,020712
Ca(HCO ₃) ₂	0,028909
CaSO ₄ + 2aq.	0,030706
CaCl ₂	0,019795
Mg(HCO ₃) ₂	0,026100
MgSO ₄	0,021471
MgCl ₂	0,016986
Na ₂ SO ₄	0,025338
NaCl	0,020773
H ₂ CO ₃	0,011061

Nebenrechnung dar, um die sogenannten „Molprozent“ zu finden, wobei „Mol“, wie üblich, einfachheitshalber für „Formelgewicht“ benutzt ist.

Rechenplan 3 zeigt eine Umformung von Rechenplan 1 für den besonderen Zweck der Kesselspeisewasser- und Kesselwasseranalyse. Es sind hier statt der üblichen Äquivalente mit der Bezugseinheit Wasserstoff = 1 durchweg „Härteäquivalente“ (H.-Äqu.) mit der Bezugseinheit CaO = 1 (statt 28,03) benutzt, und die Hilfstabellen sind entsprechend angelegt. Dies hat den großen Vorteil, daß sowohl in der oberen (zusammengedogenen) Analysenaufstellung und Äquivalentbilanz als auch in der Zusammenstellung die einzelnen „Härten“ in deutschen Graden erscheinen. Besonderheiten wird der Fachmann dieses Gebietes leicht selbst erkennen, und wir machen nur kurz auf folgende Punkte aufmerksam: Das Natrium ist nicht analytisch bestimmt, sondern zur Saldierung der Bilanz berechnet. Dies ist für die meisten natürlichen Wässer bis zu mittleren Härtegraden zulässig. — SiO₂ ist mit Rücksicht auf die im Kesselstein angenommene Verbindung CaSiO₃ behandelt worden; hierzu muß es als zweiwertig angesehen werden mit dem Äquivalentgewicht $\frac{1}{2}\text{SiO}_2 = 30,03$ und dem Härteäquivalentgewicht $30,03 : 28,03 = 1,07135$. (Dagegen war für den Rechenplan 1 mit Rücksicht auf SiO₄⁼⁼ das Äquivalentgewicht $\frac{1}{2}\text{SiO}_2 = 15,015$.) — Aus rein rechnerischen Gründen muß von der (titrierten) Carbonathärte die Kieselsäurehärte abgezogen werden, wenn man auf CaSiO₃ berechnet, mit anderen Worten: die Kieselsäurehärte muß in die titrierte Carbonathärte einbezogen werden. Vielleicht gibt dies einen Hinweis auf den vielumstrittenen Zustand der Kieselsäure im Wasser. Verf. möchte bei dieser Gelegenheit (zunächst nur als Vermutung) vorschlagen, hierfür einmal die Formel



in Betracht zu ziehen. — Die Verteilung ist nach Maßgabe des zu erwartenden Kesselsteins geschehen, und zwar gleichzeitig mit Rücksicht auf die wahrscheinliche zeitliche Reihenfolge der Abscheidung, die einer sehr oft beobachteten Schichtung des Kesselsteins entspricht. Man sieht, daß das Wasser keine Veranlassung zur Gipsbildung geben wird, was aus der oberen Analysenaufstellung nicht ohne weiteres zu erkennen ist. — Wenn man von der Gewichtssumme der Zusammenstellung die halbgebundene Kohlensäure mit dem zugehörigen Wasser abzieht, erhält man eine Zahl, die annähernd mit dem gut getrockneten (110°) Verdampfungsrückstand übereinstimmt.

Da der Rechenplan 3 gegenüber dem Rechenplan 1 etwas vereinfacht ist, kann er in etwa 10 Minuten mit großer Sicherheit durchgeführt werden; er hat sich für mehrere hundert praktische Fälle bereits bewährt.