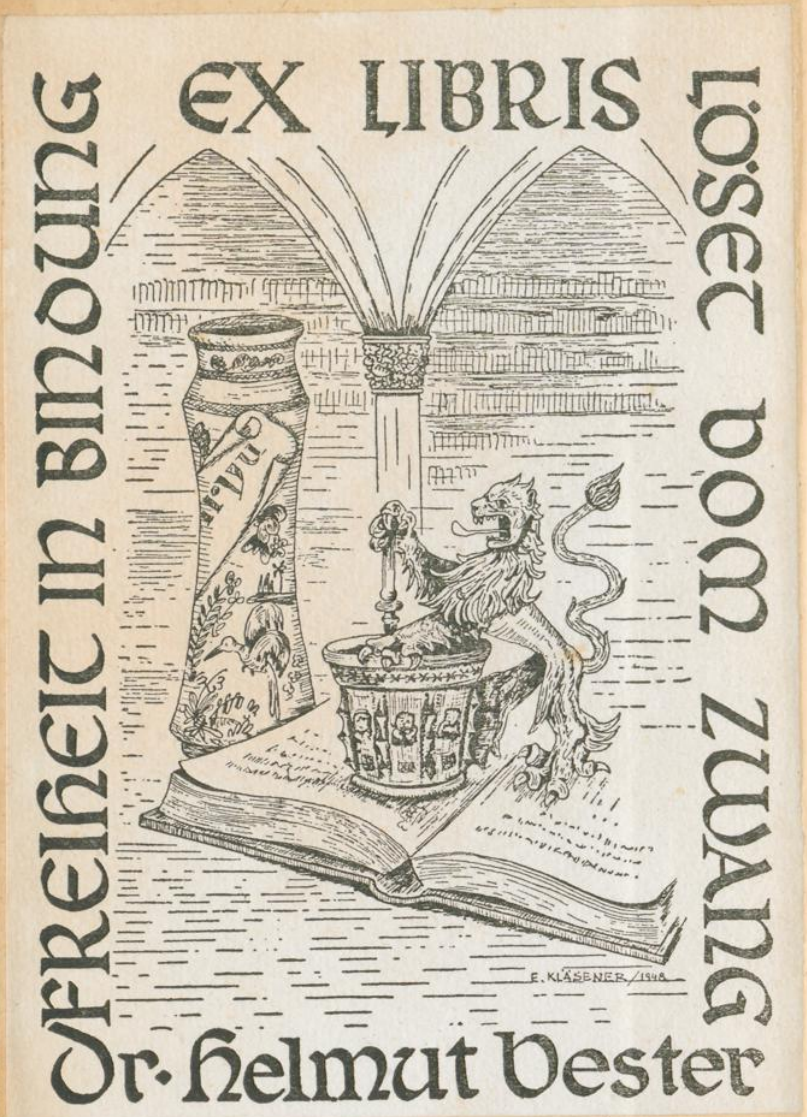
Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0001-7
DFG



Dv 378

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0002-3
DFG

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Med.-Naturwiss. Abt. –
DÜSSELDORF
V 241

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0003-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0004-4
DFG

Neue Verfahrungsweisen

zur Prüfung der

Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren,

insbesondere des Essigs

so wie des

Braunsteins.

auf ihren wahren Gehalt und Handelswerth.

Für Chemiker, Pharmaceuten, Techniker und Kaufleute

lediglich nach eigenen Versuchen bearbeitet

von

Dr. **R. Fresenius** und Dr. **H. Will**,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Gießen.

Heidelberg,

Akademische Verlagshandlung von C. F. Winter.

1843.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0005-0
DFG

Gedruckt bei H. L. Brönner.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0006-6
DFG

Ihrem verehrten Lehrer

Herrn Professor

Dr. **Justus Liebig**

aus Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet von den

Verfassern.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0007-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0008-7
DFG

Vorwort.

Wir übergeben in dem vorliegenden Werkchen dem betreffenden Publikum, als Frucht unserer gemeinsamen Bestrebungen, als Resultat vielfältiger Versuche, eine Anzahl neuer Methoden zur Prüfung der auf dem Titel bezeichneten Gegenstände. Bei der Ausarbeitung des Werkchens haben wir ins Auge gefaßt, daß wir einerseits für Chemiker, andererseits für mit dieser Wissenschaft weniger Vertraute schrieben; — unser Bestreben mußte deßhalb dahin gerichtet sein, eine wissenschaftliche Begründung mit allgemein verständlicher Darstellung zu verbinden.

Es schien zweckmäßig, diesen unsern Gesichtspunkt vorauszuschicken, damit der Chemiker es uns nicht verarge, wenn er hie und da Bekanntes findet, und damit der Nichtchemiker keinen Anstoß daran nehme, wenn er zuweilen einem ihm unbekannten Worte begegnet.

Wir wünschen von Herzen, daß man die vorgeschlagenen Methoden, sowohl für sich, als auch im Ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0009-6 DFG

gleich mit den bisher gebräuchlichen, prüfen und sie einer vorurtheilsfreien Kritik unterwerfen möge. Dieß wird uns, wir glauben es fest, die Erreichung unseres Zwecks, der Chemie und namentlich der auf chemische Prinzipien basirten Industrie einen Dienst zu erweisen, am sichersten verbürgen.

Gießen, im August 1843.

Die Verfasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0010-7
DFG

Uebersicht des Inhalts.

Einleitung.

Erster Abschnitt.

Prüfung der Pottasche und Soda auf ihren Handelswerth.

I. Allgemeiner Theil.

A. Grundlage der Prüfungs-Methoden und deren Ausführung im Allgemeinen.

§. 1. Pottasche und Soda. Ihr Begriff. Ihr Werth.

§. 2. Bisherige Methode der Alkalimetrie. Ihr Prinzip. Ihre Ausführung. Bedingungen ihres Gelingens; ihre Fehlerquellen.

§. 3. Neue Methode der Alkalimetrie. — Ihr Prinzip; ihre Basis; ihre Ausführung im Allgemeinen. (Apparat. Operation.)

§. 4. Neue Methode der Alkalimetrie. Grad der Genauigkeit.

§. 5. Neue Methode der Alkalimetrie. — Mögliche Fehlerquellen derselben.

§. 6. Kaustisches, anderthalbfach-, zweifach- und neunachtel kohlensaures Alkali in der Pottasche und Soda.

§. 7. Neue Methode der Alkalimetrie. — Anfertigung des Apparats und Ausführung der Operation im Besonderen.

B. Darstellung der Resultate.

§. 8. Bisherige Darstellungsweise und ihre Unzulänglichkeit.

§. 9. Neue Darstellungsweise, mit Berücksichtigung des Wassergehalts.

II. Specielle Anleitung zur praktischen Ausführung der Pottasche- und Soda-Prüfung.

§. 10.

A. Chemische Verhältnisse der Pottasche und Soda.

§. 11. Chemische Verhältnisse der Pottasche.

§. 12. Chemische Verhältnisse der Soda.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0011-3 DFG

B. Gang der Untersuchung.

1) Gang der Untersuchung für Pottasche.

§. 13. Gewöhnlicher Gang der Untersuchung für Pottasche.

§. 14. Gang der Untersuchung für Pottasche, modificirt durch die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen.

§. 15. Prüfung von Pflanzen-Aschen auf Gehalt an kohlensaurem Alkali.

2) Gang der Untersuchung für Soda.

§. 16.

§. 17. Verfahren zur Bestimmung des kaustischen Alkali's, welches neben kohlensaurem in Pottasche oder Soda enthalten sein kann.

§. 18.

III. Analytische Belege.

A. Analysen von Soda-Sorten, deren Gehalt genau bekannt war.

§. 19.

B. Analysen käuflicher Pottasche-Sorten.

§. 20.

C. Analysen käuflicher Soda-Sorten.

§. 21.

D. Bestimmung des Aetznatrons in käuflichen Soda-Sorten. §. 22.

Zweiter Abschnitt.

Prüfung der Säuren auf ihren Handelswerth.

I. Allgemeiner Theil.

§. 23. Säuren. — Ihr Werth; Acidimetrie.

§. 24. Bisherige Methoden der Acidimetrie. — Physikalische; chemische.

§. 25. Neue Methode der Acidimetrie. — Prinzip derselben; Apparat und Erfordernisse.

§. 26. Neue Methode der Acidimetrie. — Ausführung.

§. 27. Neue Methode der Acidimetrie. — Grad der Genauigkeit.

§. 28. Darstellung der Resultate.

II. Specieller Theil.

§. 29. Angabe der Quantitäten, welche von den einzelnen Säuren zur Untersuchung zu verwenden sind.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0012-9
DFG

Dritter Abschnitt.

Prüfung des Braunsteins auf seinen Handelswerth.

§. 30. Braunstein. Sein Begriff. Seine Anwendung. Sein Werth.
§. 31. Bisherige Methoden zur Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an verwendbarem Sauerstoff.
§. 32. Neue Methode zur Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an verwendbarem Sauerstoff.
§. 33. Nach der neuen Methode ausgeführte Analysen.
§. 34. Prüfung des Braunsteins mit gleichzeitiger Berücksichtigung des Säurequantums, welches zu seiner vollständigen Zersetzung erfordert wird.
§. 35. Darstellung der Resultate.

Anhang.

Tabellen.

I. Tabelle zur Bestimmung des Wassergehaltes der Pottasche und Soda, aus welcher gleichzeitig, und zwar für alle Körper, deren Geld- oder Wirkungswerth sich proportional mit dem Procentgehalt an einem Bestandtheil ändert, ersehen werden kann, wieviel einer Waare von beliebigem Procentgehalt einer Waare von jedem andern Procentgehalt in Bezug auf Wirkung und Werth des betreffenden Bestandtheils entspricht.
II. Tabelle, welche die dem kohlensauren Kali entsprechenden Mengen von Kali und von Kalihydrat angibt.
III. Tabelle, welche die dem kohlensauren Natron entsprechenden Mengen von Natron und von Natronhydrat angibt.
IV. Tabelle, aus welcher der Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure und an Schwefelsäurehydrat bei Schwefelsäure von verschiedenem specifischem Gewicht ersehen werden kann.
V. Tabelle, aus welcher der Gehalt der Salzsäure an salzsaurem Gas bei verschiedenem specifischem Gewicht ersehen werden kann.
VI. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenem specifischem Gewicht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0013-4
DFG

VII. Tabelle, aus welcher man das Verhältniß des Essigsäurehydrats zur wasserfreien Essigsäure ersehen kann.

VIII. Tabelle, aus welcher man ersehen kann, wieviel wasserfreie Salzsäure 1—100 Th. reinen Mangansuperoxyds zur Zersetzung bedürfen.

IX. Tabelle, aus welcher man ersehen kann, wieviel Salzsäure bei der Zersetzung unreiner Braunsteinsorten ohne Nutzen aufgewendet wird.

Nachschrift, betreffend die zu den vorstehenden Methoden erforderlichen Apparate und Chemikalien.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0014-0
DFG

Einleitung.

In dem Gesammtgebiete der angewandten Chemie spielen unter allen Erzeugnissen chemischer Betriebsamkeit die Pottasche und Soda, die Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure eine im höchsten Grade wichtige, man kann sagen die wichtigste Rolle. Sie sind in der Hand des Chemikers die Mittel zur Ausführung der meisten Processe, sie bieten dem Pharmaceuten Ausgangspunkte für viele Präparate, bei weitem die ausgedehnteste Anwendung aber finden sie in der Technik, in allen Künsten und Gewerben, welche auf chemische Principien basirt sind. Wird den genannten Produkten noch der Braunstein an die Seite gestellt, so haben wir fast sämmtliche Agentien, deren sich die Kattundrukkerei, die Bleicherei und Färberei, die Fabrikation der Seife, des Papiers, des Salpeters und Blutlaugensalzes zur Ausführung ihrer Processe bedient. Der Verbrauch dieser die Grundlage der gesammten chemischen Industrie, und in Folge dessen des Wohlstandes ganzer Nationen, bildenden Materialien ist daher ein ganz enormer, ihre Fabrikation und Gewinnung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0015-6 DFG

wird im größten Maaßstabe betrieben, der Handel mit denselben ist ausgedehnt und im höchsten Grade bedeutend.

Wenn es nun überhaupt sowohl für den Käufer als den Verkäufer von Wichtigkeit ist, den wirklichen Werth eines Handelsartikels mit Genauigkeit bestimmen zu können, so ist dies bei solchen Waaren in besonderem Maaße der Fall, welche nicht nur in Folge ihrer Bereitungsweise oder je nach der Art und dem Ort ihrer Gewinnung von stets wechselnder Güte erhalten werden, sondern deren wirklicher Werth außerdem durch betrügerisch zugesetzte Substanzen nicht selten absichtlich verringert, oft sehr beträchtlich herabgestimmt wird. Artikel dieser Art sind die obengenannten. Zur Bestimmung ihres Werthes genügen äußere Kennzeichen nicht, zu ihrer Prüfung muß die Chemie zu Hülfe genommen werden.

Der wirkliche Werth eines Mittels ist proportional dem Effekt, den man damit erreichen kann; der wirkliche Werth der Pottasche und Soda, der Säuren, des Braunsteins ist sonach proportional dem Gehalte derselben an denjenigen Substanzen, welche bei ihrer Anwendung zur Wirkung kommen, bei den ersteren also dem Gehalt an kohlensauren Alkalien, bei den Säuren der Menge wasserfreier Säure, welche sie enthalten, bei dem Braunstein der Menge des verwendbaren Sauerstoffs oder was das Nämliche ist, der Quantität Chlor, welche man damit entwickeln kann.

Zur Prüfung der in Rede stehenden Materialien sind von Seiten der Chemie bereits mannigfache Methoden in Vorschlag gekommen, welche ihrem Zwecke theils mehr, theils weniger entsprechen. — Dem Chemiker genügt eine Prü-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0016-1 DFG

fungs- oder Trennungsweise dann, wenn sie die Aufgabe, die er damit zu erreichen strebt, mit Sicherheit löst, — damit aber eine Methode dem Zwecke und Wunsche des Technikers entspreche, muß noch als weitere Bedingung erfüllt sein, daß die Resultate nicht auf langen und schwierigen Wegen gewonnen werden, daß sie nicht den Besitz kostbarer Apparate und Reagentien erfordern oder große Geschicklichkeit in chemischen Arbeiten erheischen, sondern daß sie auf leichtem, kurzem, einfachem und billigem Wege zu erlangen sind. — Von den zur Prüfung der Alkalien, Säuren und des Braunsteins in Vorschlag gekommenen Methoden erfüllen die meisten nur eine dieser Bedingungen, d. h. sie sind entweder auf Kosten der Genauigkeit einfach, oder auf Kosten der Einfachheit genau; vielen kann der Vorwurf gemacht werden, daß die Richtigkeit ihrer Resultate zu sehr von individueller Beurtheilung bedingt ist, anderen, daß ihre genaue Ausführung durch die Anwesenheit gewisser Substanzen beeinträchtigt oder geradezu unmöglich gemacht wird, ein Umstand, der von gewissenlosen Fabrikanten schnell durchschaut und zum Nachtheil der Käufer häufig benutzt worden ist.

Von den Methoden zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Säuren und des Braunsteins, welche wir nachstehend den Chemikern, Fabrikanten und Gewerbtreibenden vorlegen, haben wir die Ueberzeugung, daß sie von den genannten Vorwürfen in keiner Weise getroffen werden, indem sie mit möglichster Genauigkeit und Schärfe der Resultate eine solche Einfachheit verbinden, daß sie Jeder ohne kostbare oder leicht zerbrechliche Geräthschaften, ohne theure Reagentien, ohne

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0017-7
DFG

langwierige Vorbereitungen und zwar in kürzester Zeit auszuführen im Stande ist. Den Grad von Geschicklichkeit, welchen ihre Ausführung erfordert, eignet sich sicher Jeder an, der nur überhaupt seinem Berufe nach sich in dem Fall sieht Prüfungen obiger Art vornehmen zu müssen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0018-3
DFG

Erster Abschnitt.

Prüfung der Pottasche und Soda auf ihren Handelswerth.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0019-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0020-3
DFG

I.

Allgemeiner Theil.

A. Grundlage der Prüfungsmethoden und deren Ausführung im Allgemeinen.

§. 1.

Pottasche und Soda. Ihr Begriff. Ihr Werth.

Unter Pottasche begreift man wie bekannt ein Gemenge von kohlensaurem Kali, unter Soda ein Gemenge von kohlensaurem Natron mit einer Anzahl von andern Salzen. Erstere wird erhalten, indem die Asche gewisser Gewächse der Binnenländer ausgelaugt, die Lauge eingedampft und der Rückstand geglüht wird; letztere gewinnt man entweder geradezu durch Einäschern von Pflanzen, welche am Meeresstrande oder im Meere selbst vorkommen, bei weitem häufiger aber nach der Methode Leblanc's durch Glühen eines Gemenges von Glaubersalz, Kohle und Kreide.

Der Werth der Pottasche richtet sich, je nach den Zwecken zu welchen sie dienen soll, entweder nach dem Gesammtgehalt an Kalisalzen, wie z. B. zur Fabrikation des Glases, des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0021-9

Alauns, — in den meisten Fällen aber lediglich nach dem Gehalte an kohlensaurem Kali, als demjenigen Bestandtheile, welcher beim Behandeln mit kaustischem Kalk allein in Aetzkali umgewandelt wird. In der Soda wird unter allen Umständen nur und allein das kohlensaure oder das ätzende Natron bezahlt. — Die Prüfung der Pottasche auf ihren Gesammtgehalt an Kalisalzen liegt unserem Zwecke, unserer gegenwärtigen Aufgabe fern, indem sie nicht auf einfache Weise, sondern nur durch ein umständliches analytisches Verfahren ausgeführt werden kann; so oft wir daher von dem Gehalte oder Handelswerthe der Pottasche sprechen, ist damit ihr Werth für die bei weitem häufigsten Anwendungen, ihr Gehalt an kohlensaurem Alkali gemeint. Ebenso verhält es sich mit der Soda, wie sich aus dem oben Gesagten von selbst ergibt. Etwa darin vorhandenes Aetznatron denken wir uns bei dieser Betrachtungsweise immer als in kohlensaures Natron übergeführt. —

Die Methoden, welche zum Zwecke haben, den Gehalt der Pottasche und Soda in diesem Sinne zu ermitteln, werden alkalimetrische Methoden, die Gesammtheit derselben Alkalimetrie genannt.

Die Wichtigkeit der Alkalimetrie für den Handel, die Bedeutung derselben für Fabrikanten und Consumenten war die Veranlassung, daß sich bereits viele Chemiker mit derselben beschäftigt haben. Alle aber folgten dabei einem und demselben Principe, dem nämlichen, welches von Descroizilles zuerst zu Grunde gelegt worden ist. Die alkalimetrischen Methoden Gay-Lussac's und anderer Chemiker sind nur Modifikationen der ursprünglichen Prüfungsweise, welche theils zum Zwecke haben, die Ausführung der Operation zu erleichtern, theils die Sicherheit der Resultate zu steigern.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0022-4
DFG

§. 2.

Bisherige Methode der Alkalimetrie. Ihr Prinzip. Ihre Ausführung. Bedingungen ihres Gelingens. Ihre Fehlerquellen.

Das Princip, welches der alkalimetrischen Methode Descroizilles und ihren Modifikationen zu Grunde liegt, läßt sich folgendermaßen am einfachsten darstellen:

Pottasche und Soda sind Gemenge von kohlensauren Alkalien und fremden Salzen. Tröpfelt man zu einer Lösung derselben eine Säure z. B. verdünnte Schwefelsäure, so verschwinden bis zu einem gewissen Punkte die sauren Eigenschaften der Säure, sie wird neutralisirt. Zu dieser Neutralisation tragen diejenigen Bestandtheile der Pottasche und Soda, welche wir fremde Salze genannt haben, Nichts bei, es sind nur die kohlensauren Alkalien, welche sie bewirken. Diese Wirkung hat ihren Grund darin, daß die Schwefelsäure sich mit den Basen (dem Kali oder Natron) zu neutralen Salzen vereinigt, mit welchen die Kohlensäure verbunden war, indem jene als die stärkere Säure diese die schwächere und flüchtige austreibt. — Aus den allgemeinen Gesetzen, nach welchen sich die Körper vereinigen, geht hervor, daß die Menge der Schwefelsäure, welche auf diese Weise ihre sauren Eigenschaften einbüßt, proportional sein muß der Menge des Alkalis, von dem sie gebunden worden ist. Kennt man demnach die Menge der ersteren und das Verhältniß, in welchem die Säure von dem Alkali gesättigt wird, so ist damit auch die Menge des Alkalis, welches mit Kohlensäure verbunden war und somit auch die Menge des kohlensauren Alkalis gegeben, so ist der Zweck der Alkalimetrie erreicht. — Das Verhältniß, in welchem sich Schwefelsäure mit Kali oder Natron zu neutralen Salzen verbindet, ist ein für allemal bekannt, es ergibt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0023-0 DFG

sich aus den Mischungsgewichten der genannten Körper; die Menge der Schwefelsäure aber wird bestimmt, indem man eine zur Sättigung der Pottasche oder Soda mehr als hinlängliche Menge nimmt, ihre Gesammtquantität bemerkt und nach eingetretener Sättigung die noch übrige Menge davon abzieht. Den Punkt der eingetretenen Sättigung bestimmt man durch Zusatz eines Mittels, welches durch freie Säure auf leicht wahrnehmbare Weise verändert wird. Werden die letzten Tropfen der Säure nicht mehr abgestumpft, bleiben sie sauer, so tritt diese Veränderung ein und zeigt die vollendete Sättigung an.

Die Bedingungen zur erfolgreichen Ausführung der auf dieses Princip gegründeten Methoden sind folgende. Vor Allem muß man eine Probesäure haben von einem auf das genaueste bekannten Gehalt, ferner einfache Mittel die verbrauchte Menge der Säure mit Sicherheit zu bestimmen. — Die Substanz, deren man sich bedient, um den Punkt der Sättigung zu ermitteln, darf nicht ihrerseits schon einen bemerklichen Theil der Säure abstumpfen. Man muß sich die gehörige Uebung erworben haben, die Veränderungen, welche diese Substanz erleidet, richtig zu deuten und diejenige genau zu erkennen, welche die eingetretene Sättigung anzeigt. — Außer den kohlensauren Alkalien dürfen endlich in der Pottasche und Soda keine anderen Körper vorhanden sein, welche ebenfalls eine Abstumpfung der Probesäure verursachen.

In der Art, wie sie die Erfüllung dieser Bedingungen zu erreichen suchen, sind die Unterschiede der bisherigen Methoden begründet, in der Unmöglichkeit sie unter allen Umständen zu erfüllen, liegt ihre Unvollkommenheit.

Die Probesäure wird nach Gay-Lussac bereitet, indem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0024-6 DFG

man eine bestimmte Quantität reinen Schwefelsäurehydrats mit Wasser verdünnt bis die Mischung ein bestimmtes Volumen hat. Die Schwierigkeit sich vollkommen reines Schwefelsäurehydrat von gleichem Grade der Concentration zu verschaffen veranlaßte andere Chemiker sie in abweichender Weise zu bereiten. Sie verdünnen nämlich englische Schwefelsäure beliebig und ermitteln alsdann ihren Gehalt in der Art, daß sie durch Versuche bestimmen, wieviel von derselben erfordert wird, um eine gewogene Quantität reinen kohlensauren Natrons zu zersetzen. Durch Verdünnung mit gemessenen Quantitäten Wasser kann die so geprüfte Säure alsdann auf jeden Grad der Concentration gebracht werden. Dieser letzteren Bereitungsweise wird mit Recht der Vorwurf gemacht, daß die Methode, nach welcher der Gehalt der Schwefelsäure bestimmt werden soll, in einer nicht vollkommen geübten Hand keine so exakten Resultate gibt, daß die Probesäure sehr genau ausfallen kann; ein Umstand der volle Berücksichtigung verdient, indem sich ja der einmal gemachte Fehler auf alle folgenden Proben überträgt.

Die Menge der verbrauchten Probesäure wird durch das Maaß bestimmt. Man bedient sich hierzu graduirter Glasröhren, welche auf verschiedene Weise vorgerichtet sind, um das Auströpfeln zu erleichtern. Dieselben müssen, wenn sie ihrem Zwecke entsprechen sollen, mit größter Sorgfalt gemacht sein und sind daher theuer und nicht überall leicht zu bekommen.

Den Punkt der Sättigung oder, richtiger gesagt, der beginnenden Uebersättigung bestimmt man mittelst Lackmustinktur. Die Soda- oder Pottasche-Lösung wird damit blau gefärbt, die blaue Farbe geht in Roth über, wenn die Säure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0025-1 DFG

anfängt vorzuherrschen. Dem Umstande, daß der Lackmus oft viel freies Alkali enthält, begegnet man leicht, indem man dieses zuvor mit Säure behutsam abstumpft; weit schwieriger aber ist es, den Sättigungspunkt richtig zu treffen, den Punkt, wenn die Flüssigkeit durch die Schwefelsäure anfängt roth gefärbt zu werden, indem die frei werdende Kohlensäure ebenfalls eine Röthung der anfänglich blauen Flüssigkeit bewirkt und zwar lange bevor der Sättigungspunkt erreicht ist. Wenn gleich nun die durch Schwefelsäure bewirkte Röthung eine andere Farbennüance zeigt als die, deren Ursache die freie Kohlensäure ist, so lehrt doch die Erfahrung, daß man sich nur durch lange Uebung die Kunst erwirbt, diesen Punkt immer richtig zu treffen. Die unter einander abweichenden Resultate, welche gewöhnlich bei Pottasche- oder Soda-Bestimmungen von verschiedenen Personen erhalten werden, rühren meistentheils von dieser Ursache her; dem Einen erscheint die Farbe schon zwiebelroth, während der Andere glaubt, er müsse noch Säure zusetzen, um die richtige Nüance zu erhalten.

Alle diese Bedingungen aber lassen sich durch genaue Arbeit, durch richtige Apparate, durch Uebung und Geduld erfüllen, die schwierigere ist die letzte, nemlich die Beseitigung der andern in der Pottasche und Soda enthaltenen Salze, welche die Schwefelsäure in gleicher Weise abstumpfen wie die kohlensauren Alkalien und demnach oft zu den bedeutendsten Irrthümern sichere Veranlassung geben. — Salze der Art sind sowohl in den Pflanzenaschen, als ganz besonders in der künstlichen Soda jederzeit bald in kleinerer, bald in größerer Menge vorhanden und zwar in den ersteren insbesondere kieselsaures und phosphorsaures Alkali, kohlensaure, phosphorsaure und kieselsaure alkalische

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0026-7 DFG

Erden, in der letzteren schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, Schwefelnatrium und in der rohen Soda außerdem kohlensaurer Kalk und Schwefelcalcium. Von diesen Salzen können die in Wasser unlöslichen (die Erdsalze) durch Behandeln der Probe mit Wasser und Filtriren abgeschieden werden. Die Entfernung der löslichen aber ist entweder sehr umständlich (Sodasorten, welche schwefligsaure Salze oder alkalische Schwefelmetalle enthalten, müssen, ehe sie geprüft werden können, mit chlorsaurem Kali geschmolzen werden) oder aber, was Verunreinigung mit unterschwefligsauren, kieselsauren oder phosphorsauren Salzen betrifft, geradezu unmöglich. Die Anwesenheit dieser Salze ist die Ursache, daß die Gehaltprüfungen der Pottaschen und Sodasorten nach den bisherigen Methoden auf völlige Richtigkeit nicht Anspruch machen können, sobald die Menge der fraglichen Verunreinigungen irgend bemerklich ist; sie ist die Veranlassung, daß der Procentgehalt der Pottasche und Soda an kohlensauren Alkalien fast immer zum Nachtheile des Käufers zu hoch ausfällt, ein Fehler, dem sich fast alle übrigen, die überhaupt bei der Bestimmung gemacht werden können, hinzuaddiren. — Wie erheblich und bedeutend dieser Einwurf sei, erhellt am deutlichsten daraus, daß beinahe sämmtliche im Handel vorkommenden Sodasorten so bemerkbare Mengen von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron enthalten, daß man nach den bisherigen Methoden bei vielen Sorten kaum annähernde Resultate (3, 4, 6 und mehr Procent zu viel) erhalten kann, ein Umstand, welcher dadurch an Bedeutung gewinnt, daß der Verbrauch der Pottasche und der aus Pflanzenasche dargestellten Soda gegen den der künstlichen Soda kaum mehr in Betracht kommt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0027-3 DFG

Faßt man das Gesagte kurz zusammen, so ergibt sich, daß die bisher üblichen alkalimetrischen Methoden bei Abwesenheit von Schwefelmetallen und kieselsauren, phosphorsauren, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen gute Resultate liefern werden, im Falle der Arbeitende Uebung hat und die anderweitigen Bedingungen genau erfüllt sind, daß aber bei Anwesenheit der genannten Salze, von denen die Pottasche- und Sodasorten, wie erwähnt, fast nie frei sind, die Erlangung genügender Resultate entweder mit bedeutenden Umständen verknüpft oder aber unmöglich ist.

Wenn man in Erwägung zieht, welche Chemiker sich schon mit der Verbesserung der auf das bisher angewendete Princip gestützten Methoden beschäftigt haben und die im höchsten Grade sinnreichen Abänderungen, welche mit der Zeit in Vorschlag gekommen sind, in's Auge faßt, so gelangt man zu der Ueberzeugung, daß die besprochenen Fehler nicht Folge mangelhafter Angaben in Bezug auf die Ausführung der Operation sind, sondern daß sie aus dem zu Grunde gelegten Principe unmittelbar hervorgehen und nicht umgangen werden können, so lange dieses beibehalten wird.

§. 3.

Neue Methode der Alkalimetrie. Ihr Prinzip. Ihre Basis. Ihre Ausführung im Allgemeinen (Apparat, Operation).

Die Prüfungsmethode, deren wir uns bedienen und welche im Folgenden nunmehr besprochen werden soll, beruht auf einem andern, auf einem nicht minder naheliegenden und einfachen, dem früheren aber geradezu entgegengesetzten Prinzipe.

Wenn man die Menge eines zusammengesetzten Körpers

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0028-8 DFG

finden will, dessen Bestandtheile in einem bekannten, bestimmten und unveränderlichen Verhältnisse stehen, so ist es nicht nothwendig, die Menge aller Bestandtheile zu bestimmen; die Kenntniß der Quantität des einen oder des andern reicht schon hin die Menge des Ganzen zu ermitteln. — Der Zweck der Pottasche- und Soda-Prüfung ist die Bestimmung des kohlensauren Alkalis in denselben. Nach dem eben angeführten Satze kann dasselbe (angenommen die Kohlensäure und die Alkalien stünden in bestimmten Verhältnissen) sowohl aus der Menge des Alkalis, als aus der der Kohlensäure gefunden werden. Die bisherige Methode der Alkalimetrie nun suchte ihren Zweck zu erreichen, indem sie die Menge des Alkalis bestimmte, und zwar durch Abmessen der Säure, welche zu seiner Neutralisation erfordert wurde, — nach der unseren gelangt man zum Ziele, indem man die Menge der Kohlensäure bestimmt, welche mit den Alkalien verbunden war.

Um auf dieses Prinzip eine Methode der Prüfung zu gründen, war die erste und wesentlichste Bedingung, eine Bestimmungsweise der Kohlensäure zu ermitteln, welche den oben erwähnten Ansprüchen der Technik in jeder Hinsicht genügte.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wendet man in der Chemie verschiedene Methoden an. Entweder glüht man die zu analysirenden Verbindungen für sich oder unter Zusatz solcher Substanzen, welche die Kohlensäure von ihren Basen abscheiden und findet ihre Menge durch den Gewichtsverlust; bei weitem häufiger aber bestimmt man sie auf nassem Wege und zwar entweder, indem man sie in eine Flüssigkeit (Kalilauge) leitet, von welcher sie verschluckt wird, wobei sich also ihre Menge aus der Gewichtszunahme ergibt, oder indem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0029-7 DFG

man sie durch Zusatz überschüssiger Säure mit der Vorsicht austreibt, daß gleichzeitig keine anderen Materien, namentlich kein Wasser, verloren gehen, wobei ihre Quantität aus der Gewichtsabnahme gefunden wird. Von diesen sämmtlichen Methoden konnte sich, wie man auf den ersten Blick ersieht, zu technischen Zwecken nur die letztere eignen, zu deren Ausführung bereits die mannigfaltigsten Apparate von Berzelius, H. Rose, Fritzsche, Erdmann und Marchand und Anderen beschrieben worden sind. Wir bedienten uns früher zu diesem Zwecke eines höchst einfach konstruirten Apparates, der sehr geeignet ist, den Vorgang möglichst zu versinnlichen.

Figur 1.

Man bringt in ein kleines Setzkölbchen A die zu analysirende kohlensaure Verbindung in dem Röhrchen a, die Säure, welche zur Zersetzung dienen soll (Salzsäure, oder besser verdünnte Schwefelsäure) in dem Röhrchen b, welches so lang sein muß, daß es sich nicht wagrecht legen kann, verschließt alsdann das Kölbchen mit einem Korke, in welchen erstlich eine Röhre mit Chlorcalcium (einer Substanz, welche Wasser mit großer Begierde aufnimmt) B gepasst ist und durch den ferner eine dünne Glasröhre c geht, welche mit ihrem einen Ende bis fast auf den Grund von A reicht, an ihrem äußeren Ende aber durch ein Wachskügelchen d verschlossen wird. Der so zugerichtete Apparat wird gewogen und die Säure alsdann durch Neigen des Kölbchens allmählig aus dem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0030-8

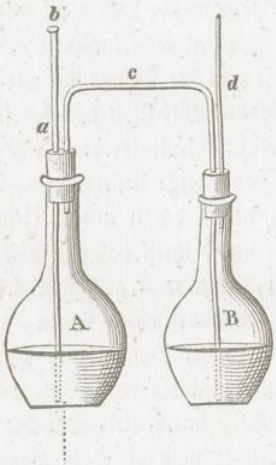
Röhrchen b ausgegossen. Die Kohlensäure wird hierdurch ausgetrieben, sie entweicht durch die Chlorcalciumröhre und läßt ihre Feuchtigkeit in derselben zurück. Nach beendigter Entwickelung, welche man zuletzt durch Wärme unterstützt, wird die noch im Apparat befindliche Kohlensäure verdrängt, indem man das Wachskügelchen wegnimmt, an die Röhre c mittelst eines Kautschukröhrchens ein Chlorcalciumrohr befestigt, und an B saugt bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Der Apparat wird nunmehr wieder gewogen, der Gewichtsverlust gibt die Menge der Kohlensäure an, welche in der Verbindung enthalten gewesen ist.

Dieser Apparat gibt sehr genaue Resultate; er läßt dem Chemiker kaum etwas zu wünschen übrig. Unserem Zwecke konnte er jedoch nicht genügen, indem damit nur so kleine Mengen von Substanz zersetzt werden können, daß eine höchst empfindliche Wage erfordert wird, wenn man genaue Resultate erhalten will. Wir construirten daher einen neuen Apparat, bei welchem das Austrocknen der Kohlensäure nicht wie bei den sämmtlichen früheren Apparaten durch Chlorcalcium, sondern auf die einfachste Weise durch dieselbe Schwefelsäure bewirkt wird, mittelst welcher man die Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Derselbe gestattet eine Zersetzung sehr beträchtlicher Mengen Substanz; — man ist bei seinem Gebrauche nie in Sorge zu wenig Säure zu haben; — die Zurückhaltung des Wassers geschieht bei weitem vollständiger als es durch Chlorcalcium bei einigermaßen rascher Gas-Entwickelung möglich ist und das Zuführen von Wärme wird unnöthig, indem die Schwefelsäure diesen Dienst ebenfalls versieht. — Die Genauigkeit und Constanz der Resultate auch bei Anwendung ganz gewöhnlicher Apotheker-Handwagen mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0031-4 DFG

Schnüren und Hornschalen *), die Leichtigkeit, mit welcher genaue Resultate von Jedem erhalten wurden, überstieg weit unsere Erwartung. Die Einfachheit des Apparates endlich macht es möglich, daß er von Jedem überaus leicht selbst verfertigt werden kann, wie aus dem Folgenden sogleich zu ersehen ist.

Figur 2.



A und B sind zwei Kölbchen, welche auch durch Medicingläser ersetzt werden können, wenn dieselben hinlänglich weite Oeffnungen haben. A fasse etwa 4 bis 5 Loth Wasser, B wählt man zweckmäßig etwas kleiner, von 3 bis 4 Loth Inhalt. Die Kölbchen werden mit Korkstopfen verschlossen, deren jeder zweimal durchbohrt ist. Die Löcher nehmen die Glasröhren b, c und d in der Weise auf, wie es Figur 2 zeigt. Die Enden aller Röhren sind offen; bei dem Gebrauche wird die Röhre a an ihrem Ende b durch ein Wachskügelchen verschlossen. In A schüttet man die abgewogene Substanz und füllt alsdann das Kölbchen zu einem Drittheil mit Wasser an, B wird

*) Mechanikus Rullmann in Frankfurt a. M. verfertigt solche im Preise zu 5 bis 6 Gulden, welche Nichts zu wünschen übrig lassen. Die, deren wir uns bedienen, haben messingene Balken von etwa 1 Fuß Länge und geben bei Belastung mit mehreren Unzen 5 Milligramm noch mit großer Bestimmtheit an.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0032-0
DFG

mit gewöhnlicher engl. Schwefelsäure fast halb voll gemacht. Die Stopfen werden alsdann eingedreht, und der Apparat gewogen. Man saugt nunmehr aus der Röhre d etwas Luft aus, und verdünnt somit die Luft im ganzen Apparate. Die Folge davon ist, daß die in B befindliche Schwefelsäure in der Röhre c in die Höhe steigt, und daß ein Theil derselben in das Kölbchen A herüberfließt. Sowie sie aber in die Lösung des kohlensauren Salzes kommt, beginnt sogleich eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure. Zufolge der Einrichtung des Apparates muß dieselbe durch die Schwefelsäure in B streichen, bevor sie aus der Röhre d, der einzigen Oeffnung des Apparates, entweichen kann, bei welchem Durchstreichen ihre Feuchtigkeit begreiflichermaßen vollständiger als auf jede andere Weise aufgenommen und zurückgehalten wird. Bei dem Einfließen der Schwefelsäure erwärmt sich die Flüssigkeit in A und dehnt sich hierdurch nebst der darüber befindlichen Luft aus; beim Erkalten nehmen beide ihr ursprüngliches Volumen wieder ein, was zur Folge hat, daß eine neue Portion Schwefelsäure nach A herüberfließt, sobald die Gas-Entwickelung aufgehört hat. Diese eine Ursache des sich von selbst wiederholenden Herüberfließens der Schwefelsäure wird im Anfange der Operation noch durch eine andere, nämlich dadurch unterstützt, daß die in A befindliche Kohlensäure von dem noch nicht zersetzten kohlensauren Alkali absorbirt wird, indem sich anderthalbfach oder doppelt kohlensaures Alkali bildet. Wollte man jedoch das erneuerte Hinüberfließen der Schwefelsäure den genannten Ursachen allein überlassen, so würde ein Versuch eine ziemlich lange Zeit in Anspruch nehmen; bei weitem einfacher ist es daher, wenn man jedesmal nach beendigter Gas-Entwickelung die Luft im Apparate wie-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0033-5 DFG

derum ebenso wie im Anfange verdünnt, indem man aus der Röhre d etwas Luft aussaugt. Die Operation läßt sich auf diese Weise in wenigen Minuten beendigen. Ist das kohlensaure Salz vollständig zersetzt, was man sogleich daraus ersieht, daß beim Hinzukommen neuer Säure keine Gas-Entwickelung mehr erfolgt, so bewirkt man durch erneuertes Saugen, daß von der in B noch befindlichen Schwefelsäure eine etwas größere Menge nach A hinüberfließt. Hierdurch erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, daß alle Kohlensäure, welche sie absorbirt hatte, entweicht. Sowie nun die Gasentwickelung völlig aufgehört hat, öffnet man das Ende der Röhre a, indem man das Wachskügelchen lüpft, und saugt bei d so lange bis alle Kohlensäure, mit welcher der Apparat noch erfüllt war, durch Luft ersetzt ist, bis man also bei weiterem Aussaugen reine Luft bekommt. Den Apparat läßt man alsdann erkalten, trocknet ihn ab und wägt ihn. Der Gewichtsverlust gibt die Menge der Kohlensäure, welche in der Probe enthalten war, mit größter Genauigkeit an. Auf wie einfache Weise man aus der gefundenen Kohlensäuremenge den Gehalt von Pottasche oder Soda an kohlensauren Alkalien finden kann, werden wir in der Folge sehen.

§. 4.

Neue Methode der Alkalimetrie. Grad der Genauigkeit.

Diese eben angeführte Bestimmungsweise der Kohlensäure ist die Grundlage der sämmtlichen Prüfungsmethoden, welche wir nicht allein zur Alkalimetrie, sondern auch zur Prüfung der Säuren und des Braunsteins anführen werden. Der beschriebene und unter Fig. 2 dargestellte Apparat ist das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0034-1 DFG

Mittel zu ihrer Ausführung. In Betracht der Wichtigkeit dieses Apparates läßt es sich nicht umgehen, daß wir seine Construction oder vielmehr die einzelnen Theile desselben noch etwas näher besprechen, indem nicht vorausgesetzt werden darf, daß alle diejenigen, für welche diese Prüfungen Bedeutung haben, mit den Umständen bereits vollständig vertraut sind, welche bei Anfertigung derartiger Apparate zu berücksichtigen sind. Bevor wir aber hierzu übergehen, wollen wir die Versuche anführen, durch welche wir uns von der Genauigkeit der Resultate überzeugten, die mit unserem Apparate erhalten werden. Die Versuche stellten wir in der Art an, daß wir erstens chemisch reines kohlensaures Natron und daß wir ferner gleichsam künstliche Sodasorten von völlig bekanntem Gehalt, durch Zusammenmischen von kohlensaurem Natron mit Glaubersalz bereitet, untersuchten. Wir führen hier nur die Resultate der Analysen des ersteren an, die der letztern finden sich im §. 19. Alle Versuche machten wir absichtlich mit gewöhnlichen Apotheker-Handwagen, wie bereits oben erwähnt wurde.

1. 4,83 Gramm reinen kohlensauren Natrons gaben Kohlensäure 2,010.
2. 4,83 „ dto. gaben Kohlensäure 1,995.
3. 4,83 „ dto. „ „ 2,020.
4. 2,56 „ dto. „ „ 1,062.
5. 4,255 „ krystallisirten kohlensauren Natrons gaben Kohlensäure 0,655.
6. 4,275 „ dto. gaben Kohlensäure 0,665.

Aus diesen Ausdrücken der Analysen ergeben sich folgende Resultate in Procenttheilen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0035-7 DFG

	Es gab Kohlensäure:			Es hätte geben müssen:
1.	41,61	.	.	41,30.
2.	41,30	.	.	"
3.	41,82	.	.	"
4.	41,45	.	.	"
5.	15,39	.	.	15,35.
6.	15,55	.	.	"

Aus diesen Angaben ersieht man auf den ersten Blick, daß die gefundenen Mengen mit den berechneten eine selbst den strengsten Anforderungen genügende Uebereinstimmung zeigen, eine Uebereinstimmung wie sie nur bei den besten chemischen Analysen getroffen wird. Man ersieht ferner, wenn man die im §. 19 aufgeführten Resultate mit ins Auge faßt, daß diese Bestimmungsweise der Kohlensäure keine Fehlerquelle hat, welche ihre Menge constant zu groß oder zu gering finden ließe; die gefundenen Zahlen sind bald etwas höher, bald etwas niederer als die berechneten, woraus hervorgeht, daß die Differenzen lediglich Folge von nie zu vermeidenden kleinen Beobachtungsfehlern bei der Gewichtsbestimmung der verwendeten Substanz und des Apparates sind, welche mehr oder weniger mit dem Feuchtigkeitszustande der Luft und der nicht völlig gleichen Temperatur des Apparates vor und nach dem Austreiben der Kohlensäure zusammenhängen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0036-2
DFG

§. 5.

Neue Methode der Alkalimetrie. Mögliche Fehlerquellen derselben.

Dem Apparate und der Bestimmungsweise der Kohlensäure an und für sich lassen sich demnach keine Vorwürfe machen, anders aber wird es sich vielleicht verhalten, wenn man ihn zur Prüfung der Pottasche und Soda anwenden will, zur Prüfung von Substanzen also, welche außer kohlensauren Salzen noch andere Salze enthalten, die auf das Resultat einen Einfluß ausüben, und sonach, wie wir dies bei Betrachtung der früheren Methode gesehen haben, eine Ursache von Fehlern abgeben können. — Zu den Bestandtheilen der Pottasche und Soda, welche in dieser Beziehung in Betracht kommen, gehören alle Salze, welche flüchtige Säuren enthalten, alle andern können unmöglich einen störenden Einfluß ausüben. Von den ersteren können wiederum nur die in Wasser löslichen in Erwägung kommen, denn die unlöslichen, z. B. der kohlensaure Kalk, können ja, falls sie zugegen sein sollten, durch bloßes Behandeln der Probe mit Wasser von dem kohlensauren Alkali getrennt werden. Es bleibt demnach der Einfluß zu besprechen, den Chlormetalle, Schwefelmetalle, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze ausüben, vergleiche §§. 11 und 12.

Sehen wir erst, welche Fehler daraus hervorgehen würden, wenn man reiner Soda oder reinem kohlensaurem Kali die angegebenen Verbindungen beimischte, ohne an der Ein-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0037-8 DFG

richtung des Apparates, ohne an dem eben beschriebenen Verfahren etwas zu ändern. Chlormetalle würden keinen Fehler veranlassen; bei dem Zustande der Verdünnung, in welchem sich die Lösung der Probe befindet, entweicht von der frei gewordenen Salzsäure keine Spur. — Schwefelmetalle würden einen Irrthum zur Folge haben. Das Schwefelwasserstoffgas, wenn es auch theilweise von der Schwefelsäure zerlegt würde, entwiche doch zum größeren Theil, sein Gewicht würde sich zu dem der Kohlensäure addiren und dieses somit vergrößern. Schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze, welche zusammengefaßt werden können, sofern die unterschweflige Säure nach dem Freiwerden in Schwefel und schweflige Säure zerfällt, gäben ebenfalls zu Fehlern Veranlassung; das mit der Kohlensäure entweichende schwefligsaure Gas würde ja die Menge der ersteren ebenfalls erhöhen.

Schwefelwasserstoffgas und schweflige Säure würden also Fehler verursachen. Könnte das Entweichen derselben nicht verhindert werden, so wäre die neue Methode der Alkalimetrie nicht unter allen Umständen anwendbar. Nichts ist aber einfacher als diesem Uebelstande zu begegnen; man darf nur eine Messerspitze voll gelben chromsauren Kalis zu der Probe werfen, und Allem ist abgeholfen. Sowohl die schweflige Säure als der Schwefelwasserstoff werden dadurch im Momente des Freiwerdens zersetzt, die entstehenden Produkte oder Edukte, schwefelsaures Chromoxyd, Wasser und Schwefel, bleiben sämmtlich zurück.

Die Fehlerquellen, welche von andern in der Pottasche und Soda vorhandenen Salzen herrühren, lassen sich also überaus leicht beseitigen; es muß aber noch ein anderer Um-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0038-4 DFG

stand erwogen werden, ehe unsere Methode fehlerfrei dasteht. Es ist nämlich in Frage zu stellen, ob sich aus der gefundenen Menge der Kohlensäure auch wirklich immer genau der Handelswerth der Pottasche und Soda in dem oben festgestellten Sinne ergibt. Diese Frage wird durch die Beantwortung einer andern, der folgenden, entschieden. Steht in dem löslichen Theile der Pottasche und Soda die Menge der Kohlensäure zu der Menge des Alkalis, welches beim Behandeln der wässerigen Lösungen mit Kalk kaustisch wird, (welches also ihren Handelswerth im engeren Sinne bedingt,) in einem bestimmten und constanten oder in einem unbestimmten und wechselnden Verhältniß?

Ist Letzteres das Richtige, so ist die neue Methode dem Principe nach falsch, ist hingegen das Verhältniß ein bestimmtes und unveränderliches oder kann dieses Verhältniß, falls es noch nicht besteht, auf einfache Art hergestellt werden, so sind alle und jede Einwürfe widerlegt, welche unserer Bestimmungsweise gemacht werden können.

Nach der allgemein angenommenen Ansicht ist das fragliche Verhältniß ein bestimmtes. Wer ist damit nicht einverstanden, daß Pottasche und Soda neutrales kohlensaures Kali enthalten! In der neueren Zeit jedoch sind Abweichungen von diesem bestimmten Verhältnisse und zwar nach zwei entgegengesetzten Seiten hin angegeben worden. Nach den einen Angaben soll in der Pottasche und Soda die Kohlensäure zuweilen in geringerem Verhältnisse zum Alkali stehen, als im neutralen kohlensauren Kali oder Natron, nach anderen in höherem. Nach den ersten findet sich in manchen Pottasche- und Sodasorten kaustisches Alkali neben neutralem kohlensaurem, nach den letzteren zweifach, anderthalbfach und nach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0039-3 DFG

einer sogar neunachtel kohlensaures Alkali. — Unsere Aufgabe ist es die Richtigkeit dieser Angaben an und für sich zu prüfen; die Umstände, von denen die besprochenen Abweichungen abhängen, zu beleuchten; die Zeichen, welche solche anomale Pottasche- und Sodasorten erkennen lassen, zu ermitteln, so wie auseinanderzusetzen, ob diese Anomalieen auf die Richtigkeit unserer alkalimetrischen Prüfungsweise einen nachtheiligen Einfluß von Belang haben und auf welche Art derselbe aufgehoben werden kann. Zuvor aber machen wir noch darauf aufmerksam, daß unserer Methode eine Fehlerquelle jedenfalls bleibt, nemlich die, daß kohlensaures Natron, falls es in der Pottasche vorhanden ist, als kohlensaures Kali in Rechnung kommt und vice versa. Handelt es sich jedoch bloß um bestimmte Aequivalente Alkali, die man, gleichsam nur als Träger einer Kraft, als Mittel zur Erzeugung einer bestimmten chemischen Wirkung, benützen will, so bekommt man vollkommen das richtige Resultat, denn um so viel kleiner die Aequivalentzahl des Natrons ist, als die des Kalis, um so viel mehr Kali wird ja statt des Natrons in Rechnung gebracht. Oder mit andern Worten ausgedrückt kann man sagen, die Kohlensäure ist proportional der Kraft und Wirkung, sowohl der Pottasche, als der Soda oder eines Gemenges von beiden. Überträgt man die aus einer bestimmten Menge entwickelte nach Aequivalenten auf irgend eine beliebige andere Säure, so wird eine gleiche Menge des kohlensauren Alkalis von der gefundenen Säurequantität genau neutralisirt. — Kommt aber das kohlensaure Kali als solches, als Kali-Salz, in Betracht, so gibt die Kohlensäure natürlicher Weise über das Mengenverhältniß desselben keinen Aufschluß.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0040-4 DFG

Dieser Uebelstand ist jedoch nicht unserer Methode eigenthümlich, sondern er kommt allen bekannten alkalimetrischen Methoden in völlig gleichem Maaße zu.

§. 6.

Kaustisches, anderthalbfach-, zweifach- und neunachtel-kohlensaures Alkali in der Pottasche und Soda.

Was das kaustische Kali betrifft, so kommt dasselbe unläugbar in nordamerikanischen Pottaschen vor. Es verdankt seinen Ursprung dem Umstande, daß bei der Bereitung gebrannter Kalk zugesetzt wurde; seine Menge ist abhängig von der Menge des zugefügten Kalkes. Nach einigen Angaben soll auch bei der Calcination der rohen Pottasche Aetzkali gebildet werden, durch Einwirkung von Kohle, überhaupt organischer Materie, auf das kohlensaure Alkali. Wir wollen letzterer Ansicht nicht geradezu widersprechen, indem wir nicht läugnen, daß auf diese Weise ätzendes Kali gebildet werden könne; sie scheint aber einigermaßen unwahrscheinlich, weil sich bei der Temperatur, bei welcher die Zersetzung erst vor sich gehen kann, jedenfalls auch Schwefelkalium bilden müßte, was bei den deutschen, illyrischen ꝛc. Pottaschen bekanntlich nicht der Fall ist, und weil ferner bei der Calcination, wie sie jetzt geschieht, die Masse im Flammfeuer, also in einer an Kohlensäure reichen Atmosphäre erhitzt wird, in welcher sich gebildetes Aetzkali sogleich wieder mit Kohlensäure sättigen würde. Als Thatsache können wir anführen, daß die sämmtlichen Sorten Pottasche, welche wir im Handel fanden, (illyrische, böhmische, deusche u. s. w. vergl. §. 20) keine Spur ätzendes Alkali enthielten, wovon wir uns nicht allein

nach der im §. 14 beschriebenen Methode, sondern auch noch dadurch überzeugten, daß wir geglühte Proben wogen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchteten, und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit wiederum glühten und wogen. Keine Probe nahm hierdurch an Gewicht zu. Kaustisches Kali hat man also nur in sehr seltenen Fällen, in der Regel nur bei gewissen nordamerikanischen Pottaschen zu fürchten.

Was das kaustische Natron betrifft, so findet sich dasselbe ziemlich häufig in den im Handel vorkommenden Sodasorten. Es verdankt meistens seinen Ursprung der Umsetzung des kohlensauren Natrons mit dem bei der Calcination kaustisch gewordenen kohlensauren Kalk und findet sich allezeit in der Soda, wenn dieselbe nicht durch Krystallisation von dem Schwefelcalcium getrennt worden ist, oder wenn die Lauge nicht so lange der Luft ausgesetzt war, daß sie sich wiederum vollständig mit Kohlensäure sättigen konnte, vergl. §. 21.

Die Methode, nach der man zu verfahren hat, um das in der Soda oder Pottasche befindliche kaustische Alkali auf einfache Weise zu erkennen und seinem Einflusse auf das Resultat vorzubeugen, wird unten im §. 14 näher beschrieben werden.

Doppelt, richtiger anderthalbkohlensaures Kali oder Natron bilden sich in der Pottasche und Soda durch Aufnahme von Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft, wenn dieselben längere Zeit mit der Luft in Berührung sind. Ihre Menge ist nach unseren Versuchen in der Regel höchst gering, in den meisten Fällen kaum entdeckbar. Um es nachzuweisen, versetzt man die Lösung der zu prüfenden Pottasche oder Soda mit Chlorcalcium-Lösung im Ueberschuß, filtrirt und setzt zum Filtrat Ammoniak. Eine sogleich entste-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0042-5 DFG

hende Trübung gibt es zu erkennen. Gleichgültig übrigens, ob es vorhanden ist oder nicht, es geht beim gelinden Glühen in neutrales kohlensaures Salz über und ist somit, da nach unserer Methode ein Erhitzen der Probe nie umgangen werden kann, (siehe §§. 13 u. 16) auf das Resultat ohne Einfluß.

Diese Angabe aller Chemiker, daß nämlich anderthalb oder doppelt kohlensaures Kali beim Glühen in neutrales Salz übergehe, ist kürzlich von Hermann (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXII. S. 442) in Abrede gestellt worden. Derselbe gibt an, daß der Rückstand nicht neutrales, sondern neunachtel kohlensaures Alkali sey, und stützt seine Angabe auf zwei Analysen, eine vom Rückstand des doppelt kohlensauren Kalis, die andere von dem des doppelt kohlensauren Natrons. Derselbe gibt ferner an, daß auch in der Pottasche kein neutrales, sondern ebenfalls neunachtel kohlensaures Kali enthalten sei. Diese Angaben klingen so unwahrscheinlich, daß wir zu unserer eigenen Ueberzeugung kaum der Versuche bedurft hätten, um von ihrer Unrichtigkeit überzeugt zu sein. Da aber Zahlenresultate nur wiederum durch Zahlen widerlegt werden können, und da es von größter Wichtigkeit ist, daß sich unrichtige Angaben der Art nicht in die Wissenschaft einschleichen, so sahen wir uns genöthigt, die Hermann'schen Untersuchungen zu wiederholen. Die folgenden Resultate unserer Analysen mögen über ihre Richtigkeit entscheiden.

a) Untersuchung des Rückstandes, der beim Glühen von chemisch reinem doppelt kohlensaurem Kali blieb.

1. 2,8135 Gramm gaben mit unserem Apparate 0,885 Kohlensäure.
2. 3,4488 Gramm gaben 1,0985 Kohlensäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0043-1 DFG

Dieß entspricht in 100 Theilen

	I.	II.	berechnet als neutrales Salz
Kohlensäure	31,45	31,85	31,80
Kali . .	68,55	68,15	68,20
	100,00	100,00	100,00

Neunachtelkohlensaures Kali würde verlangen

Kohlensäure	34,37
Kali . .	65,63
	100,00

b) Untersuchung des Rückstandes, der beim Glühen von chemisch reinem doppelt kohlensaurem Natron blieb.

1. 2,498 Gramm gaben 1,0247 Kohlensäure.
2. 2,7881 „ „ 1,1565 „

Dieß entspricht in 100 Theilen

	I.	II.	berechnet als neutrales Salz:
Kohlensäure	41,02	41,48	41,29
Natron .	58,98	58,52	58,71
	100,00	100,00	100,00

Neunachtel kohlensaures Natron würde verlangen

Kohlensäure	44,18
Kali . .	55,82
	100,00

Diese Zahlen beseitigen jeden Zweifel über die chemische Constitution der bleibenden Rückstände, sie zeigen evident, daß eben so wenig ein neunachtel kohlensaures Alkali, als

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0044-7 DFG

überhaupt eine Verbindung, welche mehr Kohlensäure enthält als den neutralen Salzen entspricht, bei höherer Temperatur bestehen kann, und geben somit den Schlußstein zu dem von uns zu führenden Beweise in vollgültiger Weise ab.

§. 7.

Neue Methode der Alkalimetrie. Anfertigung des Apparates und Ausführung der Operation im Besonderen.

Nach dem Bisherigen kann der neuen Prüfungsweise der Pottasche und Soda weder in Betracht ihrer Genauigkeit noch hinsichtlich bestimmter Fehlerquellen ein begründeter Vorwurf gemacht werden. Damit aber die Richtigkeit der zu erlangenden Resultate der Richtigkeit des Princips möglichst entspreche, muß auf den Apparat und die Operation eine gewisse Sorgfalt verwendet werden.

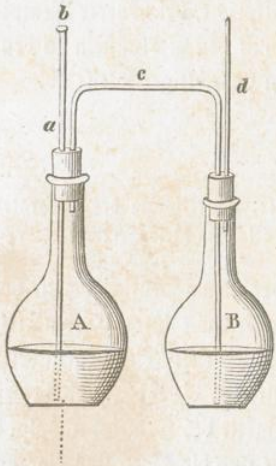
Bei der Verfertigung des Apparates ist dreierlei zu beobachten.

1. Er muß luftdicht schließen.
2. Er muß so construirt sein, daß die Soda- oder Pottaschelösung nicht in die Schwefelsäure übersteigen kann.
3. Er darf nicht zu zerbrechlich sein.

Um diese Bedingungen nach Möglichkeit zu erfüllen, muß man Folgendes in's Auge fassen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0045-2 DFG

Figur 3.



Bei der Auswahl der Kölbchen sehe man darauf, daß die Oeffnungen vollkommen rund und nicht zu weit sind, andernfalls würde es schwierig sein, sie luftdicht zu verkorken. Die Stopfen seien weich und von glattem Korke, harte und löcherige sind völlig unbrauchbar. Man wähle keine zu kurzen und sehe darauf, daß sie ziemlich weit (fast zur Hälfte) in den Hals eingedreht werden können. Das Durchbohren geschieht mit einer kleinen runden Feile. Auf diese Operation muß Fleiß und Sorgfalt verwendet werden, damit die Löcher glatt und rund ausfallen. Ihre Weite sei der Art, daß sich die Glasröhren, welche man zweckmäßig mit etwas Talg bestreicht, nur mit einer gewissen Mühe hindurch drehen lassen. Letztere nimmt man ziemlich dünn, etwa von der Dicke eines starken Rabenkiels. Das Biegen der Röhre c geschieht in der Flamme einer Weingeistlampe oder in einem kleinen Kohlenfeuer; man sehe darauf, daß die Winkel nicht scharf sondern abgerundet werden. Die beiden Biegungen mache man in einem solchen Abstande von einander, daß die Kölbchen nicht zu weit, höchstens einen Zoll auseinander kommen. Das Einhalten der beiden letzten Vorschriften bedingt die geringere Zerbrechlichkeit des Apparates. Die scharfen Enden sämmtlicher Glasröhren läßt man im Feuer etwas ablaufen. Fürchtet man die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0046-8
DFG

Glasröhren möchten nicht luftdicht in den Korkstopfen schliessen, so überzieht man den oberen Theil der Letzteren mit Siegellack.

In das Kölbchen B kommt nunmehr, wie schon oben erwähnt, die Schwefelsäure, in A die gewogene Probe, Wasser und nach Bedarf (siehe unten §. 14 u. 16) etwas zerriebenes gelbes chromsaures Kali *).

Bei dem Verschließen der Kölbchen ist zu beachten, daß dieß am leichtesten und sichersten geschieht, wenn man zuerst den Stopfen auf B fest eindreht, alsdann den Kork, der auf A kommen soll, mit der einen Hand faßt und das Kölbchen mit der andern Hand dagegen dreht. Wollte man statt des Kölbchens den Stopfen drehn, so würde der Apparat leichter zerbrechen. So zugerüstet wird er nunmehr mit einem trockenen Tuche abgewischt und alsdann gewogen.

Die Wage, deren man bedarf, braucht bloß empfindlich zu sein und zwar muß sie wenigstens 1 Centigramm noch deutlich anzeigen. Die Fehler, welche Folge von Ungleicharmigkeit der Wage sind, können vollständig vermieden werden, wenn man immer auf einem Arme durch Substitution wägt, wie dies unten §. 13 ausführlich beschrieben werden wird. Diese Methode zu wägen, hat außer dem angegebenen Vortheile noch den, daß sie nur eine sehr kleine Menge von Ge-

*) Ist man mit gelbem chromsaurem Kali nicht versehen, so löst man in dem Wasser, welches man auf die Probe zu gießen beabsichtigt, etwas rothes chromsaures Kali (welches in jeder Materialhandlung zu haben ist) auf und setzt der Lösung Salmiakgeist zu bis die rothe Farbe der Flüssigkeit hellgelb geworden ist und der Geruch des Ammoniaks merklich vorwaltet. Kommt man häufig in den Fall alkalimetrische Proben anstellen zu müssen, so hält man zweckmäßig eine solche Lösung vorräthig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0047-4 DFG

wichten erfordert. Fast zu allen Prüfungen, welche wir in diesem Werkchen abhandeln, sind Gewichte von 10 Gramm bis herab auf 5 Milligramm völlig ausreichend. Man sehe darauf, daß sie vollkommen richtig, wenigstens unter einander übereinstimmend sind.

Um nun die Zersetzung des kohlensauren Alkalis einzuleiten, soll man nach unserer obigen Angabe aus der Röhre d Luft aussaugen. Man kann den Uebergang der Schwefelsäure aus dem Kölbchen B nach A wie leicht einzusehen, auch noch auf andere Art bewirken z. B. dadurch, daß man in die Röhre d hineinbläst oder durch Erwärmung und nachherige Abkühlung des Kolbens A. Diese Methoden stehen jedoch der ersteren an Einfachheit und Sicherheit nach.

In der ersten Zeit des Zusammentreffens der Schwefelsäure mit der Lösung des kohlensauren Alkalis entweicht nur ein Theil der aus ihrer Verbindung ausgetriebenen Kohlensäure, ein anderer bleibt mit dem noch unzersetzten kohlensauren Alkali zu anderthalb oder doppeltkohlensaurem Salz verbunden *). Dieser Umstand ist die Ursache, warum nach einer gewissen Zeit die Entwickelung der Kohlensäure beim Eintropfen neuer Schwefelsäure viel stärker wird als zuvor. Ist das Kölbchen zu klein, enthält es zu viel Flüssigkeit, schüttelt man es stark um, oder geht das Ende der Röhre c zu weit in A hinein, so kann beim Beginn einer solchen heftigeren Entwicklung ein Theil der wässrigen Flüssigkeit in die Schwe-

*) Die ersten Tropfen der mit dem kohlensauren Alkali zusammenkommenden concentrirten Schwefelsäure bringen eine heftige stoßweise Gasentwicklung hervor; man darf sich hierdurch nicht abhalten lassen, den Versuch zu beendigen, da dieß auf das Resultat ohne den geringsten Einfluß ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0048-9 DFG

felsäure übergehen, wodurch diese sich sehr stark erhitzen würde. Wenn gleich dies nun an und für sich das Gelingen des Versuchs noch keineswegs zu Nichte macht, so kann es doch die Genauigkeit beeinträchtigen, indem aus der heißen und verdünnteren Schwefelsäure von der durchströmenden Kohlensäure nicht allein Salzsäure, falls solche zugegen, sondern auch etwas Wasser hinweggeführt wird.

Zum Behufe des Durchsaugens bedient man sich zweckmäßig eines durchbohrten Korkstopfens oder auch einer Saugröhre Fig. 4. Sollte man den Geschmack der Kohlensäure belästigend finden, so braucht man die Saugröhre nur mit Kalkhydrat anzufüllen.

Fig. 4.

Man bringt zu dem Ende in ein 8 oder 10 Zoll langes Stück einer etwa 8 Linien weiten Glasröhre unten hin einen lockeren Pfropf von Baumwolle und gibt darauf eine dünne lockere Schicht Kalkhydrat, welches so feucht ist, daß es sich klumpt, alsdann wieder ein wenig Baumwolle, eine neue Schicht Kalkhydrat u. s. f. An das Ende kommt wiederum ein Pfropf von Baumwolle. Beide Mündungen verschließt man mit durchbohrten Korkstopfen. In den einen dreht man ein kurzes Stückchen einer dünnen Glasröhre ein, das Bohrloch des andern, welches so weit sein muß, daß die Röhre d des Apparates gerade hinein paßt, bleibt offen.

Es ist nothwendig nach vollendeter Operation, wenn sich durch das Hinübersaugen einer größeren Quantität Schwefelsäure die Flüssigkeit in A erhitzt hat und die Entwickelung der Kohlensäure beendigt ist, den Wachsstopfen auf der Röhre a alsbald zu lüpfen und das Durchsaugen der noch im Appa-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0049-8 DFG

rate befindlichen Kohlensäure vorzunehmen; andernfalls könnte es sich ereignen, daß beim Erkalten von A alle Schwefelsäure aus B herüberstiege, so daß alsdann die Luft beim Durchsaugen nicht mehr mit derselben in Berührung käme, wodurch Verlust an Wasser unvermeidlich sein würde. — Das letzte Durchsaugen setze man nicht zu kurze Zeit fort. Der Fehler, welcher dadurch hervorgerufen wird, daß man Kohlensäure im Apparat läßt, ist weit größer als der, welcher durch das Einsaugen von Wasserdunst aus der Atmosphäre in die Schwefelsäure entsteht. Der Letztere ist auf das Resultat ohne Einfluß, wenn man mit so großen Quantitäten operirt, wie sie unser Apparat gestattet und wie wir sie unten (§. 13 u. §. 16) bezeichnen werden. Unterließe man das Durchsaugen ganz, so würde man nach unsern Versuchen im Durchschnitte etwa ½ Procent Kohlensäure zu wenig bekommen.

Ehe der Apparat wiederum gewogen werden darf, muß er vollständig erkaltet sein, was durch Eintauchen des Bauches vom Kölbchen A in kaltes Wasser beschleunigt werden kann. Daß alsdann der Apparat ganz besonders sorgfältig abgetrocknet werden müsse, bedarf kaum der Erwähnung. Brächte man den Apparat noch warm auf die Wage, so würde man etwa ½ Procent Kohlensäure zu viel erhalten. — Ist die Operation beendigt und will man mit demselben Apparate eine zweite beginnen, so füllt man in B Schwefelsäure nach, spült A sauber aus, befreit die Röhren c und a an den Theilen, mit welchen sie in A reichen, durch wiederholtes Eintauchen in Wasser und Austrocknen mit einem zusammengedrehten Streifen Fließpapier von aller anhängenden Säure und verfährt alsdann wie oben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0050-0
DFG

B. Darstellung der Resultate.

§. 8.

Bisherige Art und deren Unzulänglichkeit.

Die Pottasche und Soda sind, wie erwähnt, als Gemenge von kohlensaurem Alkali mit fremden Salzen zu betrachten; sie enthalten außerdem in dem Zustande, in welchem sie im Handel vorkommen, in der Regel Wasser. — Das Verhältniß des kohlensauren Alkalis zu den fremden Salzen verändert sich bei den fertigen Produkten nicht mehr, das Verhältniß des Wassers zu den Salzen hingegen ist stetem Wechsel unterworfen, es ist abhängig von dem Feuchtigkeitszustande der Luft, von der mehr oder weniger guten Verpackung u. s. w. Der Käufer will in der Soda und Pottasche weder die fremden Salze noch das Wasser, er will lediglich das kohlensaure Alkali bezahlen. Unwillkührlich drängt sich uns die Frage auf, ob es genüge, die Menge des kohlensauren Alkalis in der Pottasche und Soda zu bestimmen, wie dieses bisher allein geschah, oder ob man noch einen andern ihrer Bestandtheile kennen müsse, um ihren Werth beurtheilen, um die Prüfung eines Andern wiederholen, um seine Angabe bestätigen oder für falsch erklären zu können. —

Abgesehen davon, daß die Anwesenheit oder Abwesenheit der fremden Salze die Pottasche oder Soda zu manchen Zwecken mehr oder weniger geeignet macht, ist es noch ein anderer Grund, der die bloße Bestimmung des kohlensauren Alkalis als völlig unzulänglich erscheinen läßt.

Gesetzt ein Fabrikant prüft seine Pottasche wie sie aus dem Ofen kommt und findet, daß sie 60 Procent kohlensaures

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0051-5 DFG

Kali enthält. Er stempelt seine Fässer als 60 procentige Pottasche und bringt sie in den Handel. Ein Faß wird bei trockener Witterung transportirt, ein anderes kommt in ein feuchtes Gewölbe zu stehen, die Dauben eines dritten sind porös oder schließen nicht recht. Was wird die Folge davon sein. Der Käufer des ersten findet bei vorgenommener Prüfung, daß die Pottasche nur 58 Procent, der des zweiten, daß sie nur 54 Procent, der des dritten, daß sie nur 48 Procent enthält; die Prüfungsresultate keines einzigen stimmen mit denen des Fabrikanten überein, alle variiren unter einander. Mißtrauen gegen die Methode der Prüfung, gegen die Angabe des Fabrikanten muß unmittelbar daraus hervorgehen. Diese Uebelstände werden, wie auf den ersten Blick zu ersehen ist, dadurch hervorgerufen, daß bei der Prüfung und Darstellung der Resultate der Wassergehalt unberücksichtigt blieb, was zwar geschehen könnte, wenn er ein constanter wäre, was aber unter keiner Bedingung stattfinden darf, da er ein veränderlicher, ein von äußern Umständen abhängiger ist.

§. 9.

Neue Methode der Darstellung mit Berücksichtigung des Wassergehaltes.

Außer dem Gehalt an kohlensaurem Alkali muß demnach auch der Gehalt an Wasser bekannt sein, den eine Pottasche oder Soda hat, wenn man ihren Werth richtig bestimmen will. — Auf wie einfache Weise die Bestimmung des Wassergehaltes durch bloßes Erhitzen einer Probe geschehen kann, werden wir im §. 13 sehen, jetzt muß vorerst besprochen werden, in welcher Art nunmehr die Zusammensetzung einer Pottasche oder Soda mit Berücksichtigung des Wassergehaltes

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0052-1 DFG

am zweckmäßigsten darzustellen ist, um ihren Handelswerth zu bezeichnen.

Die einfachste Weise scheint auf den ersten Blick die gewöhnliche, die Aufzählung der Bestandtheile nach Procenten zu sein, also z. B.

60 kohlensaures Kali
30 fremde Salze
10 Wasser

100 Pottasche.

Nehmen wir aber an, daß ein Fabrikant seine Pottasche in der Weise bezeichnet hätte, so wäre das Resultat eines Käufers, der sie prüfte, nachdem sie so viel Wasser angezogen hätte, daß 100 Theile 105 Theile wögen:

57, 1 kohlensaures Kali
28, 6 fremde Salze
14, 3 Wasser

100, 0 Pottasche.

Diese Resultate böten keine Vergleichung dar, es würde eine Rechnung erfordert, um aus dem zweiten die Richtigkeit des ersten, hinsichtlich der Bestimmung des kohlensauren Alkalis im Verhältniß zu den fremden Salzen, zu ersehen. Die Bezeichnungsweise würde auch, abgesehen davon, für den Handel zu weitläufig und umständlich sein.

Zweckmäßiger dürfte die folgende erscheinen, nach der sich die Angabe des Procentgehaltes der Pottasche oder Soda immer auf den wasserfreien Zustand bezieht und durch den unveränderlichen Zähler eines Bruches ausgedrückt wird, während man den wechselnden Wassergehalt durch einen veränderlichen Nenner bezeichnet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0053-7 DFG

Diese Methode der Darstellung bietet den Vortheil, die Resultate verschiedener Bestimmungen einer und derselben Sorte Pottasche oder Soda in einfachster Weise vergleichen zu können; sie zeigt alsbald, ob die Differenz zweier Angaben sich auf das Verhältniß des kohlensauren Alkalis zu den fremden Salzen oder auf den Wassergehalt bezieht; sie gewährt die Annehmlichkeit, daß man sogleich sieht, wie viele Pfunde der wasserhaltigen Waare 100 Pfunden wasserfreier entsprechen und gestattet endlich in einfachster Weise eine Reduktion der neuen Darstellungsweise auf die frühere.

Gesetzt wir wollten bezeichnen, daß eine Pottasche im wasserfreien Zustande 60 Procent kohlensaures Kali enthielte, so würden wir nach unserer Darstellungsweise schreiben

Pottasche von $\frac{60}{100}$.

Denkt man sich, dieselbe zöge nunmehr so viel Feuchtigkeit an, daß 100 Pfunde derselben 105 oder 107 Pfunde wögen, so hätte man alsdann im ersteren Falle

Pottasche von $\frac{60}{105}$, im andern von $\frac{60}{107}$,

indem man die Anzahl der angezogenen Wassertheile ganz einfach zu dem Nenner von $\frac{60}{100}$ addirt. Diese Brüche geben uns nun Alles an, was wir von der Pottasche irgend wissen wollen. Sie sagen uns nemlich:

1. Daß das Verhältniß des kohlensauren Alkalis zu den fremden Salzen in beiden Fällen wie 60 : 40 (100—60) ist, indem sich ja die Zahl 60 auf wasserfreie Pottasche bezieht; daß es also Pottasche von ursprünglich gleichem Gehalte ist, von welcher der eine Theil nur mehr Wasser angezogen hat als der andere, der eine nemlich 5, der andere 7 Theile;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0054-2 DFG

2. Daß im ersten Falle 105, im zweiten 107 Pfund nur ebensoviel werth sind, als 100 Theile von $\frac{60}{100}$ (von 60 Procent im wasserfreien Zustande), indem ja nunmehr in 105 und 107 nicht mehr kohlensaures Alkali ist, als ursprünglich in 100 Theilen.

Es lassen uns die Brüche

3. durch einfache Division des Nenners in den mit 100 multiplicirten Zähler finden, welchem Gehalte nach früherer Bezeichnungsweise die Pottasche entspricht; nach dem Ansatze

$$105 : 60 = 100 : x \text{ oder } 107 : 60 = 100 : x$$
$$x = 57,1 \text{ Proc.} \qquad x = 56 \text{ Proc.}$$

Es wird also nach dieser Ansicht von dem Fabrikanten der Preis für die Soda oder Pottasche im wasserfreien Zustande festgesetzt und der Gehalt der Waare durch einen Bruch in der Art bezeichnet werden, daß der Zähler den Procentgehalt an kohlensaurem Alkali angibt, während der Nenner 100 die Abwesenheit des Wassers bezeichnet. Pottasche von $\frac{60}{100}$ kostet also z. B. 10 Thlr. Der mit der Aufnahme von Feuchtigkeit sich vergrößernde Nenner gibt alsdann dem Käufer an, wieviel von der wasserhaltigen Waare ihm für gleichen Preis geliefert werden muß. Wird die Pottasche von $\frac{60}{100}$ zu solcher von $\frac{60}{105}$ oder $\frac{60}{110}$, so dürfen alsdann 105 und 110 Pfund derselben ebenfalls nur 10 Thlr. kosten.

Es liegt auf der Hand, daß diese Bezeichnungsweise bei gleicher Einfachheit eine weit größere Sicherheit als die frühere gewährt. Jeder Zweifel wird dadurch ausgeschlossen, jedem Mißverständnisse vorgebeugt. — Es geht ferner daraus

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0055-8 DFG

hervor, daß der Käufer, im Falle er sich auf die Gewissenhaftigkeit und auf die Prüfungsresultate des Fabrikanten verlassen kann, nur eine Wasserbestimmung zu machen braucht, um den wirklichen Werth der zu kaufenden Waare beurtheilen zu können. Er braucht, mit andern Worten ausgedrückt, in diesem Falle nur den Nenner des Bruchs zu prüfen, weil dieser dem Wechsel unterworfen ist, den unveränderlichen Zähler nimmt er als richtig an. — Sollte Jemand die Menge des Wassers, welches man in den verschiedenen Soda- und Pottaschesorten trifft, für zu unerheblich halten, um der Berücksichtigung werth zu sein, so mag ihm die Versicherung genügen, daß man sehr oft 10 Proc. und mehr findet, wie aus unsern §§. 20 u. 21 angeführten Versuchen genauer zu ersehen ist.

Ehe wir nun zu der speciellen Anleitung zur praktischen Ausführung der Soda- und Pottascheprüfungen übergehen, können wir nicht umhin, noch auf den Umstand aufmerksam zu machen, daß die Bestimmung des Wassergehaltes nicht bloß ein Erforderniß unserer neuen Methode der Alkalimetrie ist, sondern daß sie, falls man überhaupt von den daraus entspringenden Vortheilen Nutzen ziehen will, eben so gut vorgenommen werden muß, wenn man nach den früheren Bestimmungsweisen verfährt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0056-4

II.

Specielle Anleitung zur praktischen Ausführung der Pottasche- und Soda-Prüfung.

§. 10.

Um den Handelswerth der Pottasche und Soda genau beurtheilen zu können, muß man nach dem Bisherigen den Wassergehalt der Waare und die Menge des kohlensauren Alkalis in der wasserfreien Pottasche oder Soda kennen. Die Verfahrungsweisen, mittelst welcher man zu dieser Kenntniß gelangt, haben wir ihrem Principe nach im ersten Abschnitte betrachtet, es bleibt noch übrig, dieselben in Form eines praktischen Ganges aufzustellen, nach welchem bei der Ausführung geradezu gearbeitet werden kann.

Dieser Gang bleibt sich nicht unter allen Umständen gleich, er ist abhängig von der Abwesenheit oder Gegenwart gewisser chemischer Verbindungen, welche als Verunreinigungen der Pottasche und Soda zu betrachten sind. Ehe wir zur Angabe des Untersuchungsganges übergehen können, ist es daher nothwendig eine gedrängte Uebersicht der sämmtlichen in der Pottasche und Soda vorkommenden Bestandtheile vorauszuschicken.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0057-9

A. Chemische Verhältnisse der Pottasche und Soda.

§. 11.

1. Chemische Verhältnisse der Pottasche.

Man unterscheidet im Handel je nach den Orten, an denen sie bereitet und je nach den Materialien aus welchen sie dargestellt werden, vielerlei Sorten Pottasche. Als die bekanntesten können die Illyrische, die Russische, die Schwedische, die Amerikanische, Danziger, Sächsische, die Waid- oder Tresterasche u. s. w. genannt werden.

Wenn man die Analysen der sämmtlichen Sorten vergleicht, so findet man, daß gewisse Bestandtheile in allen Sorten, andere nur in manchen vorkommen. Welche Bestandtheile zu der einen und welche zu der andern Art gehören, läßt sich aus folgender Zusammenstellung ersehen.

Bestandtheile der Pottasche.

I. In Wasser lösliche Bestandtheile:

a) Nie fehlende:

Neutrales kohlensaures Kali
Schwefelsaures Kali
Chlorkalium
Kieselsaures Kali

b) Zuweilen vorkommende:

Kohlensaures Natron
Phosphorsaures Kali
Schwefelkalium
Mangansaures Kali
Anderthalbkohlensaures Kali
Aetzendes Kali
Organische Materie.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0058-5
DFG

II. In Wasser unlösliche Bestandtheile:

a) Nie fehlende:

Kieselsäure

b) Zuweilen vorkommende:

Kieselsaurer Kalk
Phosphorsaurer Kalk
Kohlensaurer Kalk
Phosphorsaure Bittererde
Kohlensaure Bittererde
Eisenoxyd
Manganoxydul
Thonerde
Sand
Kohle.

Von diesen Bestandtheilen sind einige im Safte der Pflanzen, deren Asche als Material zur Pottaschenbereitung diente, schon fertig gebildet vorhanden gewesen, andere gelangen erst bei der Einäscherung oder beim Calciniren der Pottasche in den Zustand, in welchem wir sie in der letzteren finden. Ihre Mengenverhältnisse wechseln nach der Gattung, dem Alter und Standorte der Pflanzen, sie sind abhängig von der Methode, welche bei der Darstellung der Pottasche befolgt wurde. So findet man z. B. in guten Pottaschen 90 Proc. und mehr, in schlechten 12 Proc. und weniger kohlensaures Kali. Von den übrigen nie fehlenden Bestandtheilen pflegt das schwefelsaure Kali in der größten, das Chlorkalium in geringerer, das kieselsaure Kali in der geringsten Menge vorhanden zu sein. — Die kohlensauren Alkalien verdanken ihren Ursprung der Zersetzung von Kalisalzen mit organischen Säuren, die andern Verbindungen waren meist fertig gebil-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0059-4

det in den Pflanzen enthalten. Was das kieselsaure und phosphorsaure Kali betrifft, so bilden sich dieselben häufig erst durch Einwirkung des kohlensauren Kalis auf Kieselsäure oder kieselsauren Kalk und phosphorsaure Erden in der Hitze.

Schwefelkalium findet sich zuweilen in Nordamerikanischen Pottaschen, es rührt von der bei sehr hoher Temperatur stattfindenden Reduktion des schwefelsauren Kalis durch organische Substanzen her. — Die Ursachen, von welchen das Vorkommen des anderthalbkohlensauren sowie des ätzenden Kalis abhängt, sind bereits oben §. 6 auseinandergesetzt worden.

Was die unlöslichen Bestandtheile betrifft, so können die meisten im eigentlichsten Sinne Verunreinigungen genannt werden, insofern ihre Anwesenheit Folge mangelhafter Klärung der Lauge ist. In der neuern Zeit, seitdem man angefangen hat die Pottasche auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kali zu prüfen und nach diesem zu bezahlen, hat sich der Gehalt der in den Handel kommenden und für weitere Versendung bestimmten Pottaschen an unlöslichen Stoffen sehr verringert, indem diese nur den Transport vertheuern würden ohne den Werth zu erhöhen. Die meisten Sorten calcinirter Pottasche, welche wir untersuchten, lösten sich im Wasser fast vollständig auf; die wenigen zurückbleibenden Flocken waren meistentheils Kieselerde mit geringen Mengen von Eisen, Mangan, Thonerde und Kalk.

Von den sämmtlichen Bestandtheilen der Pottasche, welche darin unter allen Umständen angetroffen werden, hat keiner auf die Resultate unserer Prüfungsmethode irgend einen Einfluß, nur einige von den seltner vorkommenden sind in dieser Hinsicht in Betracht zu ziehen, und zwar das Schwefelkalium, das Aetzkali und die kohlensauren alkalischen Erden. In dem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0060-5 DFG

Abschnitte, welcher den Gang der Untersuchung abhandelt, ist angegeben, wie diesen Fehlerquellen einfach vorgebeugt wird.

§. 12.

2. Chemische Verhältnisse der Soda.

Von den im Handel vorkommenden Sodasorten sind gewiß die meisten, man kann sagen im gegenwärtigen Augenblicke fast alle, auf künstlichem Wege, nicht aus Pflanzenaschen dargestellt. Wir können deßhalb füglich hier die nähere Betrachtung der aus Strandgewächsen nach früherem Brauche gewonnenen Soda übergehen und uns sogleich zu den chemischen Verhältnissen der künstlichen Soda wenden.

Die dem kohlensauren Natron in der künstlichen rohen Soda beigemengten anderen Verbindungen oder Unreinigkeiten sind der Hauptsache nach folgende:

Schwefelsaures Natron
Chlornatrium
Schwefelnatrium
Schwefelcalcium
Kieselsaures Natron
Aetzendes Natron
Unterschwefligsaures Natron
Kalk
Kohlensaurer Kalk
Kohle.

Die gereinigte künstliche Soda, die durch Auslaugen der rohen und Abdampfen zur Trockene oder zur Krystallisation gewonnen wird, kann von obigen Salzen und Unreinigkeiten nur folgende enthalten, deren Quantität natürlicherweise wechselt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0061-1 DFG

Schwefelsaures Natron
Chlornatrium
Schwefelnatrium
Kieselsaures Natron
Aetzendes Natron
Unterschwefligsaures Natron.

Außerdem kann sie

Schwefligsaures Natron enthalten.

Das Schwefelnatrium, das kieselsaure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron erschweren, wie bereits oben (§. 2) erwähnt wurde, die Prüfung der Soda nach der früheren Methode sehr oder machen sie geradezu unmöglich. Bei Befolgung unserer Prüfungsweise kann ihr Einfluß, ebenso wie der etwa vorhandenen Aetzkalis auf die leichteste Art beseitigt werden (siehe §. 5 u. §. 16).

B. Gang der Untersuchung.

1. Gang der Untersuchung für Pottasche.

§. 13.

Gewöhnlicher Gang der Untersuchung für Pottasche.

1. Man bringt ein Schälchen von Eisenblech, welches etwa 2 Zoll Durchmesser hat, und mit einem etwas lose schließenden Deckel versehen ist (Fig. 5), oder einen Porcellantiegel sammt seinem Deckel auf die eine Schale einer Wage (vergl. §. 7), beschwert dieselbe Schale mit einem Zehngrammstück und bringt die Wage durch Schrote, zuletzt am besten durch Endchen feinen Drahts oder Stanniol-

Fig. 5.

streifchen genau in's Gleichgewicht. Man nimmt nun von der zu untersuchenden Pottasche an verschiedenen Stellen Proben heraus, zerreibt oder zerstößt dieselben möglichst schnell in einem völlig trockenen eisernen oder messingenen Mörser oder in einer Reibschale zu einem gleichförmigen Pulver, entfernt alsdann das Zehngrammstück von der Wage und bringt statt dessen so lange von der gepulverten Pottasche in das Schälchen bis das Gleichgewicht wieder völlig hergestellt ist.

Man hat auf diese Art genau 10 Gramm Pottasche in dem Schälchen.

Dasselbe wird jetzt über einer guten Weingeistlampe oder über einer Kohlenpfanne so lange stark erhitzt, bis alles Wasser ausgetrieben ist, bis also eine wenige Augenblicke darüber gehaltene Glasscheibe sich nicht mehr beschlägt, zu welcher Operation 5 Minuten in der Regel hinreichend sind. Man bedeckt nun das Schälchen mit seinem Deckel, läßt es erkalten und bringt es, so wie es kalt geworden, auf die Wage, auf welcher sich die ursprüngliche Tara noch befindet oder auf welche sie, und zwar auf dieselbe Schale, auf der sie gelegen hatte, wiederum gelegt worden ist. Die Anzahl der Decigramme, welche hinzugelegt werden müssen, um das Gleichgewicht herzustellen, gibt alsdann die Menge des Wassers, welche in 100 Theilen der geprüften Pottasche enthalten war, geradezu an. Um aus dieser Angabe den Nenner des Bruchs nach der oben (§. 9) besprochenen Bezeichnungsweise zu finden, hat man nur mit der Menge des im Schälchen gebliebenen Rückstandes (welchen man findet, indem man von 10 Gramm = 100 Decigramm die Anzahl der für das entwichene Wasser aufgelegten Decigramme abzieht) in 10,000

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0063-2 DFG

zu dividiren. Ein Beispiel diene zur Erläuterung. Gesetzt 10 Gramm Pottasche hätten durch Erhitzen verloren 9 Decigramm, so müßte mit 100 — 9, mit 91 in 10,000 dividirt werden und zwar nach dem Ansatze, 91 Theilen wasserfreier Pottasche entsprechen 100 Theile wasserhaltiger, wieviel entsprechen 100 Theilen wasserfreier.

$$\text{Also } 91 : 100 = 100 : x$$
$$x = 109{,}8$$

Diese 109, 8 sind alsdann der Nenner des Bruchs, sie sagen uns, daß 100 Theile wasserfreier Pottasche 9,8 Theile Wasser angezogen haben, daß also 109,8 Pfunde im Werthe nur 100 Pfunden derselben Pottasche im wasserfreien Zustande gleichkommen.

Um jedoch auch diese wenn gleich einfache Rechnung unnöthig zu machen, haben wir hinten eine Tabelle (Tab. I.) angehängt, aus welcher die gesuchten Nenner unmittelbar abgelesen werden können, aus der man geradezu ersehen kann, um wieviel 100 Theile wasserfreier Pottasche an Gewicht zugenommen haben durch Procenttheile Wasser von ½ bis 99 Procent.

2. Von der bei der Wasserbestimmung erhaltenen wasserfreien Pottasche wägt man, unmittelbar nachdem man das Gewicht derselben notirt hat, auf die in 1 bezeichnete Weise 6,29 Gramm in ein kleines völlig trockenes Glas-, Porcellan- oder Blechgefäß ab, bringt die Probe mittelst eines Kartenblattes in das Kölbchen A des Apparates, spült das Gefäß mit Wasser in das Kölbchen ab und verfährt genau nach §. 7. Den zugerichteten Apparat stellt man alsdann auf die eine, ein Porcellanschälchen oder ein ähnliches Gefäß (eine Obertasse) auf die andere Wagschale und bringt in letzteres Schrote

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0064-8 DFG

u. s. w. bis zum Gleichgewicht. Man nimmt nunmehr beide von der Wage, merkt sich genau auf welcher Wagschale jedes gestanden hat, stellt nach geschehener Operation beide wiederum in die nämlichen Schalen und substituirt die entwichene Kohlensäure durch Gewichte. Die Zahl der Centigramme, welche zu dem Apparat gelegt werden mußten, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, dividirt durch 2 bezeichnet unmittelbar die Procente wasserfreien kohlensauren Kalis in der zur Prüfung verwendeten Pottasche, sie gibt unmittelbar den Zähler des zur Bezeichnung des Gehaltes dienenden Bruches an.

Gesetzt also 6,29 Gramm Pottasche hätten gegeben 1,60 Gramm Gewichtsverlust des Apparates oder was dasselbe ist Kohlensäure, so enthielte die Pottasche $\frac{160}{2} = 80$ Procent kohlensaures Kali; es wäre also im wasserfreien Zustande bezeichnet Pottasche von $\frac{80}{100}$.

§. 14.

Gang der Untersuchung für Pottasche, modificirt durch die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen.

Hat man Grund auf eine Verunreinigung der Pottasche mit Schwefelkalium oder Aetzkali (nur in amerikanischen Sorten zu vermuthen) oder mit kohlensauren alkalischen Erden (nur in schlechten Pottaschen vorkommend) zu schließen, so überzeugt man sich von der Gegenwart oder Abwesenheit dieser Verbindungen auf folgende Weise.

1. Erkennung kohlensaurer alkalischer Erden und Beseitigung ihres Einflusses.

Man übergießt eine Probe der zerriebenen Pottasche in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0065-3 DFG

einem Glase mit heißem Regenwasser. Löst sich die Pottasche klar auf oder bleiben nur wenige leichte Flocken ungelöst, so kann man von der Abwesenheit kohlensaurer alkalischer Erden überzeugt sein. Bleibt hingegen ein weißes Pulver zurück, so filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, wäscht letzteren mit heißem Regenwasser aus, bis die zuletzt ablaufenden Tropfen keine alkalische Reaktion mehr zeigen, und übergießt den Rückstand mit Essig oder verdünnter Salzsäure. Entsteht ein Aufbrausen, so ist die Gegenwart von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurer Magnesia erwiesen. In solchem Falle müssen alsdann die abgewogenen 6,29 Gramm Pottasche mit heißem Regenwasser übergossen, die Lösung abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen und das Filtrat, welches nöthigenfalls erst ein wenig abgedampft wird, in das Kölbchen A gebracht werden.

2. Prüfung auf Schwefelkalium.

Man übergießt eine zweite Probe mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuß. Riecht das entweichende Gas nach Schwefelwasserstoff (nach faulen Eiern), so enthält die Pottasche ein Schwefelmetall. In diesem Falle setzt man derselben bei Vornahme der Kohlensäure-Bestimmung eine Messerspitze voll gelben chromsauren Kalis zu; vergleiche §§. 5 u. 7.

3. Prüfung auf Aetzkali.

Man übergießt 1 Theil der zu prüfenden Pottasche nebst etwa 3 Theilen oder mehr krystallisirten Chlorbaryums mit kochendem Regenwasser, rührt um bis die Pottasche zersetzt ist und prüft die Flüssigkeit, nachdem man etwas davon abfiltrirt hat, mit Georginen- oder Curcuma-Papier. Wird ersteres grün oder letzteres braun, so ist Aetzkali zugegen. Es versteht sich von selbst, daß das Chlorbaryum völlig neutral

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0066-9 DFG

und ferner, daß es im Ueberschuß vorhanden sein muß, wovon man sich im Zweifelsfalle leicht überzeugt, wenn man zu der abfiltrirten Flüssigkeit nochmals etwas Chlorbaryumlösung setzt, wodurch kein Niederschlag mehr entstehen darf. Diese Prüfungsweise verdient ihrer Einfachheit und Sicherheit wegen den übrigen zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen unstreitig vorgezogen zu werden. — Sollte Schwefelkalium, welches ebenfalls eine alkalische Reaktion veranlassen würde, vorhanden sein, so braucht man auf Aetzkali nicht weiter zu prüfen; man kann sicher sein, daß es sich alsdann jederzeit vorfindet.

Im Falle Aetzkali zugegen ist, zerreibt man die zur Kohlensäurebestimmung abgewogenen 6,29 Gramm der entwässerten Pottasche in einer kleinen Reibschale mit 3 bis 4 Theilen reinen Quarzsandes, mengt ¼ bis ⅓ von der Menge der Pottasche gepulverten kohlensauren Ammoniaks hinzu, bringt das Pulver in ein Schälchen, spült die Reibschale, im Falle etwas hängen geblieben ist, mit Sand nach, tröpfelt so viel Wasser auf die Masse, als sie einsaugen kann, läßt eine kleine Weile stehen, und erhitzt alsdann gelinde bis alles Wasser ausgetrieben ist. In diesem Falle enthält der Rückstand keine Spur kohlensauren Ammoniaks mehr. Enthält eine Pottasche neben Aetzkali Schwefelkalium, so nimmt man statt des Wassers zum Befeuchten der Masse Salmiakgeist, um das anderthalbfach kohlensaure Ammoniak in neutrales zurückzuführen; andernfalls würde Schwefelammonium entwikkelt und ein Theil des Schwefelkaliums in kohlensaures Kali übergeführt werden.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines Messers auf die leichteste Art aus dem Schälchen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0067-5 DFG

nehmen läßt, in den Kolben A, spült das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt im Uebrigen genau nach §. 7. Der Sand dient dazu das Zusammenbacken der Masse, sowie das Spritzen beim Eintrocknen zu verhüten; würde man ihn weglassen, so müßte man nicht allein beim Erhitzen der feuchten Masse sehr vorsichtig sein, sondern man hätte auch große Mühe die eingetrocknete Masse aus dem Schälchen in den Apparat zu bringen. Daß der Sand, den man zum genannten Zwecke verwenden will, keine kohlensaure Erden enthalten, daß er demnach mit Säuren übergossen, kein Aufbrausen verursachen darf, braucht nicht erwähnt zu werden.

§. 15.

Prüfung von Pflanzenaschen auf Gehalt an kohlensaurem Alkali.

Handelt es sich darum, den Gehalt von rohen Pflanzenaschen an kohlensauren Alkalien zu ermitteln, so hat man nach der im vorigen §. sub 1 angegebenen Modifikation des Ganges zu verfahren. Zu bemerken ist außerdem, daß man zur Kohlensäurebestimmung nicht 6,29 Gramm, sondern in Betracht der in den Aschen enthaltenen geringeren Menge kohlensauren Alkalis besser die doppelte Quantität, also 12,58 Gramm verwendet. Die erhaltene Lauge dampft man in einer Porcellanschale ein, bis sie das Kölbchen A nur bis zum dritten Theile füllt, gießt sie alsdann in dasselbe, spült nach und verfährt im Uebrigen wie oben. Daß die Anzahl der die entwichene Kohlensäure ersetzenden Centigramme nun nicht durch 2, sondern in Erwägung dessen, daß die doppelte Quantität Substanz genommen wurde, durch 4 dividirt werden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0068-0
DFG

muß, um den Procentgehalt der Asche an kohlensaurem Alkali (als kohlensaures Kali berechnet, vergl. pag. 26) zu finden, liegt auf der Hand.

§. 16.

2. Gang der Untersuchung für Soda.

1. Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht genau auf dieselbe Art und mit der nemlichen Gewichtsmenge (10 Gramm), wie bei der Pottasche, siehe §. 13. 1.

2. Von dem bei der Bestimmung des Wassergehaltes gewonnenen Rückstande wägt man 4,84 Gramm ab und verfährt damit ebenfalls wie bei der Pottasche angegeben worden, mit Ausnahme dessen, daß man jederzeit einige Messerspitzen gelben chromsauren Kalis zusetzt oder statt des Wassers eine Lösung von mit Salmiakgeist vermischtem rothem chromsaurem Kali (vergleiche oben §§. 5 und 7) nimmt, indem beinahe alle Sodasorten, welche nach der Leblanc'schen Methode bereitet sind, mehr oder weniger schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron, weit seltner Schwefelnatrium enthalten. — Die Anzahl der Centigramme, welche dem Gewichtsverlust des Apparates (der entwichenen Kohlensäure) gleichkommen, dividirt durch 2, gibt ebenso wie bei der Pottasche den Procentgehalt der Soda an wasserfreiem kohlensaurem Natron unmittelbar an.

Von der Anwesenheit des schwefligsauren oder unterschwefligsauren Natrons in einer Soda überzeugt man sich am schnellsten und sichersten auf die Weise, daß man etwa 2 Loth verdünnter Schwefelsäure mit einigen Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali rothgelb färbt und zu dersel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0069-9 DFG

ben alsdann von der zu prüfenden Soda hinzufügt, jedoch so, daß die Flüssigkeit immer noch sauer bleibt. Geht die rothgelbe Farbe in eine grüne über, so waren die genannten Salze vorhanden. Schwefelnatrium veranlaßt zwar dieselbe Farbenveränderung, so oft sich aber dieses findet, kann man sicher annehmen, daß auch unterschwefligsaures Natron zugegen ist. Das Schwefelnatrium findet man am leichtesten, wenn man die fragliche Soda mit einer Lösung von gewöhnlichem käuflichem (anderthalb-) kohlensaurem Ammoniak befeuchtet. Im Falle Schwefelnatrium zugegen ist, entwickelt sich sogleich Schwefelammonium, welches ebenso leicht an seinem unangenehmen Geruch als an der Eigenschaft erkannt werden kann, ein mit Bleizuckerlösung befeuchtetes Papier braun zu färben.

Enthält eine Soda Aetznatron, dessen Anwesenheit nach derselben Art, welche §. 14 zur Auffindung des Aetzkalis in der Pottasche beschrieben worden ist, gefunden wird, so behandelt man die zur Kohlensäurebestimmung abgewogenen 4,84 Gramm der entwässerten Soda in derselben Weise wie unter gleichen Umständen die Pottasche, siehe am angeführten Ort. Da jedoch die Sodasorten zuweilen ziemlich viel Aetznatron enthalten, so ist es räthlich wenigstens die Hälfte von der angewendeten Menge der Soda kohlensauren Ammoniaks zuzusetzen. Im Uebrigen bleibt sich sowohl das normale Verfahren als das durch die gleichzeitige Anwesenheit von alkalischem Schwefelmetall modificirte völlig gleich.

Sollten sich in einer Soda kohlensaure alkalische Erden finden, so müßte man ebenfalls dasselbe Verfahren befolgen, welches unter gleichen Umständen bei der Pottasche eingehalten werden muß.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0070-1
DFG

Will man rohe Soda einer Prüfung unterwerfen, so erschöpft man die abgewogene Menge (am besten 9,68 = 2 × 4,84 Gramm) mit lauwarmem Wasser, setzt der Lauge eine Mischung von Salmiakgeist und kohlensaurer Ammoniaklösung in einiger Menge zu, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand zur Entfernung allen kohlensauren Ammoniaks, löst ihn in Wasser, bringt die Solution nebst gelbem chromsaurem Kali in das Kölbchen A und verfährt wie gewöhnlich. Die Anzahl der Centigramme Kohlensäure muß, wenn man 9,68 Gramm Substanz genommen hat, um den Procentgehalt zu finden mit 4 dividirt werden.

§. 17.

Verfahren zur Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem in Pottasche oder Soda enthalten sein kann.

Die Bestimmung der Quantitäten des kaustischen Natrons oder Kalis, welche neben den kohlensauren Alkalien in der Pottasche oder Soda enthalten sein können, hat nicht sowohl für den Handel als für die Fabrikation, namentlich aber für die Wissenschaft Bedeutung. Zu ihrer Ausführung bietet unsere gewöhnliche alkalimetrische Methode das einfachste Mittel dar.

Man wägt, je nachdem man mit Pottasche oder Soda zu thun hat, 6, 29 oder 4, 84 Grm. des entwässerten Rückstandes zweimal ab, bestimmt in der einen Portion die Kohlensäure geradezu, in der andern nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak (§. 14. 3 u. §. 16). Aus der Differenz der erhaltenen Gewichte findet man das Quantum des Aetzkalis in Procenten, indem man sie mit 34, 101 multipli-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0071-6 DFG

cirt; bei Soda muß mit 29, 38 multiplicirt werden, um den Procentgehalt an Aetznatron zu finden und zwar nach folgenden Ansätzen:

a) Für Pottasche:

275 (Aeq. der Kohlensäure) : 590 (Aeq. des Kalis) = die gefundene Differenz der beiden Kohlensäure-Bestimmungen: x;

x ist also gleich dieser Differenz multiplicirt mit $\frac{590}{275}$, das ist mit 2, 145;

und ferner:

6, 29 : 100 = die in der ersten Gleichung als x gefundene Menge des in 6, 29 Grm. enthaltenen Aetzkalis : x; x (der Procentgehalt an Aetzkali) ist also gleich dem mit $\frac{100}{6,29}$ d. i. mit 15,898 multiplicirten x der ersten Gleichung.

Das gewünschte Resultat bekommt man demnach am einfachsten, wenn man die gefundene Differenz der Kohlensäure geradezu mit dem Produkt aus den beiden Quotienten

2, 145 und 15,898

also mit 34,101 (der oben angeführten Zahl) multiplicirt.

b) Für Soda:

275 : 391 = die gefundene Differenz: x;

x = der Differenz mal $\frac{391}{275}$ d. i. mal 1, 422

und ferner:

4,84 : 100 = das Aetznatron in 4,84 (das x der ersten Gleichung) : x;

x (der Procentgehalt an Aetznatron) ist also gleich dem mit $\frac{100}{4,84}$ d. i. mit 20, 662 multiplicirten x der ersten Gleichung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0072-2 DFG

Das Produkt aus den beiden Quotienten
1, 422 und 20, 662 ist demnach 29, 38 (die oben angeführte Zahl).

Gesetzt z. B.

4,84 Gramm Soda hätten geradezu gegeben Kohlensäure 1, 60

4,84 Gramm hätten ferner gegeben nach dem Behandeln mit kohlensaurem Amoniak . . . 1, 80

so wäre die Differenz 0, 20

und demnach der Gehalt an Aetznatron

$= 0, 20 \times 29, 38 = 5, 88$ Procent.

Die Soda enthielte demnach in 100

80, 00 pCt. kohlensaures Natron

und 5, 88 pCt. Aetznatron

oder was auf dasselbe herauskommt 90 pCt. kohlensaures Natron, denn 5, 88 Aetznatron entsprechen 10, 00 kohlensaurem Natron.

Die Menge des Aetzkalis und Aetznatrons kann man ferner auch auf die Weise aus den beiden Kohlensäurebestimmungen finden, daß man die Differenz der aus den gefundenen Kohlensäuremengen sich ergebenden Procenttheile kohlensauren Kalis oder kohlensauren Natrons, bei der Pottasche mit mit 0, 682, bei der Soda mit 0, 5886 multiplicirt, nach den Gleichungen:

a) Für Pottasche:

865 (Aeq. des kohlensauren Kalis): 590 (Aeq. des Kalis) wie das als Differenz gefundene kohlensaure Kali : x;

x = der Differenz des kohlensauren Kalis multiplicirt mit $\frac{590}{865}$ d. i. mit 0, 682.

b) Für Soda:

666 (Aeq. des kohlensauren Natrons) : 391 (Aeq. des Natrons) = Differenz des kohlensauren Natrons : x

x = der Differenz des kohlensauren Natrons multiplicirt mit $\frac{391}{666}$ d. i. mit 0,5886.

Behalten wir obiges Beispiel bei, so hätten wir in der nicht mit kohlensaurem Ammoniak behandelten Soda gefunden

an kohlensaurem Natron $\frac{160}{2}$ = ... 80,00 pCt.

Nach dem Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak $\frac{180}{2}$ = ... 90,00 pCt.

Differenz . . 10,00 pCt.

also wäre die Menge des vorhandenen Aetznatrons ausgedrückt in Procenttheilen gleich $10 \times 0{,}5886 = 5{,}88$ pCt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0074-3
DFG

III.

Analytische Belege.

§. 18.

Als weitere Belege der Sicherheit der nach unserer Methode zu erhaltenden Resultate, als Bürgschaft für ihre allgemeine Anwendbarkeit, als Anhaltspunkte zur Vergleichung derselben mit der Gay-Lussac'schen Verfahrungsweise und endlich als Beitrag zur Kenntniß des Gehalts der gegenwärtig in hiesigen Gegenden zumeist verwendet werdenden Pottasche- und Soda-Sorten theilen wir schließlich die Ergebnisse einiger von uns ausgeführter Gehaltbestimmungen mit, welche gleichzeitig als Richtschnur zur Darstellung der Resultate nach unserer Methode dienen können.

Wir wendeten erstens, um bestimmte Controlen für die nach den verschiedenen Prüfungsweisen erhaltenen Ergebnisse zu haben, künstlich gemengte Sodasorten, deren Gehalt uns auf's genauste bekannt war, und zweitens im Handel vorkommende Pottasche- und Soda-Sorten an.

A. Analysen von Soda-Sorten, deren Gehalt genau bekannt war.

§. 19.

1) a. 4,84 Gramm eines Gemenges von gleichen Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons und wasser-

freien Glaubersalzes gaben 1,002 Gramm Kohlensäure.

b. 3,185 Gramm desselben Gemenges sättigten 57,5 Gay-Lussac'sche Probe-Schwefelsäure *).

c. 3,185 Grm. desselben Gemenges sättigten bei einem zweiten Versuche 58, 4°.

2) a. 4,84 Grm. eines Gemenges von 2 Theilen kohlensauren Natrons und 1 Th. Glaubersalz gaben Kohlensäure 1, 33 Grm.

b. 3,185 Grm. desselben Gemenges sättigten Schwefelsäure 80°.

c. 3,185 Grm. desselben Gemenges sättigten Schwefelsäure 79, 5°.

d. 3,185 Grm. desselben Gemenges sättigten Schwefelsäure 79°.

3) 9,68 Grm. = 2 × 4,84 Grm. eines Gemenges von 1 Th. kohlensaurem Natron mit 3 Theilen Glaubersalz gaben 0,997 Grm. Kohlensäure.

4) a. 4,84 Grm. reine krystallisirte Soda gaben 0,745 Grm. Kohlensäure.

b. 4,84 Grm. gaben bei einem zweiten Versuche 0,753 Grm. Kohlensäure.

c. 3,185 Gramm. sättigten 46° Probesäure.

d. 3,185 „ „ 45° „

In 100 Theilen der analysirten Verbindungen sind demnach enthalten an wasserfreiem kohlensaurem Natron:

---

*) Die Schwefelsäure, deren wir uns als Probesäure bedienten, war durch Fällung mit Baryt auf das genauste titrirt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0076-5 DFG

	nach unserer Methode.	nach der Gay-Lussac-schen Methode.	berechnet.
In 1.	50,1	48,9 — 49,7	50,0
In 2.	66,5	68,1 — 67, 7 — 67,3	66,6
In 3.	24,9		25,0
In 4.	37,2 — 37,6	39,1 — 38,2	37,2

B. Analysen käuflicher Pottasche-Sorten.

Die nachfolgenden Pottaschesorten waren sämmtlich frei von Aetzkali, Schwefelkalium und kohlensaurem Kalk. Die Prüfungen auf diese Substanzen wurden nach den §. 14. 1, 2 und 3 beschriebenen Methoden angestellt.

1. Böhmische Pottasche.

10 Gramm verloren durch Erhitzen 0,916 Gramm.

6,29 Gramm des wasserfreien Rückstandes gaben 1,893 Kohlensäure.

4,807 Gramm des wasserfreien Rückstandes sättigten nach Gay-Lussac's Methode 131° Schwefelsäure.

2. Illyrische Pottasche, erste Sorte.

10 Gramm verloren beim Erhitzen 0,708 Gramm.

6,29 Gramm des wasserfreien Rückstandes gaben Kohlensäure 1,918 Gramm.

4,807 des wasserfreien Rückstandes sättigten Schwefelsäure 131,3°.

3. Illyrische Pottasche, zweite Sorte.

10 Gramm verloren beim Erhitzen 1,24 Gramm.

6,29 Gramm des erhitzten Rückstandes gaben Kohlensäure 1,875 Gramm.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0077-0 DFG

4,807 Gramm des Rückstandes sättigten Schwefelsäure 131°,3.

4. Sächsische Pottasche.

10 Gramm verloren beim Erhitzen 0,85 Gramm.

6,29 Gramm des erhitzten Rückstandes gaben Kohlensäure 1,225 Gramm.

5. Heidelberger Pottasche von Fries.

Dieselbe war aus einem ganz frischen, erst sehr kurze Zeit verpackten Fasse genommen.

10 Gramm verloren beim Erhitzen 0,112 Gramm.

6,29 Gramm geglühter Pottasche gaben Kohlensäure 1,36 Gramm.

4,807 Gramm der geglühten Pottasche sättigten Gay-Lussac'sche Schwefelsäure 111,2°.

In den wasserfreien Pottaschen sind demnach folgende Mengen kohlensauren Kalis in Procenten ausgedrückt enthalten.

	Nach unserer Methode.	Nach Gay-Lussac's Methode.
In 1.	94,6	96,0
In 2.	95,9	96,1
In 3.	93,8	96,1
In 4.	61,2	—
In 5.	68,0	68,9.

Die untersuchten Pottaschen würden demnach folgendermaßen zu bezeichnen sein:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0078-6 DFG

Nach unserer Darstellungsweise.		Nach früherer Darstellungsweise.	
Fabrikbezeichnung im wasserfreien Zustande.	Handelsbezeichnung im wasserhaltigen Zustande.	Fabrikbezeichnung im wasserfreien Zustande.	Handelsbezeichnung im wasserhaltigen Zustande.
1. $\frac{94,6}{100}$	$\frac{94,6}{110}$	94,6%	86,0%
2. $\frac{95,9}{100}$	$\frac{95,9}{107,6}$	95,9%	89,1%
3. $\frac{93,8}{100}$	$\frac{93,8}{114}$	93,8%	82,2%
4. $\frac{61,2}{100}$	$\frac{61,2}{109,3}$	61,2%	55,9%
5. $\frac{68,0}{100}$	$\frac{68,0}{101}$	68,0%	67,3%

C. Analysen käuflicher Sodasorten.*)

§. 21.

1. Gelbe calcinirte niederländische Soda.

Dieselbe löste sich in Wasser ziemlich vollständig; der gelbliche, flockige Rückstand war frei von kohlensaurem Kalk. Sie enthielt wenig kaustisches, viel schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, kein Schwefelnatrium.

10 Grm. verloren beim Erhitzen 1,97 Grm.

4,84 Grm. des Rückstandes gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,670 Kohlensäure.

3,185 Grm. sättigten Probesäure 100,8°.

2. Weiße calcinirte niederländische Soda.

Dieselbe ließ beim Behandeln mit Wasser einen flockigen, von kohlensaurem Kalk freien Niederschlag zurück. Sie war

*) Die qualitativen Prüfungen sind nach den §. 16 beschriebenen Methoden ausgeführt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0079-5 DFG

frei von Aetzkali, von Schwefelnatrium, von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron.

10 Grm. verloren beim Glühen 0,404 Grm.

4,84 Grm. des geglühten Rückstandes gaben Kohlensäure 0,876 Grm.

3,185 Grm. des geglühten Rückstandes sättigten Gay-Lussac'sche Probesäure 54,1°; — 3,185 sättigten bei einem zweiten Versuche 53,4°.

3. Dieusé-Soda.

Dieselbe war sehr schön weiß, in Wasser fast vollständig löslich. Sie enthielt ziemlich viel kaustisches Natron, kein schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, kein Schwefelnatrium.

10 Grm. verloren beim Glühen 0,39.

4,84 Grm. des geglühten Rückstandes gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,62 Grm. Kohlensäure.

3,185 Grm. des geglühten Rückstandes sättigten Gay-Lussac'sche Probesäure 93,1.

4. Casseler Soda.

Dieselbe war schön weiß, ließ beim Behandeln mit Wasser einen reichlichen weißen, flockigen, von kohlensaurem Kalk freien Rückstand, enthielt Aetznatron, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, kein Schwefelnatrium.

4,84 Grm. geglühter Soda gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,793 Grm. Kohlensäure.

3,185 Grm. der wasserfreien Soda sättigten Gay-Lussac'sche Probesäure 108,1°; — 3,185 Grm. sättigten, zuvor mit chlorsaurem Kali geglüht, 106,8°.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0080-6
DFG

5. Englische Soda.

Dieselbe hatte grauliche Farbe, löste sich in Wasser mit Zurücklassung eines flockigen, von kohlensauren Erden freien Rückstandes, enthielt viel kaustisches und unterschwefligsaures Natron, wenig Schwefelnatrium.

4,84 Grm. wasserfreier Soda gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,63 Grm. Kohlensäure.

3,185 Grm. sättigten Probesäure 97,7°; — 3,185 Grm. sättigten, zuvor mit chlorsaurem Kali geglüht, 93,2°.

6. Weiße calcinirte Soda von Büchner und Wilkens in Darmstadt.

Ihr Ansehen war schön weiß, beim Behandeln mit Wasser blieb ein flockiger, weißer, von kohlensaurem Kalke freier Rückstand. Sie war frei von Aetznatron und Schwefelnatrium und enthielt sehr wenig schwefligsaures Natron.

4,84 Gramm geglühter Soda gaben Kohlensäure 1,830 Gramm; bei einem zweiten Versuche 1,835 Grm.

3,185 Gramm sättigten Gay-Lussac'sche Probesäure 108,4°.

7. Soda von Debreczyn *).

Dieselbe bestand aus weißen, steinharten, in Wasser fast vollständig löslichen Stücken. Sie war frei von Aetznatron, von Schwefelnatrium und schwefligsaurem Natron.

10 Grm. verloren beim Glühen 1,34 Grm.

4,84 Grm. der wasserfreien Soda gaben Kohlensäure 1,785 Grm.

3,185 Grm. der wasserfreien Soda sättigten Probesäure 106,5°.

*) Dieselbe verdanken wir der Güte des Hrn. Hofrath Wackenroder.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0081-2 DFG

8. Weiße calcinirte, zweimal gereinigte Soda von Wesenfeld und Comp. in Barmen.

Dieselbe war von völlig weißem Aussehen, im Wasser klar löslich, frei von schwefligsaurem Natron, von Aetznatron und von Schwefelnatrium. Ihre Lösung gab, mit reiner Salpetersäure übersättigt, mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Baryt kaum Trübungen.

10 Grm. verloren beim Glühen 0,77 Grm.

4,84 Grm. des geglühten Rückstandes lieferten Kohlensäure 1,996 Grm.; bei einem zweiten Versuche 1,998 Grm.

In den wasserfreien Sodasorten sind demnach Procente kohlensauren Natrons:

	Nach unserer Methode.	Nach Gay-Lussac's Methode.
In 1	— 83,5	85,7 *)
„ 2	— 42,8	46,1 — 45,5
„ 3	— 81,0	79,1
„ 4	— 89,7	92,1 **) — 90,7 ***)
„ 5	— 81,5	83,0 †) — 79,2 ††)
„ 6	— 91,5 — 91,7 . .	92,1
„ 7	— 89,2	90,4
„ 8	— 99,8 — 99,9 . . .	—

Es würden demnach die Sodasorten nach den Ergebnissen unserer Prüfungsweise folgendermaßen zu bezeichnen sein:

---

*) Nicht mit chlorsaurem Kali geglüht.
**) Nicht mit chlorsaurem Kali geglüht.
***) Mit chlorsaurem Kali geglüht.
†) Nicht mit chlorsaurem Kali geglüht.
††) Mit chlorsaurem Kali geglüht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0082-8 DFG

Nach unserer Darstellungsweise.		Nach früherer Darstellungsweise.	
Fabrikbezeichnung im wasserfreien Zustande.	Handelsbezeichnung im wasserhaltigen Zustande.	Fabrikbezeichnung im wasserfreien Zustande.	Handelsbezeichnung im wasserhaltigen Zustande.
1. $\frac{83,5}{100}$	$\frac{83,5}{124}$	83,5%	67,3%
2. $\frac{42,8}{100}$	$\frac{42,8}{104}$	42,8%	41,1%
3. $\frac{81,0}{100}$	$\frac{81,0}{104}$	81,0%	77,8%
4. $\frac{89,7}{100}$	—*)	89,7 %	
5. $\frac{81,5}{100}$	—	81,5	— —
6. $\frac{91,5}{100} - \frac{91,7}{100}$	—	91,5—91,7%	— —
7. $\frac{89,2}{100}$	$\frac{89,2}{115,6}$	89,2%	77,2%
8. $\frac{99,8}{100} - \frac{99,9}{100}$	$\frac{99,8}{108} - \frac{99,9}{108}$	99,8—99,9	92,4—92,5.

Um den Gehalt des den gefundenen Mengen der kohlensauren Alkalien entsprechenden ätzenden Kalis und Natrons ohne Rechnung finden zu können, haben wir dem Werkchen zwei Tabellen (Tab. II. und III.) beigegeben, auf welchen das Verlangte unmittelbar abgelesen werden kann; sie sind der Bequemlichkeit halber hinten angehängt.

D. Bestimmung des Aetznatrons in käuflichen Sodasorten.

§. 22.

1. Dieusé-Soda.

4,84 Grm. der entwässerten Soda gaben mit kohlensaure Ammoniak behandelt, Kohlensäure . . 1,620 Grm.

*) Die Sorten 4, 5 und 6 waren schon längere Zeit in minder gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, die Bestimmung ihres Wassergehalts war demnach nicht von Interesse.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0083-3 DFG

4,84 Grm. derselben gaben ohne kohlensaures Ammoniak . . . . . 1,577 „

Differenz . . 0,043 Grm.

2. Casseler Soda.

4,84 Grm. der entwässerten Soda gaben mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, Kohlensäure . . . . . 1,793 Grm.

4,84 Grm. der entwässerten Soda gaben, ohne kohlensaures Ammoniak, Kohlensäure . . . 1,690 Grm.

4,84 Gramm derselben gaben ferner . . . . . 1,692 Grm.

Mittel . . 1,691 Grm.

Differenz . . 0,102 Grm.

3. Englische Soda.

4,84 der wasserfreien Soda gaben mit kohlensaurem Ammoniak behandelt Kohlensäure . 1,630 Grm.

4,84 derselben gaben ohne kohlensaures Ammoniak . . . . . 1,536 Grm.

Differenz . . 0,094 Grm.

Die untersuchten Sorten enthalten demnach im wasserfreien Zustand in Procenten:

	kohlensaures Natron:	kaustisches Natron:		
1.	78,9	1,26 =	2,14	kohlens. Natrons.
2.	84,5	3,05 =	5,20	„ „
3.	76,8	2,76 =	4,68	„ „

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0084-9
DFG

Zweiter Abschnitt.

Prüfung der Säuren auf ihren Handelswerth.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0085-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0086-0
DFG

I.

Allgemeiner Theil.

§. 23.

Säuren. Ihr Werth. Acidimetrie.

Fast alle Säuren, welche als Handelsartikel Bedeutung haben, sind Gemische von reiner Säure mit Wasser in wandelbaren Verhältnissen. Ihr Werth wechselt bei im Uebrigen gleichbleibenden Umständen mit der Concentration, er ist proportional ihrem Gehalte an wasserfreier Säure. Will man demnach den Werth einer Säure genau bestimmen, so muß ihr Gehalt an wasserfreier Säure nothwendig ermittelt werden.

Die Lösung dieser Aufgabe ist dem Chemiker in den meisten Fällen ein Leichtes; er fällt die Schwefelsäure mit einem Barytsalz, die Salzsäure mit salpetersaurem Silber u. s. w. und berechnet aus dem Gewicht der erhaltenen Niederschläge den Gehalt der geprüften Säure mit fast absoluter Genauigkeit. Abgesehen davon, daß auf ähnlichem Wege nicht alle Säuren mit gleicher Sicherheit geprüft werden können, wie z. B. die Salpetersäure und Essigsäure, sind diese Methoden nicht anwendbar im Handel, sie genügen dem Fabrikanten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0087-6

und Gewerbtreibenden nicht, indem sie einerseits zu umständlich und zeitraubend sind, andererseits zu viele Geschicklichkeit in chemischen Arbeiten erfordern.

Man hat daher auf andere Mittel gesonnen, diese Prüfungen auf leichte Weise möglich zu machen. Die Methoden, welche hierzu in Vorschlag gekommen sind, gründen sich theils auf physikalische, theils auf chemische Eigenschaften der Säuren; sie lassen, wenn gleich sie in vielen Fällen höchst brauchbar sind, in andern, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate, als in Betracht allgemeiner Anwendbarkeit Vieles zu wünschen übrig. Die Gesammtheit dieser Methoden begreift man unter dem Namen Acidimetrie oder Acetometrie, insoferne sie sich nur auf die Prüfung des Essigs beziehen.

§. 24.

Bisherige Methoden der Acidimetrie. Physikalische, Chemische.

Am häufigsten wird zur Gehaltbestimmung der Säuren die Ermittlung des specifischen Gewichtes angewendet, indem dieses sich proportional mit der Concentration derselben ändert. Ist dasselbe einmal für die verschiedenen Concentrationsgrade der Säuren ermittelt, so hat man in der Folge nur die aufgestellte Tabelle zur Hand zu nehmen, um aus dem gefundenen specifischen Gewicht den Procentgehalt an wasserfreier Säure zu ersehen.

So einfach wie ihr Princip, ist auch die Ausführung dieser Methode. Man braucht den Araeometer nur in die Flüssigkeit zu hängen und abzulesen, so hat man das Resultat. Araeometer sind daher gegenwärtig in der Hand aller Fabrikanten, jeder Kaufmann bedient sich derselben zur Prüfung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0088-2 DFG

seiner Waare. Wenn gleich nun diese Resultate keine große Genauigkeit gewähren, indem die im Handel vorkommenden Säuren meistens nicht bloß Gemische von Wasser mit reiner Säure sind, sondern auch Salze und andere Materien enthalten, welche das specifische Gewicht verändern, indem ferner die Resultate von der Temperatur und ganz besonders von der Güte der Instrumente abhängig sind, so genügen sie doch in der Regel den Ansprüchen des Handels, wenn es sich um Prüfung concentrirter Säuren handelt. Bei diesen üben nämlich begreiflicherweise die aus den genannten Fehlerquellen hervorgehenden Unrichtigkeiten einen weit geringeren Einfluß auf das Resultat aus, als bei verdünnten Säuren. Gesetzt z. B. man irrt sich um 2 Procent, so macht dies bei einer Schwefelsäure, welche 98 Proc. Schwefelsäurehydrat enthält, nur $1/49$, bei einem Essig aber, der nur 4 Proc. wasserfreier Säure enthält, gerade die Hälfte aus. Die Araeometer geben also bei concentrirten Säuren genaue oder annähernde, bei verdünnten aber, oder solchen, welche eine ziemliche Menge von Salzen enthalten, ungenügende Resultate. Zur Prüfung derjenigen verdünnten Säuren welche, wie der Essig, der Citronensaft u. s. w., gleichzeitig größere Mengen von fremdartigen organischen Materien gelöst enthalten, sind dieselben völlig unbrauchbar.

Zur Abhülfe dieses Mangels sind verschiedene rein chemische Prüfungsmethoden in Vorschlag gekommen, welche sämmtlich darauf beruhen, daß die Säure mit einem Alkali gesättigt und die verbrauchte Menge des letzteren bestimmt wird. In der Art ihrer Ausführung weichen sie nach verschiedenen Richtungen von einander ab.

Entweder nämlich bereitet man sich eine nach Art der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0089-0

Gay-Lussac'schen Probesäure (§. 2.) titrirte Auflösung eines Alkalis (Kalk, Ammoniak, kohlensaures Natron) und bestimmt die verbrauchte Menge wie bei jener durch Maaß, oder man wägt eine bestimmte Menge eines in Wasser unlöslichen Sättigungsmittels (gewöhnlich reinen Kalkspath) ab, bringt die Säure damit in Berührung bis sie neutralisirt ist, und bestimmt alsdann aus der Gewichtsabnahme des Kalkspaths die Menge des verbrauchten kohlensauren Kalks, aus welcher sich der Gehalt der Säure alsdann durch einfache Rechnung finden läßt. — Die erstere Verfahrungsweise hat mit den alkalimetrischen Methoden Descroizilles, Gay-Lussac's u. s. w. die meisten der bei diesen angeführten Unvollkommenheiten gemein; ihre Resultate verändern sich mit der Temperatur, bei welcher die Probe vorgenommen wird, indem sich sowohl das Volum der Säuren als das der Probeflüssigkeit mit derselben vergrößert oder verringert; sie werden schwankend, weil es schwierig ist, den Sättigungspunkt stets mit gleicher Sicherheit zu treffen; sie werden unrichtig, wenn die alkalische Probeflüssigkeit nicht mit größter Sorgfalt bereitet oder die Meßinstrumente nicht völlig genau sind. — Die andere Prüfungsweise hat den Uebelstand, daß sich schwache Säuren auch bei langer Digestion mit Kalkspath, sogar beim Erwärmen nicht ganz vollständig sättigen, sowie daß der Kalkspath nicht allein von der abzustumpfenden Säure, sondern auch von der frei werdenden Kohlensäure aufgelöst wird, zwei Fehler, die genaue Resultate unmöglich machen und die noch weit mehr in's Auge fallen würden, wenn nicht einer den andern einigermaßen compensirte.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0090-6 DFG

§. 25.

Neue Methode der Acidimetrie. Princip derselben. Apparat und Erfordernisse.

Die Methode, welche wir zur Gehaltprüfung der Säuren in Vorschlag bringen, hat eine von denen der bisherigen Methoden völlig verschiedene Grundlage. Sie beruht auf der Bestimmung der Kohlensäure, welche durch eine gewogene Menge der zu prüfenden Säure ausgetrieben wird; sie läßt sich zur Bestimmung aller Säuren anwenden, welche kohlensaures Natron vollständig zerlegen, gleichgültig ob dieselben Salze oder organische Materien aufgelöst enthalten oder nicht; ihre Ausführung ist wo möglich noch einfacher als die unseres alkalimetrischen Verfahrens; ihre Genauigkeit werden wir durch Zahlenresultate belegen. — Einen Uebelstand hat sie jedoch mit den übrigen acidimetrischen Methoden gemein, nämlich den, daß sie ebenso wie diese freie Schwefelsäure, wenn sie im Essig enthalten ist, als Essigsäure, — Salzsäure, welche in der Salpetersäure enthalten ist, als Salpetersäure u. s. w. finden läßt *). Daß also, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, nach dieser Seite hin Fehler zu machen, auch bei Anwendung unserer Methode die gewöhnlichen qualitativen Prü-

*) Die Verfälschung des Essigs mit anderen Säuren, namentlich Schwefelsäure, kommt jetzt seltner vor, als dieß früher der Fall war. Die meisten Essige enthalten Spuren von schwefelsauren Salzen, wenn sie unverfälscht sind, niemals freie Schwefelsäure. Diese letztere entdeckt man immer sehr leicht, wenn man etwa 2 bis 3 Loth des verdächtigen Essigs mit einigen Körnchen weißen Zuckers versetzt und so gelinde in einer Porzellanschale verdampft, daß die Flüssigkeit nicht ins Sieden kommt. Ist die geringste Quantität freier Schwefelsäure vorhanden, so färbt sich der Rückstand, so wie er anfängt trocken zu werden, kohlschwarz. Mit reinem Essig ist dies durchaus nicht der Fall.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0091-1 DFG

fungen auf die Reinheit der Säuren vorausgehen müssen, versteht sich von selbst.

Zur Ausführung der Kohlensäurebestimmung bedient man sich des nämlichen im §. 3 beschriebenen und unter Fig. 2 abgebildeten Apparates, welchen wir zur Alkalimetrie gebrauchen. Man wählt für A ein Kölbchen, welches wenigstens 6 Loth Wasser faßt und eine möglichst weite aber dabei vollkommen runde Mündung hat. Außer diesem Apparate hat man noch ein kleines Glasröhrchen und doppelt kohlensaures Natron nöthig.

Das erstere (Fig. 6) verfertigt man sich entweder aus einem größeren Glasrohre, am einfachsten aber durch Abfeilen des hinteren Endes eines engen Probecylinders. Seiner Weite nach muß es leicht in den Hals des Kölbchens A eingeschoben, seiner Länge nach horizontal auf den Boden desselben gelegt werden können, seinem Inhalte nach fasse es 4—5 Gramm doppelt kohlensauren Natrons. — Was das Letztere anbetrifft, so ist es nicht nothwendig, daß es absolut rein, d. h. von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium völlig frei sei, ebenso ist es gleichgültig, ob es trocken oder feucht ist. Eine Bedingung aber ist wesentlich, nämlich die, daß es vollkommen doppeltkohlensauer sei, daß es also kein einfach oder anderthalbfachkohlensaures Natron enthalte; von ihrer Erfüllung hängt die Richtigkeit des Resultats, das Gelingen der Prüfungen ab. — Ehe man daher ein doppeltkohlensaures Natron zu einer Versuchsreiche bestimmt, muß es zuvor einer sorgfältigen Prüfung unterworfen werden.

Fig. 6.

Zu pharmaceutischem Gebrauche prüft man das doppeltkohlensaure Natron, indem man seiner Lösung eine Solution

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0092-7 DFG

von Quecksilbersublimat zusetzt; entsteht beim Zusammenkommen beider im Anfange nur eine weiße Trübung, so erklärt man es für rein. Diese Prüfungsweise ist keineswegs sehr genau, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man zu doppeltkohlensaurem Natron etwas einfach kohlensaures setzt und dann mit Sublimat prüft. Ist die zugesetzte Menge des einfach kohlensauren Kalis nicht ziemlich erheblich gewesen, so erhält man von Anfang immer nur eine weiße Trübung. Auf diese Reaktion kann man sich demnach nicht verlassen, sondern man muß eine andere Prüfungsweise wählen, wenn man seiner Sache gewiß sein will. Da diese aber ein wenig mehr Zeit in Anspruch nimmt, so daß öftere Wiederholung derselben möglichst vermieden werden muß, so ist es sehr zu empfehlen das käufliche doppeltkohlensaure Natron *) zuvor einer Reinigung zu unterwerfen. Man verwandelt zu dem Behufe ½ Pfund bis ein Pfund desselben in ein gleichförmiges Pulver, prüft es vor Allem nach der obigen Methode mit Sublimatlösung, übergießt es, falls man es probehaltig gefunden hat, in einem Glase mit der gleichen Menge kalten Regenwassers, läßt unter wiederholtem Umrühren 24 Stunden stehen, bringt das Salz sodann auf einen Trichter, in den man ein wenig Baumwolle gesteckt hat, läßt die Lauge abtropfen und wäscht noch einige Mal mit kleinen Quantitäten kalten Re-

*) Statt des Natronsalzes kann eben so gut doppelt kohlensaures Kali genommen werden; das erstere verdient jedoch nicht nur seiner größeren Billigkeit wegen (in Preiscouranten ist das Natronsalz zu 24 bis 30 Kreuzer notirt, während der Preis des Kalisalzes fast das doppelte beträgt), sondern auch deßwegen vorgezogen zu werden, weil es im Vergleich mit dem Kalisalz eine größere Quantität Kohlensäure entwickelt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0093-3

genwassers nach. — So behandeltes doppeltkohlensaures Natron ist in der Regel rein und zu den acidimetrischen Versuchen geeignet.

Man trocknet es zwischen Fließpapier an der Luft, ohne Anwendung von Wärme, und hebt es zum Gebrauche in einem verschlossenen Glase auf. — Will man sich nunmehr, was immer das sicherste ist, von seiner Reinheit durch einen direkten Versuch überzeugen, so wägt man, ohne es vorher auf irgend einen Zustand bestimmter Trockenheit gebracht zu haben, zwei gleiche Theile (etwa 4 Gramm jedesmal) ab, bestimmt im einen Theil nach der bei der Alkalimetrie (§. 7) angegebenen Methode die Kohlensäure, den andern bringt man in ein Schälchen oder in einen kleinen Tiegel von Platin oder Porcellan, erhitzt über einer Spirituslampe allmählig bis zum Glühen, wägt, nimmt das Salz heraus, bestimmt das Gewicht des leeren Schälchens und findet so das Gewicht des Rückstandes. Verhält sich die Menge desselben zu der der gefundenen Kohlensäure, wie 666 : 550, oder weicht das gefundene Verhältniß wenig von dem angegebenen ab, so ist das Salz zum vorliegenden Zwecke geeignet, im andern Falle muß es verworfen werden. — Prüft man auf gleiche Weise doppeltkohlensaures Kali, so ist das zu findende relative Verhältniß des Rückstands zur entwichenen Kohlensäure, wie 865 : 550.

§. 26.

Neue Methode der Acidimetrie. Ausführung.

Das Verfahren selbst besteht in Folgendem. Man wägt nach der oben (vergl. §. 7) angegebenen Methode in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0094-9 DFG

Kölbchen A eine bestimmte Menge Säure ab *) (die für die verschiedenen Säuren passendsten Quantitäten sind unten §. 29 angegeben), setzt, im Falle man mit concentrirten Säuren zu thun hat, je nach dem Grade der Concentration die 4 bis 8 fache Menge oder im Allgemeinen so viel Wasser hinzu, daß die gesammte Flüssigkeit ¼ bis ⅓ des Inhalts von A einnimmt, füllt alsdann das Glasröhrchen bis beinahe zum Rand in der Art mit doppeltkohlensaurem Natron, daß man dasselbe mit einem kleinen Holze fest eindrückt, bindet um das Röhrchen nahe an seinem offenen Ende einen Seidenfaden, läßt es an diesem in das die zu untersuchende verdünnte Säure enthaltende Kölbchen A hinab, so daß es darin aufrecht hängend schwebt und verschließt alsdann das Kölbchen mit seinem Korke, so daß der Seidenfaden eingeklemmt wird. Der Apparat ist im Uebrigen gerade wie es oben (§. 3) beschrieben ist, mit Schwefelsäure gefüllt und zugerüstet. — Derselbe wird jetzt (ist durch das Vermischen einer concentrirten Säure mit Wasser die Flüssigkeit warm geworden, so muß man sie zuvor vollständig erkalten lassen) auf der Wage in's Gleichgewicht gebracht (vergl. §. 13). Man lüpft alsdann den Stopfen des Kölbchens A, läßt das Röhrchen sammt dem Seidenfaden in die Säure fallen und dreht nunmehr den Kork schnell und fest ein.

Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt alsobald, sie

*) Um eine Flüssigkeit auf leichte Weise vollkommen genau zu wägen, gießt man, indem man die Schale, auf welcher das Gefäß steht, mit dem Finger niederdrückt, so lange zuletzt tropfenweise zu, bis die Schale eben sinkt, und entfernt alsdann den Ueberschuß, indem man ein dünnes Glasstäbchen eintaucht, den daran hängen gebliebenen Tropfen entfernt und dies wiederholt, bis das Gleichgewicht hergestellt ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0095-4

dauert, ohne daß man irgend etwas an dem Apparat zu machen braucht, ununterbrochen und gleichmäßig fort bis die Säure vollständig neutralisirt ist. Durch von Zeit zu Zeit wiederholtes Umschütteln läßt sie sich beschleunigen. Ist sie völlig beendigt, kommen also beim Umschütteln keine Glasblasen mehr, was selbst bei sehr schwachen Essigen nie länger als eine Stunde dauert, so stellt man das Kölbchen A bis an den Hals in ein Glas oder einen kleinen Topf mit Wasser, welches so heiß ist, daß man den Finger eben noch, aber kaum, hinein halten kann, läßt es unter öfterem Umschütteln darin bis die neuerdings eingetretene Gasentwickelung vollständig aufgehört hat, lüpft alsdann das Wachsstöpfchen auf der Röhre a (sonst würde beim Herausnehmen die Schwefelsäure zurücksteigen), nimmt den Apparat aus dem warmen Wasser, trocknet ihn ab und saugt unmittelbar darauf so lange ganz langsam Luft hindurch, bis man bei fortgesetztem Durchsaugen keine Kohlensäure mehr schmeckt.

Der Apparat wird nach dem Erkalten und nachdem er ganz sorgfältig abgetrocknet worden, wiederum auf die Wage gestellt, die Tara auf die andere Schale gebracht und die entwichene Kohlensäure durch Gewichte ersetzt. Aus dem Gewicht der Kohlensäure findet man die Menge wasserfreier Säure, welche in der verwendeten Quantität wasserhaltiger enthalten war, durch folgenden Ansatz:

Zwei Mischungsgewichte Kohlensäure verhalten sich zu einem Mischungsgewichte der in Frage stehenden wasserfreien Säure, wie die gefundene Menge Kohlensäure zu der gesuchten Menge wasserfreier Säure. Hätten wir z. B. verdünnte Schwefelsäure geprüft und 1,5 Grm. Kohlensäure bekommen, so erhielten wir den Ansatz:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0096-0 DFG

$$550\ (2 \times 275) : 501 = 1{,}5 : x$$
$$x = 1{,}36$$

In der abgewogenen Menge Schwefelsäure wären demnach 1,36 Gramm wasserfreier Säure enthalten gewesen. Setzen wir den Fall, diese abgewogene Quantität habe 15 Gramm betragen, so hätte die geprüfte Schwefelsäure einen Procentgehalt von 9,06, denn

$$15 : 1{,}36 = 100 : x$$
$$x = 9{,}06.$$

Um übrigens jede Rechnung überflüssig zu machen, werden wir im §. 29 die Mengen anführen, welche von den verschiedenen Säuren genommen werden müssen, damit aus dem Gewicht der Kohlensäure der Procentgehalt der geprüften Säure sich unmittelbar ergibt.

Dem doppeltkohlensauren Natron kann einfach kohlensaures nicht substituirt werden, weil sich bei Anwesenheit des letzteren bei der Operation selbst doppeltkohlensaures Salz bilden würde, in Folge welches Umstandes man viel zu wenig Kohlensäure fände, indem die Lösung des doppeltkohlensauren Natrons sogar bei längerem Kochen der Flüssigkeit ihr zweites Mischungsgewicht Kohlensäure nicht vollständig abgibt. Abgesehen davon gewährt das doppeltkohlensaure Natron auch noch den wesentlichen Vortheil, daß man für ein Aequivalent Säure immer zwei Aequivalente Kohlensäure erhält, daß also der Gewichtsunterschied des Apparates vor und nach der Operation gerade noch einmal so groß wird, als wenn man einfach kohlensaures Natron angewendet hätte, ein Umstand der zur Genauigkeit der Resultate wesentlich beiträgt, indem alle aus dem Wägen hervorgehenden Fehler halbirt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0097-6 DFG

Die Annehmlichkeit bei dieser Operation ist, daß sie sich, einmal eingeleitet, von selbst beendigt, ohne daß man nöthig hat ihr weitere Aufmerksamkeit zu schenken. Ein Zurücksteigen der Schwefelsäure ist unmöglich, weil sich der Inhalt des Kölbchens A bei Anwendung von verdünnten Säuren nicht erwärmt, sondern im Gegentheil kälter wird.

Das Erwärmen nach beendigter Operation ist unerläßlich, will man nicht jedesmal 25 bis 30 Milligramme Kohlensäure zu wenig erhalten *).

Davon, daß aus der Flüssigkeit in A durch das Erwärmen und die hindurchgesaugte Luft so gut wie alle Kohlensäure ausgetrieben wird, überzeugt man sich leicht, wenn man einen Apparat nach einmaligem Erwärmen und Durchsaugen genau tarirt, alsdann wiederum erwärmt und nochmals, und zwar anhaltend, durchsaugt. Man wird finden, daß sein Gewicht nicht mehr oder höchstens um ein unerhebliches (nach unseren Erfahrungen in der Gränze von 1 bis 10 Milligrammen) abnimmt. Durch diese Thatsache wird gleichzeitig der Beweis geliefert, daß aus einer Lösung von doppeltkohlensaurem Alkali, als welche die nach der Operation im Kölbchen bleibende Flüssigkeit zu betrachten ist, durch die genannten Operationen keine in Betracht kommende Menge von Kohlensäure hinweggeführt wird. — Das Durchsaugen muß jedoch ganz langsam geschehen, denn bei stürmischem Durchstreichen der Luft würden Tröpfchen der doppeltkohlensaures

*) 6,377 Grm. verdünnter Schwefelsäure gaben ohne Erwärmen 1,540, mit Erwärmen 1,570 Kohlensäure. 6,377 Grm. derselben Säure gaben bei einem zweiten Versuche ohne Erwärmen 1,56, mit Erwärmen 1,58 Kohlensäure. Dieses Verhältniß blieb bei wiederholten Versuchen immer ungefähr dasselbe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0098-2 DFG

Alkali enthaltenden Flüssigkeit in die Schwefelsäure hinübergerissen, woselbst sie ihre Kohlensäure verlören und somit natürlicherweise einen größeren Gewichtsverlust des Apparates veranlaßten.

Eine Sache, auf die wir kaum glauben aufmerksam machen zu müssen, ist die, daß man immer eine zur Sättigung der Säure mehr als hinlängliche Menge doppeltkohlensauren Alkalis anwenden muß, daß man also erhaltene Resultate nicht eher als richtig betrachten darf, bis man sich nach beendigter Operation durch ein in das Kölbchen A geworfenes Streifchen Lackmuspapier überzeugt hat, daß die Flüssigkeit in demselben nicht mehr sauer reagirt. Diese Prüfung wird überflüssig, wenn sich in dem Glasröhrchen noch ungelöstes doppeltkohlensaures Natron befindet, wie dies in der Regel der Fall ist. Wenn gleich es nun schwierig ist, allgemein gültige Regeln zu geben, wieviel Säure man abwägen solle, damit das doppeltkohlensaure Natron im Röhrchen mehr als hinreichend sei, so ist doch Nichts leichter, als dieses Verhältniß nach einer ganz oberflächlichen vorläufigen Beurtheilung des Concentrationsgrades der Säure zu treffen, indem ja ein Ueberschuß von doppeltkohlensaurem Natron in keiner Weise nachtheilig ist. Sollte man finden, daß das nach Vollendung des Versuchs in A geworfene Lackmuspapier noch geröthet wird, so müßte man ein zweites Röhrchen mit doppeltkohlensaurem Natron füllen, dasselbe für sich auf derselben Wagschale tariren, auf der man den Apparat zuvor gewogen hat, die Tara des Röhrchens mit der ursprünglichen des Apparates vereinigen, das Röhrchen aber geradezu in das Kölbchen A fallen lassen. Alles Uebrige bliebe sich gleich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0099-0 DFG

§. 27.

Neue Methode der Acidimetrie. Grad der Genauigkeit.

Um die Genauigkeit zu prüfen, mit welcher man auf unsere Weise den Gehalt mehr oder weniger verdünnter Säuren finden kann, bereiteten wir eine stark verdünnte Salzsäure und eine weniger verdünnte Schwefelsäure und bestimmten ihren Gehalt auf die gewöhnliche Weise mit Silber- und Barytlösung. Der Gehalt der Salzsäure betrug nach dieser Prüfung 3,45 Proc. wasserfreier Säure, der der Schwefelsäure 22,76 Procent.

Nach unserer acidimetrischen Prüfungsweise erhielten wir folgende Zahlen:

1. 16,54 Grm. der erwähnten Salzsäure gaben 0,69 Kohlensäure.
2. 15 Grm. derselben Säure gaben 0,615 Kohlensäure.
3. 24,81 Grm. „ „ „ 0,977 „
4. 15 Grm. „ „ „ 0,612 „

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgender Procentgehalt der Säure:

aus dem Chlorsilber gefunden	aus der Kohlensäure gefunden I.	II.	III.	IV.
3,45	3,45	3,39	3,26	3,37

Es gaben ferner:

1. 5,466 verdünnte Schwefelsäure 1,345 Kohlensäure.
2. 6,377 derselben Säure gaben . 1,565 „
3. 6,377 „ „ „ . 1,570 „

In Procenten:

aus dem schwefelsauren Baryt gefunden	aus der Kohlensäure gefunden I.	II.	III.
22,76	22,42	22,36	22,43

Vor Allem wichtig erschien es endlich noch, die Anwendbarkeit unserer Methode zur Prüfung verdünnter organischer Säuren außer allen Zweifel zu setzen, insoferne bei diesen die früheren Methoden ihrem Zwecke am wenigsten entsprechen. Wir wählten zu den Versuchen käuflichen reinen Essig.

1. 69,54 Grm. Essig gaben 1,317 Grm. Kohlensäure.
2. 40,00 „ „ „ 0,755 „ „

Der Procentgehalt des Essigs an wasserfreier Essigsäure war demnach:

nach I.	nach II.
2,19	2,18

oder an Essigsäurehydrat

2,57	2,56

Die Richtigkeit des Gefundenen ergibt sich aus der Uebereinstimmung der Resultate der mit ganz ungleichen Mengen von Essig angestellten Versuche.

Wenngleich sich nun gegen die Constanz und Genauigkeit der angeführten Resultate Nichts einwenden läßt, so kann doch nicht in Abrede gestellt werden, daß die Bestimmung der Kohlensäure bei unserer acidimetrischen Methode an Genauigkeit jener der alkalimetrischen nachsteht, insofern bei ersterer die Menge des zugesetzten Wassers, die Concentration der sich bildenden Salzlösung, die Dauer des Durchsaugens immer einen gewissen, wenn auch in enge Gränzen eingeschlossenen Einfluß auf die zu erhaltende Menge von Kohlensäure ausübt, während die alkalimetrische Kohlensäure-Bestimmung von jeder Fehlerquelle frei ist. Dieser Uebelstand wird aber dadurch auf eine günstige Weise compensirt, daß man erstlich, wie schon erwähnt, für je ein Aequivalent der betreffenden Säure, zwei Aequivalente Kohlensäure wägt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0101-3 DFG

und daß ferner bei verdünnten Säuren, vermöge der Einrichtung unseres Apparates, eine so große Menge derselben genommen werden kann, daß die aus den genannten Umständen hervorgehenden Unsicherheiten auf die Ergebnisse fast ohne Einfluß sind, indem sie z. B. bei Essigen höchstens Veränderungen in der zweiten Decimale veranlassen.

Hätten wir z. B. oben bei der ersten Essigbestimmung 0,025 Grm. Kohlensäure (ein Maximum der Schwankungen) weniger bekommen, so würde dies nur einen Unterschied im Resultat von $\frac{4}{100}$ eines Procents bedingt haben, d. h. wir hätten erhalten 2,15 Procent wasserfreier Essigsäure anstatt 2,19 Procent.

§. 28.

Darstellung der Resultate.

Was die Bezeichnung der Säuren im Handel betrifft, so geschieht dieselbe meistentheils nach ihrem specifischen Gewichte und zwar entweder, indem man dasselbe geradezu nennt, oder indem man schlechtweg den Grad angibt, bis zu welchem ein bestimmtes Aräometer in der Säure einsinkt. Diese Bezeichnungsweise, welcher der Vorzug einer gewissen Bequemlichkeit nicht abgesprochen werden kann, hat das Unangenehme, daß man ohne Tabelle, in der das specifische Gewicht auf Procenttheile berechnet ist, keine Anschauung von der Mischung, kein Urtheil über den eigentlichen Gehalt der Säure bekommt. Abgesehen davon hat sie nur dann Werth, wenn man mit einigermaßen concentrirten Säuren, und zwar mit solchen zu thun hat, welche außer reiner Säure und Wasser nichts Weiteres enthalten. Die Gründe für diese unsere Behauptung, haben wir im §. 23 auseinander gesetzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0102-9
DFG

Weit zweckmäßiger bezeichnet man die Säuren nach ihrem Procentgehalt und zwar entweder an wasserfreier Säure oder an Säurehydrat, indem dadurch erstlich eine absolut genaue und für sich verständliche Charakteristik erhalten wird, und indem ferner diese Methode der Bezeichnung sich bei allen und jeden Säuren anwenden läßt, während uns die Bezeichnungsweise nach dem specifischen Gewichte bei vielen Säuren, z. B. bei dem Essig, ganz im Stiche läßt.

Bei der Berechnung der Mengen, welche von den einzelnen Säuren genommen werden sollen (§. 29), haben wir den Gehalt an wasserfreier Säure zu Grunde gelegt. Damit aus derselben bei Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure der Gehalt an Hydrat, sowie das specifische Gewicht reiner Säure desselben Gehaltes ohne Rechnung gefunden werden kann, haben wir die betreffenden Reduktionstabellen (Tabellen IV—VII.) hinten angehängt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0103-4 DFG

II.

Specieller Theil.

§. 29.

Angabe der Quantitäten, welche von den einzelnen Säuren zur Untersuchung zu verwenden sind.

Um aus der gefundenen Menge Kohlensäure ohne eine Gleichung den Gehalt der verschiedenen häufiger vorkommenden Säuren an wasserfreier Säure finden zu können, sollen im Folgenden die Mengen angegeben werden, welche von den einzelnen zu nehmen sind, damit die Anzahl der Centigramme, welche für die entwichene Kohlensäure auf die Wage gelegt werden müssen, die Procente wasserfreier Säure in der geprüften wasserhaltigen unmittelbar angibt.

Anstatt der angegebenen Gewichte können natürlicherweise ebensogut Multipla derselben genommen werden, je nachdem es die Verdünnung der zu untersuchenden Säure erfordert. Die Anzahl der Centigramme muß aber alsdann, damit sie dem Procentgehalte entspreche, mit derselben Zahl dividirt werden, mit welcher man die Einheiten (die sogleich zu bezeichnenden Zahlen) multiplicirt hat.

Diese Zahlen erhält man durch Division von 550 (2×275 [Aequivalent des Kohlenstoffs]) in das Atomgewicht der betreffenden Säure, nach dem Ansatz:

Zwei Aequivalente Kohlensäure entsprechen einem Aequivalent der Säure, für welche die Zahl zu finden ist, wieviel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0104-0
DFG

muß von letzterer genommen werden, damit die Kohlensäure 1,00 Gramm beträgt.

Um also z. B. die Zahl für Schwefelsäure zu finden, muß angesetzt werden:

$$550 : 501 = 1{,}00 : x$$
$$x = 0{,}91.$$

Um einen Anhaltspunkt zu geben, welches Multiplum der Einheitszahlen man etwa zur Probe zu verwenden habe, schicken wir die Bemerkung voraus, daß es am zweckmäßigsten ist den Versuch so einzurichten, daß die entweichende Kohlensäure 1 bis 2 Gramm beträgt.

1. Schwefelsäure.

Einheit des zu nehmenden Gewichts 0,91 Grm. (Man kann die dritte Stelle, ohne das Resultat auf bemerkliche Weise zu verändern, weglassen. Eigentlich müßte genommen werden 0,911 Gramm).

Multipla:

2 × 0,911	=	1,822	Gramm
3 × „	=	2,733	„
4 × „	=	3,644	„
5 × „	=	4,555	„
6 × „	=	5,466	„
7 × „	=	6,377	„
8 × „	=	7,288	„
9 × „	=	8,199	„
10 × „	=	9,110	„
15 × „	=	13,650	„

Aus diesen Multiplen kann man ohne Rechnung alle irgend nöthigen finden, indem man, im Falle eine Säure so schwach ist, daß das 15fache Multiplum die gehörige Menge

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0105-6 DFG

Kohlensäure noch nicht liefert, das 20, 30, 40 fache u. s. w. anwendet, Zahlen die aus den 2, 3, 4 fachen u. s. w. bloß durch Versetzung des Kommas gefunden werden.

Wenn man ins Auge faßt, daß das Quantum der wasserfreien Schwefelsäure dem Gewicht der Kohlensäure, welche sie aus doppeltkohlensaurem Salz austreibt, nahe gleich ist, (0,91 geben 1,00) so ersieht man alsobald, welche Multipla für Schwefelsäure von verschiedenen Verdünnungen die passendsten sind, damit das Quantum der Kohlensäure in die oben angegebenen Gränzen (1 bis 2 Gramm Kohlensäure) hineinfalle.

Von gewöhnlicher englischer Schwefelsäure würde man also am zweckmäßigsten das zweifache Multiplum, von officineller verdünnter (1 Schwefelsäure 5 Wasser) etwa das zehnfache anwenden.

2. Salpetersäure.

Einheit des zu nehmenden Gewichts 1,23 (genau 1,231).

Multipla:

2 ×	1,231	=	2,46	Gramm
3 ×	„	=	3,69	„
4 ×	„	=	4,92	„
5 ×	„	=	6,15	„
6 ×	„	=	7,39	„
7 ×	„	=	8,62	„
8 ×	„	=	9,85	„
9 ×	„	=	11,08	„
10 ×	„	=	12,31	„
15 ×	„	=	18,46	„

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0106-1
DFG

3. Salzsäure.

Einheit des zu nehmenden Gewichts 0,83 (genau 0,827).

Multipla:

2 ×	0,827	=	1,654	Gramm
3 ×	„	=	2,481	„
4 ×	„	=	3,308	„
5 ×	„	=	4,135	„
6 ×	„	=	4,962	„
7 ×	„	=	5,789	„
8 ×	„	=	6,616	„
9 ×	„	=	7,443	„
10 ×	„	=	8,270	„
15 ×	„	=	12,355	„

4. Citronensäure.

Einheit des zu nehmenden Gewichts 1,32 (genau 1,318).

Multipla:

2 ×	1,318	=	2,636	Gramm
3 ×	„	=	3,954	„
4 ×	„	=	5,272	„
5 ×	„	=	6,590	„
6 ×	„	=	7,908	„
7 ×	„	=	9,226	„
8 ×	„	=	10,544	„
9 ×	„	=	11,862	„
10 ×	„	=	13,180	„
15 ×	„	=	19,770	„

5. Weinsäure.

Einheit des zu nehmenden Gewichts 1,5 (genau 1,498).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0107-7 DFG

Multipla:

2 ×	1,498	=	2,996	Gramm
3 ×	„	=	4,494	„
4 ×	„	=	5,992	„
5 ×	„	=	7,490	„
6 ×	„	=	8,988	„
7 ×	„	=	10,486	„
8 ×	„	=	11,984	„
9 ×	„	=	13,482	„
10 ×	„	=	14,980	„
15 ×	„	=	22,470	„

6. Essigsäure.

Einheit des zu nehmenden Gewichts 1,16 (genau 1,159).

Multipla:

2 ×	1,159	=	2,318	Gramm
3 ×	„	=	3,477	„
4 ×	„	=	4,636	„
5 ×	„	=	5,795	„
6 ×	„	=	6,954	„
7 ×	„	=	8,113	„
8 ×	„	=	9,272	„
9 ×	„	=	10,431	„
10 ×	„	=	11,160	„
15 ×	„	=	17,385	„

Da der Gehalt der im Handel vorkommenden Essige sich wenigstens einigermaßen gleich bleibt, so läßt sich bei diesem eine bestimmtere Norm für die zu nehmende Menge geben, als bei andern Säuren. Von starken Essigen nemlich wird das 60 fache Multiplum, von schwachen das 100 fache eine genügende Menge Kohlensäure liefern.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0108-3
DFG

Dritter Abschnitt.

Prüfung des Braunsteins auf seinen Handelswerth.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0109-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0110-3
DFG

§. 30.

Braunstein. Sein Begriff. Seine Anwendung. Sein Werth.

Unter Braunstein versteht man im engsten Sinne des Wortes den Pyrolusit der Mineralogen, welcher in Gängen oder Nestern, meistens im Porphyr begleitet von Barytspath, im Thonschiefer, auf Eisenerzgängen und Lagern ziemlich verbreitet vorkommt und seiner chemischen Zusammensetzung nach Mangansuperoxyd ist. Im weiteren, gewöhnlicheren Sinne begreift man darunter Gemenge von Pyrolusit mit den anderen natürlichen Oxyden des Mangans, sowie den beibrechenden Gangarten, wie solche auf den Gruben gewonnen und in den Handel gebracht werden.

Der Braunstein findet in der chemischen Industrie eine ausgedehnte und mannigfaltige Anwendung. Man gebraucht ihn erstens zur Darstellung amethystfarbener Glasflüsse, zum Malen auf Porzellan und Steingut, zur Töpferglasur u. s. w., eine zweite ungleich wichtigere Anwendung aber findet er zur Darstellung des Sauerstoffs und Chlors im Großen. — In Betracht der ersteren Anwendungen wirkt er als Manganerz, in Betracht der letztgenannten lediglich als Sauerstoffquelle. Sein Werth ist demnach in jener Beziehung proportional seinem Gehalte an Mangan, in dieser der Menge verwendbaren Sauerstoffs, welche er enthält. — Der Werth des Mangans an sich ist zu gering, der Verbrauch des Braunsteins bei denjenigen Zweigen der Fabrikation, bei welchen sein Gehalt an Manganerz in Betracht kommt, zu unbedeu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0111-8 DFG

tend, als daß es sich der Mühe lohnte für diese seine Anwendung eine besondere chemische Prüfungsmethode zu ermitteln, besonders da das äußere Ansehen, sowie rein mineralogische Kennzeichen darüber schon genügende Auskunft geben. Ganz anders aber verhält es sich, wenn man den Braunstein als Material zur Chlorbereitung benutzen will, indem sein Werth in dieser Beziehung ein höchst ungleicher und veränderlicher, und bei dem ungeheuren Verbrauche die Kenntniß dieses Werthes von äußerster Wichtigkeit für Handel und Industrie ist. Diese Kenntniß kann man sich einzig und allein auf chemischem Wege verschaffen; das Ansehen, der Strich u. s. w. geben höchst unzulängliche Resultate, besonders da der Braunstein im Handel meistens gemahlen oder in minder deutlich krystallisirten Stücken vorkommt.

Um aus dem Braunstein Chlor zu entwickeln, wird er entweder mit Salzsäure oder, was dasselbe ist, mit Kochsalz und wasserhaltiger Schwefelsäure erwärmt. Bei dieser Behandlung erhält man als Resultate Chlor und Manganchlorür oder schwefelsaures Manganoxydul. —

Wenn man Manganoxydul, die niedrigste Oxydationsstufe des Mangans, mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, so erhält man weder Chlor noch Sauerstoffgas; das Manganoxydul verbindet sich geradezu mit den Säuren zu salzsaurem oder schwefelsaurem Manganoxydul. Soll Chlor erhalten werden, so muß demnach mehr Sauerstoff vorhanden seyn, als dem Manganoxydul entspricht. Dieser Mehrgehalt an Sauerstoff ist es, der bei dem Behandeln des Braunsteins mit Schwefelsäure als Sauerstoffgas frei wird, der beim Zusammenkommen mit Salzsäure ein seinem Aequivalent entsprechendes Quantum Chlor in Freiheit setzt, und den man deßhalb den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0112-4
DFG

verwendbaren Sauerstoff des Braunsteins nennt. — Diesen verwendbaren Sauerstoff will der Chlorfabrikant allein kaufen, die Menge desselben bestimmt ihm den Werth des Braunsteins.

Außer diesem einen Punkte kommt jedoch auch noch ein zweiter in Betracht.

Wenn man von zwei gleichen Theilen reinen Pyrolusits den einen mit seinem gleichen Gewichte Eisenoxyd, Thonerde oder Kalk mengt, den andern aber mit einer gleichen Menge von Schwerspath oder anderen Stoffen, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden, so ist es einleuchtend, daß man bei der Prüfung den Braunstein gleichwerthig findet in Bezug auf die Menge des verwendbaren Sauerstoffes. Vergleicht man aber die Quantitäten von Salzsäure, welche erforderlich sind, um diesen Sauerstoff zur Wirkung zu bringen, um ein ihrer Menge entsprechendes Quantum Chlor zu entwickeln, so findet man, daß dieselben höchst ungleich sind, daß man bei dem Gemenge mit Schwerspath weit weniger brauchte, als bei dem mit Eisenoxyd, Thonerde und Kalk, indem ja bei letzterem ein großer Theil der Säure sich mit den genannten Oxyden verband ohne eine weitere Wirkung auszuüben und demnach unnütz vergeudet wurde.

Der Werth des Braunsteins ist also auch abhängig von der Quantität Säure, welche er zur Zersetzung bedarf.

Dieser letztere Anhaltspunkt zur Werthbestimmung des Braunsteins ist dem früher besprochenen erst in neuerer Zeit hinzugefügt worden; er kommt jenem an Bedeutung nicht gleich, indem die Salzsäure bei der Fabrikation der Soda in so ungeheuren Massen gewonnen wird, daß man sie früher unbenutzt entweichen ließ und daß jetzt ihr Werth an den Orten ihrer Gewinnung, woselbst in der Regel der größte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0113-0 DFG

Theil sogleich zur Chlorbereitung verwendet wird, auf ein Minimum herabgesunken ist. Abgesehen davon gestatten schon qualitative Reaktionsversuche (Prüfungen auf Kalk, Thonerde, Eisen), sowie das Ansehen und mineralogische Kennzeichen ein gewisses Urtheil über diesen Punkt.

Wir handeln im Folgenden zuerst von der Prüfung des Braunsteins auf verwendbaren Sauerstoff, und gehen sodann zu der Methode über, durch welche man das Quantum der zur vollständigen Zersetzung des Braunsteins erforderlichen Säure bestimmen kann.

§. 31.

Bisherige Methoden zur Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an verwendbarem Sauerstoff.

Die vielen Methoden, welche bereits zu dem fraglichen Zwecke in Vorschlag gekommen sind, lassen sich sämmtlich unter drei Rubriken betrachten. Die einen stützen sich auf die Menge von Chlor, welche aus dem Braunstein durch Salzsäure entwickelt wird; die andern auf die Menge von Kohlensäure, welche beim Zusammenbringen von Braunstein mit Oxalsäure oder mit Oxalsäure und Schwefelsäure entweicht; die dritten auf die Bestimmung des Sauerstoffs, der beim Glühen ausgetrieben wird.

Die unter die erste Rubrik gehörigen gaben bisher die schärfsten Resultate und sind am häufigsten in Anwendung. Sie unterscheiden sich von einander durch die Verfahrungsweisen, nach welchen die Quantität des frei gewordenen Chlors bestimmt wird. Turner, Otto und Levol bedienen sich hierzu der Eisenoxydulsalze, Duflos bestimmte die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0114-5 DFG

Menge Schwefelsäure, welche durch Chlor in einer schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit gebildet wird, Zenneck bestimmt das Chlor dem Volum nach oder mißt die Menge des Stickgases, welche das in Ammoniakflüssigkeit geleitete Chlor entbindet, Gay-Lussac endlich leitet das entwickelte Chlor in Kalkmilch und bestimmt die Menge des gebildeten unterchlorigsauren Kalks durch ein chlorometrisches Verfahren mittelst einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure, mittelst Ferrocyankalium oder salpetersaurem Quecksilberoxydul. Ohne auf eine kritische Beleuchtung dieser Methoden einzugehen, bemerken wir, daß die von Otto, sowie die Gay-Lussac'schen am häufigsten im Gebrauch sind. —

Unsere Methode gehört unter die der zweiten Rubrik; wir bestimmen mit Berthier und Thomson die Kohlensäure, welche aus Oxalsäure entwickelt wird.

Berthier kocht eine gewogene Menge gepulverten Braunsteins mit der fünffachen Quantität Kleesäure, leitet die entweichende Kohlensäure in Barytwasser und berechnet aus dem gefällten kohlensauren Baryt die Menge des verwendbaren Sauerstoffs. Diese Methode liefert zwar gute Resultate, ist jedoch für die Technik weniger geeignet, da sie nicht nur einen ziemlichen Aufwand an Zeit, sondern auch eine ziemliche Geschicklichkeit in analytischen Arbeiten erfordert.

Thomson bringt den gewogenen feingepulverten Braunstein in eine tarirte enghalsige Flasche, fügt gewogene Mengen von Wasser und Oxalsäure, und zuletzt eine gleichfalls ihrem Gewichte nach bestimmte Menge concentrirter Schwefelsäure hinzu. Nach vollständiger Entwicklung der Kohlensäure (nach vierundzwanzig Stunden) wägt man die Flasche. Das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0115-1 DFG

was sie weniger wiegt als die gesammten Gewichte der leeren Flasche, des Wassers, der Oxalsäure, des Braunsteins und der Schwefelsäure ist die entwichene Kohlensäure, aus welcher man den Gehalt des Braunsteins auf eine leichte Art finden kann. — Diese Methode macht erstlich viele Wägungen nothwendig und kann außerdem unmöglich hinlänglich genaue Resultate liefern, indem mit der Kohlensäure eine nicht unerhebliche Menge Wasser entweicht.

Um den Vorgang bei den letztgenannten Methoden zu verstehen, muß man sich erinnern, daß die Zusammensetzung der Kleesäure die folgende ist:

2 Aequivalente Kohlenstoff,
3 Aequivalente Sauerstoff.

Das Mangansuperoxyd kann man sich zusammengesetzt denken als aus

1 Aequivalent Manganoxydul und
1 Aequivalent Sauerstoff.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure und Oxalsäure auf das Mangansuperoxyd entsteht schwefelsaures Manganoxydul, indem 1 Aequivalent Sauerstoff abgeschieden wird. Dieser abgeschiedene Sauerstoff tritt zu den 3 Aequivalenten Sauerstoff der Kleesäure und verwandelt sie in Kohlensäure, denn 2 Aeq. Kohlenstoff und $3 + 1 = 4$ Aeq. Sauerstoff sind gleich 2 Aeq. Kohlensäure.

Der Gedanke, diese Zersetzung zur Prüfung des Braunsteins zu benutzen, war ein höchst scharfsinniger, und wenn die aus demselben hervorgegangenen Methoden ihrem Zwecke nicht völlig entsprachen, so lag die Schuld nicht an dem Principe, sondern einzig und allein an der Art der Ausführung.

Nachdem wir dieses mit Sicherheit erkannt und unsern

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0116-7
DFG

bei der Alkalimetrie §. 3 beschriebenen und unter Figur 2 abgebildeten Apparat construirt hatten, lag es nahe, das genannte Princip in einer solchen Weise anzuwenden, daß alle Vorwürfe, welche der Thomson'schen Methode gemacht werden können, auf's vollständigste beseitigt wurden. Unsere Verfahrungsweise ist die folgende.

§. 32.

Neue Methode zur Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an verwendbarem Sauerstoff.

Man bringt eine gewogene Menge des fein zerriebenen Braunsteins in das Kölbchen A unseres Apparates (Fig. 2, pag. 18), fügt 2½ Theile oder etwas mehr zerriebenen neutralen oxalsauren Kalis (durch Sättigen von gewöhnlichem Kleesalz mit kohlensaurem Kali und Abdampfen zur Krystallisation leicht zu erhalten) oder 2 Theile neutralen oxalsauren Natrons und so viel Wasser hinzu, daß das Kölbchen ungefähr zu ein Drittheil voll wird. Der Apparat ist im Uebrigen genau so vorgerichtet, wie es §. 3 beschrieben worden ist. Man dreht nunmehr den Stopfen auf A ein, tarirt den Apparat und saugt alsdann auf die am genannten Ort beschriebene Art etwas Schwefelsäure aus B nach A herüber. Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt sogleich und zwar nicht stoßweise, sondern äußerst gleichmäßig. Läßt sie nach, so saugt man wiederum etwas Schwefelsäure herüber und fährt auf gleiche Weise fort, bis aller Braunstein zersetzt ist, was einen Zeitaufwand von 5 bis 10 Minuten erfordert, ohne jedoch fortwährende Beaufsichtigung nothwendig zu machen. Die Zersetzung erfolgt, wenn der Braunstein nur irgend fein zerrieben war, überaus leicht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0117-2 DFG

und vollständig. Man erkennt ihre Beendigung nicht nur an dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure, sondern auch daran, daß kein schwarzes Pulver mehr am Boden des Kölbchens liegt. Zuletzt saugt man etwas mehr Schwefelsäure herüber, damit sich die im Kölbchen A enthaltene Flüssigkeit stärker erhitzt und die noch von derselben absorbirte Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Man lüpft alsdann das Wachsstöpfchen auf der Röhre a, saugt Luft durch den Apparat bis die letzte nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, läßt den Apparat erkalten und wägt ihn. Den ganzen Versuch kann man sonach mit Leichtigkeit in einer Viertelstunde beendigen. Aus dem Gewichtsverlust des Apparates (dem Gewicht der entwichenen Kohlensäure) findet man die Quantität des im Braunstein enthaltenen verwendbaren Sauerstoffs oder, was dasselbe sagen will (vergl. §. 35), die Menge des darin vorhandenen Manganfuperoxyds durch folgenden Ansatz:

Zwei Aequivalente Kohlensäure verhalten sich zu 1 Aeq. Manganfuperoxyd, wie die gefundene Menge der Kohlensäure zu x; — x ist alsdann die in der angewendeten Menge Braunstein enthalten gewesene Menge Superoxyd. —

Gesetzt wir hätten 4 Gramm Braunstein genommen und 3,5 Grm. Kohlensäure bekommen, so müßten wir demzufolge ansetzen: $550 : 546 = 3{,}50 : x$

$$x = 3{,}47.$$

In 4 Grm. Braunstein wären also 3, 47 Grm. Superoxyd oder in 100 Theilen 86,7 Th. enthalten gewesen.

Damit jedoch auch diese Rechnung unnöthig werde, darf man nur ausmitteln, welche Menge Braunstein genommen werden müsse, damit die Anzahl der erhaltenen Centigramme

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0118-8 DFG

Kohlensäure die Procente an Mangansuperoxyd unmittelbar angibt. Man muß also ansetzen:

$$550 : 546 = 100 : x$$
$$x = 0{,}993.$$

Nähme man demnach 0,993 Gr. Braunstein zu einem Versuche, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd sein. Man würde aber alsdann eine zum genauen Wägen etwas kleine Menge Kohlensäure erhalten. Es ist daher zweckmäßiger ein Multiplum dieser Einheitszahl zu nehmen und die Quantität der erhaltenen Centigramme Kohlensäure alsdann durch die nämliche Zahl zu dividiren, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. Als das geeignetste Multiplum erscheint uns das Dreifache oder 2,98 Grm. —

Im Falle Braunsteinsorten kohlensaure alkalische Erden enthalten, wie dies bei denen gewisser Fundorte zuweilen der Fall ist, muß unserem Verfahren eine vorbereitende Behandlung vorangehen. Braunsteine, die man in dieser Hinsicht noch nicht kennt, darf man nur im gepulverten Zustande mit verdünnter Salpetersäure übergießen, um über die Abwesenheit oder Gegenwart kohlensauren Kalks oder Baryts alsbald ins Reine zu kommen. Findet Aufbrausen statt, so ist ihre Anwesenheit, findet keines statt, ihre Abwesenheit erwiesen. Im ersteren Falle verfährt man alsdann auf folgende Art:

Man wägt, wie gewöhnlich, das vorgeschriebene Quantum Braunstein (2,98 Grm.) ab, bringt es in das Kölbchen A, übergießt es darin mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Salpetersäure, 20 Wasser) und läßt ein Paar Minuten stehen. Man gießt alsdann die überstehende Flüssigkeit auf ein kleines Papier-

filter, fügt zu dem im Kölbchen bleibenden Braunstein noch 2—3mal Wasser und wäscht damit auch den auf dem Filtrum befindlichen, mit der Flüssigkeit herausgespülten Braunstein nach. Man wirft nun das Filter sammt den darauf befindlichen Braunsteintheilchen gerade wie es ist mit der Vorsicht in das Kölbchen, daß von dem Braunstein Nichts verloren geht und verfährt alsdann wie gewöhnlich.

Der Anwendung freier Oxalsäure oder gewöhnlichen Kleesalzes ist die neutralen kleesauren Kalis deßhalb vorzuziehen, weil bei Anwendung des letzteren die Entwickelung der Kohlensäure nicht eher beginnt, als bis man Schwefelsäure herübersaugt,— während freie Oxalsäure oder saures kleesaures Kali mit Braunstein und Wasser zusammen gebracht sogleich anfangen Kohlensäure zu entwickeln, wodurch die Genauigkeit des Resultats beeinträchtigt und ein hastiges Wägen des Apparates nothwendig gemacht würde *).

§. 33.

Nach der neuen Methode ausgeführte Analysen.

Wir können nicht sagen, daß wir durch die folgenden Angaben von uns ausgeführter Analysen die Genauigkeit unserer Methode beweisen wollen, indem ein solcher Beweis nur dann geführt werden könnte, wenn man den Gehalt der

*) Bei Anwendung des oxalsauren Kalis färbt sich der Inhalt des Kölbchens A, wenn nicht zu viel Schwefelsäure auf einmal herübergesaugt wird, im Anfange immer sehr schön purpurroth, was von der Bildung einer gewissen Quantität übermangansauren Kalis herrührt. Die überschüssig hinzukommende Schwefelsäure zerstört natürlich dieses Salz wieder und somit auch die Farbe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0120-8

Braunsteine nach einer andern Methode auf untrügliche Weise zu ermitteln im Stande wäre. Da nun aber von den übrigen Methoden keine in so vollständiger Weise von Fehlerquellen frei erscheint, wie die unsere, so liegt es auf der Hand, daß selbst bei einer nicht völligen Uebereinstimmung unserer Resultate mit nach andern Methoden erhaltenen, der Fehler immer nur an den letzteren gesucht werden könnte.

1. Ilmenauer Pyrolusit, schön krystallisirt. 1te Sorte.
   2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,87.
2. Ilmenauer Pyrolusit, ausgezeichnet schön krystallisirt, 2te Sorte.
   2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,90.
3. Ilmenauer Pyrolusit, dasselbe Stück wie 2, die Probe auf einer andern Seite abgeschlagen.
   3,972 Grm. gaben Kohlensäure 3,841.
4. Ilefelder Pyrolusit.
   3,972 Grm. gaben Kohlensäure 3,80.
5. Gießener Braunstein, erste Sorte *).
   a. 2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,905.
   b. 2,98 „ „ „ 2,892.
6. Gießener Braunstein, zweite Sorte.
   2,98 Grm. gaben Kohlensäure 2,462 Grm.
7. Gießener Braunstein, ein anderes schön krystallisirtes Stück.
   a. 2,98 gaben Kohlensäure 2,788 Grm.
   b. 1,986 „ „ 1,849 „
   c. 3,972 „ „ 3,714 „

---

*) Die untersuchten Gießener Braunsteine sind sämmtlich aus dem Bergwerke des Herrn Hofgerichtsadvokaten Briel.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0121-4 DFG

Zusammenstellung nach Procenttheilen.

	Nach unserer Methode.	Nach Gay-Lussac's Methode *)
1.	95,7	—
2.	96,6	—
3.	96,0	—
4.	95,0	—
5.	96,8 — 96,4	97,1.
6.	82,1	82,6.
7.	92,9 — 92,4 — 92,8	—

§. 34.

Prüfung des Braunsteins mit gleichzeitiger Berücksichtigung des Säurequantums, welches zu seiner vollständigen Zersetzung erfordert wird.

Es ist oben §. 30 auseinandergesetzt worden, daß es in Bezug auf den Säureverbrauch bei der Bereitung des Chlors nicht gleichgültig ist, von welcherlei Art die dem Mangansuperoxyd in den gewöhnlichen Braunsteinsorten beigemengten Mineralien sind; — wir haben darauf aufmerksam gemacht, daß Thonerde, Eisen, Kalk, so wie niederere Oxydationsstufen des Mangans einen Mehrverbrauch an Säure erfordern, während Schwerspath und andere in Säuren unlösliche Körper keinen derartigen Verlust veranlassen.

Sollte Jemand wünschen einen Braunstein auch in dieser Beziehung kennen zu lernen, so wird er diesen Zweck neben dem der gewöhnlichen Braunsteinprüfung durch folgende Modifikation unseres obigen Verfahrens mit vollkommener Sicherheit erreichen.

---

*) Die Bestimmungen nach der Gay-Lussac'schen Methode sind von Herrn Dr. Ettling gemacht worden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0122-0 DFG

Man nimmt käufliche englische Schwefelsäure und bestimmt ihren Gehalt ein für allemal nach der §. 26 beschriebenen Weise oder auch mit einem genauen Aräometer. Daß sie nach der Prüfung in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden müsse, wenn ihr Gehalt sich nicht vermindern soll, versteht sich von selbst.

Von dieser Schwefelsäure wägt man so viel in das Kölbchen A ab, daß die Quantität der in der abgewogenen Menge enthaltenen wasserfreien Säure 5,47 Grm. beträgt. Die demnach zu nehmenden Gewichte ersieht man aus der folgenden Tabelle:

Gefundenes specif. Gewicht.	Gefundener Procentgehalt an wasserfreier Säure.	Zu nehmendes Gewicht.
1,8485	81,54	6,708
1,8480	81,13	6,742
1,8475	80,72	6,776
1,8467	80,31	6,811
1,8460	79,90	6,846
1,8449	79,49	6,881
1,8439	79,09	6,916
1,8424	78,68	6,951
1,8410	78,28	6,987
1,8393	77,84	7,027
1,8376	77,40	7,067
1,8356	77,02	7,101
1,8336	76,65	7,136
1,8313	76,24	7,174
1,8290	75,83	7,213
1,8261	75,42	7,252

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0123-5 DFG

Gefundenes specif. Gewicht.	Gefundener Procentgehalt an wasserfreier Säure.	Zu nehmendes Gewicht.
1,8233	75,02	7,291
1,8206	74,61	7,331
1,8179	74,20	7,371
1,8147	73,79	7,412
1,8115	73,39	7,453
1,8079	72,97	7,495
1,8043	72,57	7,537

In das Kölbchen bringt man ferner so viel Wasser, daß es zu ein Viertel voll wird und endlich zwischen 6,5 und 7 Grm. neutralen oxalsauren Kalis oder zwischen 5,5 und 6 Grm. neutralen oxalsauren Natrons. Alsdann wägt man von dem zu prüfenden fein zerriebenen Braunstein, der zuvor auf kohlensaure alkalische Erden geprüft worden ist, (vergl. diesen §. am Ende) 2,98 Grm. ab und bringt diese Menge in ein Glasröhrchen von derselben Größe und Form wie man sie bei der Acidimetrie gebraucht, vergl. §. 25. In ein zweites derartiges Röhrchen bringt man ohngefähr ebensoviel oder etwas mehr (auf genaue Gewichtsbestimmung kommt es bei dieser Portion nicht an) gepulverten reinen Pyrolusits *). Man hängt nun das mit dem zu prüfenden Braunstein gefüllte Röhrchen

*) Zu diesem Zwecke kann jeder Pyrolusit dienen, welcher frei ist von andern Manganerzen. Enthält er Schwerspath so ist er geradezu anwendbar, enthält er Thonerde oder Kalk, so behandelt man ihn so lange in gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure, bis alles Lösliche ausgezogen ist, wäscht ihn alsdann mit Wasser aus und trocknet ihn. In Ermanglung von tauglichem Pyrolusit nimmt man künstlich dargestelltes Mangansuperoxydhydrat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0124-1 DFG

gerade so wie es pag. 81 beschrieben ist, mittelst eines Fadens in das Kölbchen A des nach §. 3. zugerüsteten Apparates, stellt den Apparat auf die eine Wagschale und legt das mit dem Pyrolusit gefüllte Röhrchen daneben. Auf die andere Wagschale bringt man die Tara wie gewöhnlich.

Man lüpft alsdann den Kork auf A und läßt das Röhrchen mit dem Braunstein in das Kölbchen fallen. Die Kohlensäureentwickelung beginnt alsobald und dauert fort bis aller Braunstein zerlegt ist. Wenn dieselbe anfängt langsamer zu werden, stellt man das Kölbchen A in kochendes Wasser und läßt es darin bis keine Blasen mehr kommen. Sodann lüpft man das Wachskügelchen*), nimmt A aus dem heißen Wasser und saugt die Kohlensäure aus. Der erkaltete und abgetrocknete Apparat wird wieder auf dieselbe Wagschale gebracht, auf welcher er gestanden hatte und auf der das Röhrchen mit Pyrolusit noch liegt und die entwichene Kohlensäure durch Gewichte substituirt. Die Anzahl der Centigramme, welche hierzu nöthig sind, dividirt durch 3 gibt die Menge des im geprüften Braunstein enthaltenen Superoxyds ebenso wie oben (§. 32) in Procenten an.

Man nimmt jetzt die aufgelegten Gewichte wieder weg, verändert aber im übrigen Nichts an der Tara und wirft nunmehr das Röhrchen mit Pyrolusit ebenfalls in das Kölbchen A; das Wachskügelchen ist zuvor wieder aufgedrückt worden. Beginnt keine neue Entwicklung von Kohlensäure mehr, so war der Braunstein reiner Pyrolusit, so ist der Ver-

*) Es muß dies nothwendig geschehen, während das Kölbchen noch in dem heißen Wasser steht, denn so wie man das letztere herausnimmt ohne die Röhre a zu öffnen, steigt die Schwefelsäure aus B zurück und der Versuch ist somit verdorben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0125-7

such beendigt. Beginnt aber eine neue Entwicklung, so bringt man sie nach der eben angeführten Art, indem man A zuletzt in heißes Wasser stellt, zu Ende. Nach dem Durchsaugen stellt man den Apparat wiederum auf die Wage und legt auf dieselbe Schale 3 Gramm. Wird dadurch das Gleichgewicht genau hergestellt, so hat kein Verlust an Säure Statt gefunden; der Braunstein enthält zwar Beimengungen, aber nur solche, welche keine Säure in Anspruch nehmen. Sinkt aber die Schale mit dem Apparat, so ist es sicher, daß ein Theil der Säure zur Bindung beigemengter Oxyde gedient hat. Die Anzahl der Centigramme, welche an den 3 Gramm fehlen, welche also zu der Tara gelegt werden müssen um das Gleichgewicht herzustellen, multiplicirt mit 0,6114 gibt unmittelbar an, wieviel wasserfreie Schwefelsäure bei Zersetzung von 100 Theilen des geprüften Braunsteins ohne Nutzen für die Chlorbereitung verbraucht wird. Dieselbe Zahl multiplicirt mit 0,333 besagt, wieviel man zur Zersetzung des Braunsteins Schwefelsäure ohne Nutzen verbraucht, so oft man 100 Theile der letzteren verwendet. — Dieselbe Zahl multiplicirt mit 0,5552 zeigt an, wieviel wasserfreie Salzsäure man bei Zersetzung von 100 Theilen Braunstein unnütz verwendet. Dieselbe Zahl multiplicirt mit 0,333 gibt an, wieviel Salzsäure vergeudet wird, so oft man 100 Theile derselben verbraucht:

Diese Zahlen ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

I. 275 (Aeq. der Kohlensäure): 501 (Aeq. der Schwefelsäure), wie die (im Verhältniß zur verwendeten Schwefelsäure) zu wenig erhaltene Kohlensäure: x.

$$x = \text{dieser Kohlensäure} \times \frac{501}{275} \text{ d. i.} \times 1{,}822.$$

Die für x erhaltene Zahl gibt demnach die der zu we-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0126-2 DFG

nig erhaltenen Kohlensäure entsprechende Menge Schwefelsäure an.

II. 298 Braunstein: 100 wie das x der Gleichung I: x.

$$x = \text{dem x von I} \times \frac{100}{298} \text{ d. i.} \times 0{,}33557.$$

Das x der ersten Gleichung besagt, wieviel Schwefelsäure bei Zersetzung von 2,98 Braunstein nicht zur Wirkung kam. Das x der zweiten Gleichung besagt dasselbe für 100 Theile Braunstein.

Multiplicirt man demnach die zu wenig erhaltene Kohlensäure geradezu mit dem Produkt der bei I und II erhaltenen Quotienten

1,822 und 0,33557,

das ist mit 0,61141 (der oben erwähnten Zahl), so bekommt man die Menge der wasserfreien Schwefelsäure, welche bei Zersetzung von je 100 Theilen Braunstein unnütz verbraucht wird, unmittelbar.

III. 547 (die Menge der verwendeten Schwefelsäure):

$$100 = \text{das x von I} : x.$$

$$x = \text{dem x von I} \times \frac{100}{547} \text{ d. i.} \times 0{,}18282.$$

Von 547 Schwefelsäure wurde das x von I unnütz verwendet, 100 entspricht das x von III.

Das x von III erhält man demnach geradezu durch Multiplication der zu wenig erhaltenen Kohlensäure mit dem Produkt aus den Quotienten

1,822 und 0,18282.

D. i. = 0,33301.

Die Zahlen für die Salzsäure sind auf gleiche Weise gefunden. Für die 5,47 Schwefelsäure waren 4,967 Salzsäure in Rechnung zu bringen. —

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0127-8 DFG

Die Grundlage des beschriebenen Verfahrens wird aus dem Folgenden leicht verständlich werden.

1 Aeq. Mangansuperoxyd können wir uns zusammengesetzt denken aus

1 Aeq. Manganoxydul und aus
1 Aeq. Sauerstoff.

Will man den Sauerstoff als Chlor erhalten, so werden dazu 2 Aeq. Salzsäure erfordert. Eines verbindet sich mit dem Manganoxydul zu salzsaurem Manganoxydul (Manganchlorür und Wasser), aus dem andern wird alles Chlor in Freiheit gesetzt, indem sich sein Wasserstoff mit dem Aeq. Sauerstoff zu Wasser vereinigt. Ersetzt man die Salzsäure durch Schwefelsäure und Kochsalz, so braucht man 2 Aeq. Schwefelsäure. Will man den Sauerstoffüberschuß des Superoxyds als Kohlensäure erhalten, so sind 2 Aeq. Oxalsäure nöthig; ersetzt man die Oxalsäure durch Schwefelsäure und oxalsaures Kali, so werden ebenfalls 2 Aeq. Schwefelsäure erfordert.

Nach dem angegebenen Verfahren sollen 2,98 Grm. Braunstein zusammengebracht werden mit so viel Schwefelsäure, daß darin 5,47 Gramm wasserfreier Schwefelsäure enthalten ist. Diese Zahlen stehen in dem Verhältniß wie 1 Aeq. Mangansuperoxyd zu 2 Aeq. Schwefelsäure. Ist der Braunstein reines Superoxyd, so bleibt demnach bei Gegenwart von überschüssigem oxalsaurem Kali nach geschehener Einwirkung weder Mangansuperoxyd noch Schwefelsäure übrig. Die Schwefelsäure hat zur Hälfte schwefelsaures Manganoxydul, zur andern Hälfte schwefelsaures Kali gebildet. Die frei gewordene Oxalsäure ist durch Aufnahme des entbundenen Sauerstoffs in 2 Aeq. Kohlensäure übergeführt worden. Bringt man eine weitere Menge Braunstein hinzu, so erhält

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0128-4
DFG

man keine Kohlensäure mehr, es ist ja keine Schwefelsäure mehr da, um Oxalsäure in Freiheit zu setzen.

Daß man aus der Quantität der erhaltenen Kohlensäure die Menge des verwendbaren Sauerstoffs (des Mangansuperoxyds) ersehen könne, braucht hier nicht mehr erwähnt zu werden, indem diese Sache schon oben (§. 32) auseinander gesetzt worden ist. Daß man aber aus der Menge der erhaltenen Kohlensäure auch die Menge der zur Zersetzung des Mangansuperoxyds verwendeten Schwefelsäure finden kann, erscheint ebenso klar, wenn man sich erinnert, daß man für je ein Aeq. derjenigen Schwefelsäure, welche dazu gedient hat, Oxalsäure in Freiheit zu setzen, oder welche, wenn wir uns an der Stelle des kleesauren Kalis Kochsalz denken, dazu gedient haben würde, Salzsäure und somit Chlor abzuscheiden, 2 Aeq. Kohlensäure erhält, oder, was das Nämliche ist, für je ein Aeq. der überhaupt zur Zersetzung des Mangansuperoxyds verbrauchten Schwefelsäure, ein Aeq. Kohlensäure.

Betrachten wir nun die Veränderungen, welche eintreten werden, wenn der Braunstein kein reines Superoxyd ist, sondern außer diesem noch Manganoxydhydrat, oder Eisen, oder Kalk, oder Schwerspath enthält.

Den Gehalt des Braunsteins an Superoxyd werden wir unter allen Umständen richtig finden. Schwefelsäure ist ja im Ueberschuß, kleesaures Kali in genügender Menge vorhanden, kurz alle Bedingungen sind ja erfüllt, die wir eben als nothwendig erkannt haben.

Um uns nun das Verhältniß des Säureverbrauchs klar zu machen, wollen wir uns erst den Braunstein als aus 3 Aeq. Mangansuperoxyd und 2 Aeq. Schwerspath gemengt denken.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0129-2 DFG

Wir bringen ihn bei Gegenwart von oxalsaurem Kali zusammen mit 10 Aeq. Schwefelsäure. Wäre der genommene Braunstein reines Superoxyd, so würden wir erhalten 10 Aeq. Kohlensäure, das ist für 5,47 Grm. (die zu nehmende Menge) Schwefelsäure 3,00 Grm. Kohlensäure, denn

$$501 : 275 = 5{,}47 : 3{,}00.$$

Im gesetzten Falle erhalten wir aber nur 6 Aeq. Kohlensäure, die 4 Aeq. außerdem durch die Schwefelsäure noch in Freiheit gesetzter Oxalsäure bleiben als solche in Lösung, indem kein Sauerstoff mehr da ist, der sie in Kohlensäure verwandeln könnte. Bringen wir neues Mangansuperoxyd hinzu, so bekommen wir von diesen 4 Aeq. Oxalsäure noch 2 als Kohlensäure, und zwar erhalten wir dafür 4 Aeq. von letzterer. — Wir erhielten zuerst 6 Aeq., wir erhielten ferner 4 Aeq., zusammen also 10 Aeq. Kohlensäure, d. i. die Quantität, welche aus der genommenen Schwefelsäure entwickelt werden mußte, wenn keine anderweitig in Anspruch genommen worden ist.

Setzen wir jetzt statt des Schwerspaths, um den Fall recht einfach zu machen, Manganoxydul oder Kalk, so erhalten wir zuerst ebenfalls nur 6 Aeq. Kohlensäure, in der Flüssigkeit bleiben 4 Aeq. Schwefelsäure oder richtiger Oxalsäure, welche mit Mangansuperoxyd noch nicht in Gegenwirkung gekommen sind. Von diesen 4 Aeq. sind jedoch zwei nicht frei, sondern in Verbindung mit dem Manganoxydul oder Kalk vorhanden. Setzen wir daher jetzt mehr Mangansuperoxyd hinzu, so bekommen wir diesem Umstand zufolge, nicht 4 Aeq., sondern nur 2 Aeq. Kohlensäure. Wir erhalten demnach im Ganzen 8 Aeq., wir hätten erhalten müssen 10 Aeq. Die den fehlenden 2 Aeq. Kohlensäure entsprechenden 2 Aeq. Schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0130-4 DFG

felsäure sind demnach für die Kohlensäurebildung, oder, wenn wir statt des oxalsauren Kalis Kochsalz setzen, für die Chlorbereitung verloren gegangen.

Drückt man die Sache allgemein aus, so muß demnach gesagt werden:

Die Menge der Kohlensäure, welche man bei dem Verfahren weniger erhält als der angewandten Schwefelsäure entspricht, ist nach einfachen Aequivalenten proportional dem Verlust, den man an letzterer durch andere Substanzen erlitten hat.

Schließlich fügen wir noch die Resultate der Versuche bei, durch welche wir uns von der Richtigkeit der eben angeführten Methode überzeugt haben.

1. Um darüber Gewißheit zu erlangen, daß man beim Zusammenbringen von verdünnter Säure mit überschüssigem Mangansuperoxyd bei Gegenwart von kleesaurem Kali wirklich die der genommenen Säure entsprechende Menge Kohlensäure bekommt, behandelten wir 59,59 der pag. 86 erwähnten Salzsäure mit reinstem Pyrolusit. Wir erhielten 1,185 Kohlensäure, entsprechend 1,959 Salzsäure.

Das ist in 100 Theilen.

Aus dem Chlorsilber gefunden	Mittel aus den Versuchen mit doppelt kohlensaurem Natron	Aus dem Braunstein
3,45.	3,39.	3,29 *).

*) Aus diesem Versuch geht hervor, das man reinen Pyrolusit an der Stelle des doppeltkohlensauren Alkalis zur Acidimetrie benutzen könnte. Wir halten jedoch das letztere für geeigneter zu dem genannten Zwecke und haben deßhalb bei der Acidimetrie der Anwendung des Braunsteins gar nicht Erwähnung gethan.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0131-0 DFG

2. Wir mengten ferner 4 Theile eines möglichst reinen Ilmenauer Pyrolusits mit 1 Theil gebrannter Magnesia und verfuhren im Uebrigen genau nach der in diesem Paragraph beschriebenen Methode. Die angewandte Schwefelsäure wurde mit Baryt geprüft. Sie enthielt 77,65 Procent, daher 7,047 Grm. von derselben genommen werden mußten.

Wir erhielten als erste Gewichtsabnahme des Apparats 2,320 Grm.

Als Gewichtsabnahme im Ganzen 2,382 Grm. Die Resultate sind demnach folgende:

1. Procentgehalt an Manganfuperoxyd.

gefunden	berechnet
77,3	77,28 *).

2. Verbrauch an Salzsäure für 100 Theile des Braunsteins.

Zur Chlorgewinnung in Anwendung kommende:

gefunden	berechnet
141,6	141,5.

Ohne Nutzen zuzusetzende:

gefunden	berechnet
37,8	38,8.

Im Falle ein Braunstein kohlensauren Kalk enthalten sollte, so muß zuvor in einem Theile desselben die Kohlensäure nach unserer §. 3 angeführten Methode bestimmt werden, ehe man die Resultate berechnen kann. Die aus 2,98 Grm. des Braunsteins erhaltene Menge wird alsdann sowohl von der ersten als von der zweiten Gewichtsabnahme abgezogen, alles Uebrige

*) 100 Theile des Pyrolusits sind nach unserer obigen Analyse als 96,6 Theile reinen Manganfuperoxyds in Rechnung gebracht, die 3,4 übrigen Procenttheile aber als Schwerspath betrachtet worden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0132-5 DFG

aber bleibt sich gleich. Daß man bei einem geringen Gehalte von kohlensaurem Kalk zweckmäßiger ein Multiplum der Zahl 2,98 von dem Braunstein nimmt und die erhaltene Kohlensäure alsdann auf diese Menge berechnet, liegt auf der Hand.

§. 35.

Darstellung der Resultate.

Was die Bezeichnungsweise betrifft, durch welche man den Handelswerth der Braunsteinsorten ausdrückt, so kann hierbei, wie bei der Prüfung, entweder nur die Menge des verwendbaren Sauerstoffs in Betrachtung gezogen, oder auch gleichzeitig der erforderliche Aufwand an Säure berücksichtigt werden.

Im ersteren Falle erscheint es als das Einfachste und Anschaulichste, die Menge des verwendbaren Sauerstoffs auf Manganfuperoxyd zu berechnen und den Werth des Braunsteins demgemäß durch seinen Gehalt an Manganfuperoxyd auszudrücken. Man könnte zwar einwerfen, es sei dies eigentlich nicht richtig, indem ja die Braunsteine auch andere Manganerze (Psilomelan, Manganit) enthalten könnten, die kein Superoxyd seien und doch verwendbaren Sauerstoff enthielten. Dieser Einwurf würde aber lediglich das Wort und nicht die Sache betreffen, da der Gehalt an Manganfuperoxyd ja doch immer nur nach dem verwendbaren Sauerstoff berechnet und sonach, diesem proportional, für eine größere Menge Psilomelan ꝛc. nur die entsprechende von Manganfuperoxyd aufgeführt wird. Diese Darstellung stimmt mit der Gay-Lussacschen vollkommen überein, d. h. Braunstein von 100% Superoxydgehalt ist = solchem von 100 Grad Chlor nach Gay-Lussac.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0133-1 DFG

Soll in der Bezeichnung auch der Säureaufwand angeführt werden, so dürfte wiederum die Darstellungsweise mittelst eines Bruches die beste Anschauung gewähren.

Der Zähler gibt die Procenttheile des Braunsteins an Superoxyd, der Nenner die Menge Salzsäure an, welche für 100 Theile Braunstein zu dessen vollständiger Zersetzung aufgewendet werden muß; und zwar stellt man letzteren als aus zwei Zahlen bestehend dar, so daß deren erste die Menge der zur Chlorgewinnung wirklich in Anwendung kommenden Säure bezeichnet, während die andere die Quantität der unnütz zu verwendenden angibt. Reiner Pyrolusit würde demnach sein:

$$\text{Braunstein von } \frac{100}{167 + 0}$$

Reiner Psilomelan

$$\text{Braunstein von } \frac{55}{92 + 46}$$

Ein Gemenge von 9 Manganfuperoxyd mit 1 kohlensaurem Kalk

$$\text{Braunstein von } \frac{90}{150 + 7}$$

Um diese Darstellungsart möglichst zu erleichtern, haben wir hinten zwei Tabellen (Tab. VIII u. IX) angehängt. Auf der einen sind die Quantitäten wasserfreier Salzsäure angegeben, welche zur Zersetzung von 1 — 100 Theilen reinen Manganfuperoxyds erfordert werden; aus derselben läßt sich demnach die erste Zahl des Nenners geradezu ablesen. Die andere Tabelle besagt, welche Menge Salzsäure dem Gewicht der zu wenig erhaltenen Kohlensäure (§. 34, pag. 112) entspricht und zwar in Bezug auf 100 Theile Braunstein; d. h. sie gibt die zweiten Nennerzahlen unmittelbar an.

Schließlich bemerken wir noch, daß man, um die durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0134-7 DFG

diese Nennerzahlen angegebenen Säuremengen unter einander leicht vergleichbar zu machen, nur mit dem Zähler des Bruchs in die mit 100 multiplicirten Nennerzahlen zu dividiren braucht.

Man bekömmt hierdurch:

für reinen Pyrolusit $\frac{100}{167 + 0}$

für reinen Psilomelan $\frac{55}{167 + 83}$

für das Gemenge mit $\frac{1}{10}$ Kalk $\frac{90}{167 + 7,7}$

Die Nennerzahlen beziehen sich jetzt nicht mehr auf 100 Theile der Braunsteine, sondern auf die 100 Theile Superoxyd enthaltenden Quantitäten. Man ersieht aus diesen Brüchen, ebenso wie oben, einmal den Procentgehalt an Superoxyd und ferner, daß man im ersten Falle keine, im zweiten 83 Theile, im dritten 7,7 Theile Säure ohne Nutzen aufwenden muß, um 81 Chlor, d. i. die 100 Theilen Mangansuperoxyds entsprechende Menge, zu gewinnen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0135-2 DFG

Tabelle I.

Auf dieser Tabelle kann

1. aus den gefundenen Procenttheilen Wassers der Pottasche und Soda (Columne I) oder was dasselbe ist, aus der Anzahl von Decigrammen, welche zur Ausgleichung des Glühverlustes von 10 Grm. Substanz (vergl. §. 13 u. §. 16) erfordert werden, der Nenner des Bruchs nach unserer Bezeichnungsweise (§. 9) unmittelbar ersehen werden (Col. III).

Die Tabelle besagt

2. und zwar für alle Artikel, deren Geld- oder Wirkungs-Werth sich proportional mit dem Procentgehalt an einem Bestandtheil ändert (also für Pottasche, Soda, Säuren, Braunstein u. s. w.) wieviel einer Waare von beliebigem Procentgehalt einer Waare von jedem andern Procentgehalt in Bezug auf Wirkung und Werth des betreffenden Bestandtheiles entspricht.

I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.	I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz.	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.
0,0	100,0	100,0	2,5	97,5	102,6
0,5	99,5	100,5	3,0	97,0	103,1
1,0	99,0	101,0	3,5	96,5	103,6
1,5	98,5	101,6	4,0	96,0	104,2
2,0	98,0	102,0	4,5	95,5	104,7

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0136-8
DFG

I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.	I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.
5,0	95,0	105,2	17,5	82,5	121,6
5,5	94,5	105,8	18,0	82,0	122,2
6,0	94,0	106,4	18,5	81,5	122,8
6,5	93,5	106,9	19,0	81,0	123,4
7,0	93,0	107,5	19,5	80,5	124,2
7,5	92,5	108,1	20,0	80,0	125,0
8,0	92,0	108,7	20,5	79,5	125,8
8,5	91,5	109,3	21,0	79,0	126,6
9,0	91,0	110,0	21,5	78,5	127,3
9,5	90,5	110,5	22,0	78,0	128,1
10,0	90,0	111,1	22,5	77,5	129,0
10,5	89,5	111,7	23,0	77,0	130,0
11,0	89,0	112,3	23,5	76,5	130,8
11,5	88,5	112,9	24,0	76,0	131,6
12,0	88,0	113,6	24,5	75,5	132,4
12,5	87,5	114,3	25,0	75,0	133,3
13,0	87,0	114,9	25,5	74,5	134,2
13,5	86,5	115,6	26,0	74,0	135,1
14,0	86,0	116,2	26,5	73,5	136,0
14,5	85,5	116,9	27,0	73,0	137,0
15,0	85,0	117,6	27,5	72,5	137,9
15,5	84,5	118,3	28,0	72,0	138,8
16,0	84,0	119,0	28,5	71,5	139,8
16,5	83,5	119,7	29,0	71,0	140,8
17,0	83,0	120,4	29,5	70,5	141,8

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0137-4 DFG

I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.	I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.
30,0	70,0	142,8	42,5	57,5	173,9
30,5	69,5	143,8	43,0	57,0	175,4
31,0	69,0	144,9	43,5	56,5	176,9
31,5	68,5	145,9	44,0	56,0	178,5
32,0	68,0	147,0	44,5	55,5	180,1
32,5	67,5	148,1	45,0	55,0	181,8
33,0	67,0	149,2	45,5	54,5	183,5
33,5	66,5	150,3	46,0	54,0	185,1
34,0	66,0	151,5	46,5	53,5	186,8
34,5	65,5	152,6	47,0	53,0	188,6
35,0	65,0	153,8	47,5	52,5	190,5
35,5	64,5	155,0	48,0	52,0	192,3
36,0	64,0	156,2	48,5	51,5	194,1
36,5	63,5	157,4	49,0	51,0	196,0
37,0	63,0	158,7	49,5	50,5	198,0
37,5	62,5	159,9	50,0	50,0	200,0
38,0	62,0	161,2	50,5	49,5	202,0
38,5	61,5	162,6	51,0	49,0	204,0
39,0	61,0	164,0	51,5	48,5	206,1
39,5	60,5	165,3	52,0	48,0	208,3
40,0	60,0	166,6	52,5	47,5	210,5
40,5	59,5	168,2	53,0	47,0	212,7
41,0	59,0	169,9	53,5	46,5	215,0
41,5	58,5	171,1	54,0	46,0	217,4
42,0	58,0	172,4	54,5	45,5	219,8

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0138-9
DFG

I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.	I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.
55,0	45,0	222,2	67,5	32,5	307,7
55,5	44,5	224,7	68,0	32,0	312,5
56,0	44,0	227,2	68,5	31,5	317,5
56,5	43,5	229,8	69,0	31,0	322,5
57,0	43,0	232,5	69,5	20,5	327,9
57,5	42,5	235,2	70,0	30,0	333,3
58,0	42,0	238,0	70,5	39,5	339,0
58,5	41,5	240,9	71,0	29,0	344,8
59,0	41,0	243,9	71,5	28,5	350,9
59,5	40,5	246,9	72,0	28,0	357,1
60,0	40,0	250,0	72,5	27,5	363,7
60,5	39,5	253,2	73,0	27,0	370,3
61,0	39,0	256,4	73,5	26,5	377,5
61,5	38,5	259,7	74,0	26,0	384,6
62,0	38,0	263,1	74,5	25,5	392,3
62,5	37,5	266,6	75,0	25,0	400,0
63,0	37,0	270,2	75,5	24,5	408,3
63,5	36,5	274,0	76,0	24,0	416,6
64,0	36,0	277,8	76,5	23,5	425,6
64,5	35,5	281,7	77,0	23,0	434,7
65,0	35,0	285,7	77,5	22,5	444,6
65,5	34,5	289,9	78,0	22,0	454,5
66,0	34,0	294,1	78,5	21,5	465,3
66,5	33,5	298,5	79,0	21,0	476,1
67,0	33,0	303,0	79,5	20,5	488,1

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0139-8 DFG

I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.	I. Wassergehalt in Procenten	II. Procentgehalt an wirkender Substanz	III. Nenner des Bruchs in Bezug auf I. — Ersatzzahl in Bezug auf II.
80,0	20,0	500,0	90,0	10,0	1000
80,5	19,5	513,1	90,5	9,5	1050
81,0	19,0	526,3	91,0	9,0	1111
81,5	18,5	540,9	91,5	8,5	1180
82,0	18,0	555,5	92,0	8,0	1250
82,5	17,5	571,8	92,5	7,5	1339
83,0	17,0	588,2	93,0	7,0	1428
83,5	16,5	606,6	93,5	6,5	1547
84,0	16,0	625,0	94,0	6,0	1666
84,5	15,5	645,8	94,5	5,5	1833
85,0	15,0	666,6	95,0	5,0	2000
85,5	14,5	690,5	95,5	4,5	2250
86,0	14,0	714,3	96,0	4,0	2500
86,5	13,5	741,7	96,5	3,5	2916
87,0	13,0	769,2	97,0	3,0	3333
87,5	12,5	801,2	97,5	2,5	4166
88,0	12,0	833,3	98,0	2,0	5000
88,5	11,5	871,1	98,5	1,5	7500
89,0	11,0	909,0	99,0	1,0	10,000
89,5	10,5	954,5	99,5	0,5	20,000

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0140-9
DFG

Tabelle II.

Tabelle, welche die dem kohlensauren Kali entsprechenden Mengen von Kali und von Kalihydrat (KO, HO) angibt.

Kohlensaures Kali	Kali	Kalihydrat	Kohlensaures Kali	Kali	Kalihydrat
1	0,68	0,81	21	14,32	17,07
2	1,36	1,62	22	15,00	17,88
3	2,05	2,44	23	15,68	18,69
4	2,73	3,25	24	16,36	19,50
5	3,41	4,06	25	17,05	20,31
6	4,09	4,87	26	17,73	21,12
7	4,77	5,69	27	18,41	21,93
8	5,46	6,50	28	19,09	22,74
9	6,14	7,31	29	19,77	23,55
10	6,82	8,13	30	20,46	24,39
11	7,50	8,94	31	21,14	25,20
12	8,18	9,75	32	21,82	26,01
13	8,87	10,56	33	22,50	26,82
14	9,60	11,37	34	23,18	27,63
15	10,23	12,18	35	23,86	28,44
16	10,91	12,99	36	24,54	29,25
17	11,59	13,80	37	25,22	30,06
18	12,28	14,61	38	25,90	30,87
19	12,96	15,42	39	26,58	31,68
20	13,64	16,26	40	27,28	32,52

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0141-5
DFG

Kohlensaures Kali	Kali	Kalihydrat	Kohlensaures Kali	Kali	Kalihydrat
41	27,96	33,33	67	45,66	54,45
42	28,64	34,14	68	46,34	55,26
43	29,32	34,95	69	47,02	56,07
44	30,00	35,76	60	47,70	56,89
45	30,68	36,57	71	48,38	57,70
46	31,36	37,38	72	49,06	58,51
47	32,04	38,19	73	49,74	59,32
48	32,72	39,00	74	50,42	60,13
49	33,40	39,81	75	51,10	60,94
50	34,10	40,64	76	51,78	61,75
51	34,78	41,45	77	52,46	62,56
52	35,46	42,26	78	53,14	63,37
53	36,14	43,07	79	53,87	64,19
54	36,82	43,88	80	54,56	65,02
55	37,50	44,69	81	55,24	65,83
56	38,18	45,51	82	55,92	66,64
57	38,86	46,32	83	56,60	67,46
58	39,54	47,14	84	57,28	68,27
59	40,22	47,95	85	57,96	69,09
60	40,90	48,76	86	58,64	69,90
61	41,58	49,57	87	59,32	70,71
62	42,26	50,38	88	60,00	71,52
63	42,94	51,19	89	60,68	72,33
64	43,62	52,01	90	61,36	73,15
65	44,30	52,82	91	62,05	73,96
66	44,98	53,63	92	62,73	74,77

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0142-1
DFG

Kohlensaures Kali	Kali	Kalihydrat	Kohlensaures Kali	Kali	Kalihydrat
93	63,41	75,58	97	66,13	78,83
94	64,09	76,40	98	66,81	79,64
95	64,77	77,21	99	67,49	80,45
96	65,45	78,02	100	68,20	81,28

Tabelle III.

Tabelle, welche die dem kohlensauren Natron entsprechenden Mengen von Natron und von Natronhydrat (NaO, HO) angibt.

Kohlensaures Natron	Natron	Natronhydrat	Kohlensaures Natron	Natron	Natronhydrat
1	0,59	0,75	12	7,04	9,06
2	1,17	1,51	13	7,63	9,81
3	1,76	2,26	14	8,22	10,57
4	2,35	3,02	15	8,81	11,32
5	2,93	3,77	16	9,39	12,08
6	3,52	4,53	17	9,98	12,83
7	4,11	5,28	18	10,57	13,59
8	4,69	6,04	19	11,15	14,35
9	5,28	6,79	20	11,74	15,11
10	5,87	7,55	21	12,33	15,86
11	6,46	8,30	22	12,91	16,62

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0143-6 DFG

Kohlensaures Natron	Natron	Natronhydrat	Kohlensaures Natron	Natron	Natronhydrat
23	13,50	17,37	49	28,75	36,99
24	14,09	18,13	50	29,35	37,75
25	14,68	18,88	51	29,94	38,50
26	15,26	19,64	52	30,52	39,26
27	15,85	20,39	53	31,11	40,01
28	16,44	21,17	54	31,70	40,77
29	17,03	21,91	55	32,28	41,52
30	17,61	22,65	56	32,86	42,28
31	18,21	23,40	57	33,45	43,03
32	18,80	24,16	58	34,04	43,79
33	19,38	24,91	59	34,63	44,54
34	19,97	25,67	60	35,22	45,30
35	20,56	26,42	61	38,81	46,05
36	21,14	27,17	62	36,40	46,81
37	21,73	27,93	63	36,98	47,56
38	22,32	28,69	64	37,57	48,32
39	22,90	29,44	65	38,16	49,07
40	23,48	30,20	66	38,74	49,83
41	24,07	30,95	67	39,33	50,58
42	24,66	31,71	68	39,91	51,34
43	25,24	32,46	69	40,50	52,09
44	25,83	33,21	70	41,09	52,85
45	26,41	33,96	71	41,68	53,60
46	27,00	34,71	72	42,26	54,36
47	27,59	35,47	73	42,85	55,11
48	28,17	36,23	74	43,44	55,87

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0144-2
DFG

Kohlensaures Natron	Natron	Natronhydrat	Kohlensaures Natron	Natron	Natronhydrat
75	44,02	56,62	88	51,66	66,44
76	44,61	57,38	89	52,25	67,19
77	45,20	58,13	90	52,83	67,95
78	45,79	58,89	91	53,42	68,70
79	46,37	59,64	92	54,00	69,46
80	46,96	60,40	93	55,59	70,21
81	47,55	61,15	94	55,17	70,97
82	48,13	61,91	95	55,76	71,72
83	48,72	62,66	96	56,35	72,48
84	49,31	63,42	97	56,93	73,23
85	49,90	64,17	98	57,52	73,99
86	50,49	64,93	99	58,10	74,74
87	51,07	65,68	100	58,70	75,50

Tabelle IV.

Tabelle, aus welcher der Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure und an Schwefelsäurehydrat bei Schwefelsäure von verschiedenem specifischem Gewicht (Temp. + 15,5° C.) ersehen werden kann.

Schwefelsäurehydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure	Schwefelsäurehydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure
100	1,8485	81,54	97	1,8439	79,09
99	1,8475	80,72	96	1,8410	78,28
98	1,8460	79,90	95	1,8376	77,40

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0145-8 DFG

Schwefelsäure-hydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure	Schwefelsäure-hydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure
94	1,8336	76,65	68	1,5760	55,45
93	1,8290	75,83	67	1,5648	54,63
92	1,8233	75,02	66	1,5503	53,82
91	1,8179	74,20	65	1,5390	53,00
90	1,8115	73,39	64	1,5280	52,18
89	1,8043	72,57	63	1,5170	51,37
88	1,7962	71,75	62	1,5066	50,55
87	1,7870	70,94	61	1,4960	49,74
86	1,7774	70,12	60	1,4860	48,92
85	1,7673	69,31	59	1,4060	48,11
84	1,7570	68,49	58	1,4660	47,29
83	1,7465	67,68	57	1,4560	46,58
82	1,7360	66,86	56	1,4460	45,68
81	1,7245	66,05	55	1,4360	44,85
80	1,7120	65,23	54	1,4265	44,03
79	1,6993	64,42	53	1,4170	43,22
78	1,6870	63,60	52	1,4073	42,40
77	1,6750	62,78	51	1,3977	41,58
76	1,6630	61,97	50	1,3884	40,77
75	1,6520	61,15	49	1,3788	39,95
74	1,6415	60,34	48	1,3697	39,14
73	1,6321	59,55	47	1,3612	38,32
72	1,6204	58,71	46	1,3530	37,51
71	1,6090	57,89	45	1,3440	36,69
70	1,5975	57,08	44	1,3345	35,88
69	1,5868	56,26	43	1,3255	35,06

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0146-3
DFG

Schwefelsäure-hydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure	Schwefelsäure-hydrat	Spec. Gew.	Wasserfreie Säure
42	1,3165	34,25	21	1,1480	17,12
41	1,3080	33,43	20	1,1410	16,31
40	1,2999	32,61	19	1,1330	15,49
39	1,2913	31,80	18	1,1246	14,68
38	1,2826	30,98	17	1,1165	13,86
37	1,2740	30,17	16	1,1090	13,05
36	1,2654	29,35	15	1,1019	12,23
35	1,2572	28,54	14	1,0953	11,41
34	1,2490	27,72	13	1,0887	10,60
33	1,2409	26,91	12	1,0809	9,78
32	1,2334	26,09	11	1,0743	8,97
31	1,2260	25,28	10	1,0682	8,15
30	1,2184	24,46	9	1,0614	7,34
29	1,2108	23,65	8	1,0544	6,52
28	1,2032	22,83	7	1,0477	5,71
27	1,1956	22,01	6	1,0405	4,89
26	1,1876	21,20	5	1,0336	4,08
25	1,1792	20,38	4	1,0268	3,26
24	1,1706	19,57	3	1,0206	2,46
23	1,1626	18,75	2	1,0140	1,63
22	1,1549	17,94	1	1,0074	0,8154

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0147-9
DFG

Tabelle V.

Tabelle, aus welcher der Gehalt der Salzsäure an salzsaurem Gas bei verschiedenem specifischem Gewicht ersehen werden kann.

Specifisches Gewicht	Salzsaures Gas	Specifisches Gewicht	Salzsaures Gas
1,2000	40,777	1,1661	33,437
1,1982	40,369	1,1641	33,029
1,1964	39,961	1,1620	32,621
1,1946	39,554	1,1599	32,213
1,1928	39,146	1,1578	31,805
1,1910	38,738	1,1557	31,398
1,1893	38,330	1,1537	30,990
1,1875	37,923	1,1515	30,582
1,1857	37,516	1,1494	30,174
1,1846	37,108	1,1473	29,767
1,1822	36,700	1,1452	29,359
1,1802	36,292	1,1431	28,951
1,1782	35,884	1,1410	28,544
1,1762	35,476	1,1389	28,136
1,1741	35,068	1,1369	27,728
1,1721	34,660	1,1349	27,311
1,1701	34,252	1,1328	26,913
1,1681	33,845	1,1308	26,505

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0148-5
DFG

Specifisches Gewicht	Salzsaures Gas	Specifisches Gewicht	Salzsaures Gas
1,1287	26,098	1,0758	15,494
1,1267	25,690	1,0638	15,087
1,1247	25,282	1,0718	14,679
1,1226	24,874	1,0697	14,271
1,1206	24,466	1,0677	13,863
1,1185	24,058	1,0657	13,456
1,1164	23,650	1,0637	13,049
1,1143	23,242	1,0617	12,641
1,1123	22,834	1,0597	12,233
1,1102	22,426	1,0577	11,825
1,1082	22,019	1,0557	11,418
1,1061	21,611	1,0537	11,010
1,1041	21,203	1,0517	10,602
1,1020	20,796	1,0497	10,194
1,1000	20,388	1,0477	9,786
1,0980	19,980	1,0457	9,379
1,0960	19,572	1,0437	8,971
1,0939	19,165	1,0417	8,563
1,0919	18,757	1,0397	8,155
1,0899	18,349	1,0377	7,747
1,0879	17,941	1,0357	7,340
1,0859	17,534	1,0337	6,932
1,0838	17,126	1,0318	6,524
1,0818	16,718	1,0298	6,116
1,0798	16,310	1,0279	5,709
1,0778	15,902	1,0259	5,301

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0149-4 DFG

Specifisches Gewicht	Salzsaures Gas	Specifisches Gewicht	Salzsaures Gas
1,0239	4,893	1,0120	2,447
1,0220	4,486	1,0100	2,039
1,0200	4,078	1,0080	1,631
1,0180	3,670	1,0060	1,124
1,0160	3,262	1,0040	0,816
1,0140	2,854	1,0020	0,408

Tabelle VI.

Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenem specifischem Gewicht.

Spec. Gewicht	Säure-procente	Spec. Gewicht	Säure-procente	Spec. Gewicht	Säure-procente	Spec. Gewicht	Säure-procente
1,500	79,7	1,479	73,3	1,453	66,9	1,423	60,6
1,498	78,9	1,476	72,5	1,450	66,1	1,419	59,8
1,496	78,1	1,473	71,7	1,446	65,3	1,415	59,0
1,494	77,3	1,470	70,9	1,442	64,5	1,411	58,2
1,491	76,5	1,467	70,1	1,439	63,8	1,406	57,4
1,488	75,7	1,464	69,3	1,435	63,0	1,402	56,6
1,485	74,9	1,460	68,5	1,431	62,2	1,398	55,8
1,482	74,1	1,457	67,7	1,427	61,4	1,394	55,0

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0150-5
DFG

Spec. Gewicht	Säure-procente	Spec. Gewicht	Säure-procente	Spec. Gewicht	Säure-procente	Spec. Gewicht	Säure-procente
1,388	54,2	1,300	40,6	1,196	27,1	1,093	13,5
1,383	53,4	1,295	39,8	1,189	26,3	1,088	12,7
1,378	52,6	1,289	39,0	1,183	25,5	1,082	11,9
1,373	51,8	1,283	38,3	1,177	24,7	1,076	11,2
1,368	51,1	1,276	37,5	1,171	23,9	1,071	10,4
1,363	50,2	1,270	36,7	1,165	23,1	1,065	9,6
1,358	49,4	1,264	35,9	1,159	22,3	1,059	8,8
1,353	48,6	1,258	35,1	1,153	21,5	1,054	8,0
1,348	47,8	1,252	34,3	1,146	20,7	1,048	7,2
1,343	47,0	1,246	33,5	1,140	19,9	1,043	6,4
1,338	46,2	1,240	32,7	1,134	19,1	1,037	5,6
1,332	45,4	1,234	31,9	1,129	18,3	1,032	4,8
1,327	44,6	1,228	31,1	1,123	17,5	1,027	4,0
1,322	43,8	1,221	30,3	1,117	16,7	1,021	3,2
1,316	43,0	1,215	29,5	1,111	15,9	1,016	2,4
1,311	42,2	1,208	28,7	1,105	15,1	1,011	1,6
1,306	41,4	1,202	27,9	1,099	14,3	1,005	0,8

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0151-1
DFG

Tabelle VII.

Tabelle, aus welcher man das Verhältniß des Essigsäure-hydrats zur wasserfreien Essigsäure ersehen kann.

Wasserfreie Essigsäure	Essigsäure-hydrat	Wasserfreie Essigsäure	Essigsäure-hydrat	Wasserfreie Essigsäure	Essigsäure-hydrat
1	1,18	21	24,78	41	48,38
2	2,36	22	25,96	42	49,56
3	3,54	23	27,14	43	50,74
4	4,72	24	28,32	44	51,92
5	5,90	25	29,50	45	53,10
6	7,08	26	30,68	46	54,28
7	8,26	27	31,86	47	55,46
8	9,44	28	33,04	48	56,64
9	10,62	29	34,22	49	57,82
10	11,80	30	35,40	50	59,00
11	12,98	31	36,58	51	60,18
12	14,16	32	37,76	52	61,36
13	15,34	33	38,94	53	62,54
14	16,52	34	40,12	54	63,72
15	17,70	35	41,30	55	64,90
16	18,88	36	42,48	56	66,08
17	20,06	37	43,66	57	67,26
18	21,24	38	44,84	58	68,44
19	22,42	39	46,02	59	69,62
20	23,60	40	47,20	60	70,80

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0152-6
DFG

Wasserfreie Essigsäure	Essigsäure-hydrat	Wasserfreie Essigsäure	Essigsäure-hydrat	Wasserfreie Essigsäure	Essigsäure-hydrat
61	71,98	69	81,42	77	90,86
62	73,16	70	82,60	78	92,04
63	74,34	71	83,78	79	93,22
64	75,52	72	84,96	80	94,40
65	76,70	73	86,14	81	95,58
66	77,88	74	87,32	82	96,76
67	79,06	75	88,50	83	97,94
68	80,24	76	89,68	84	99,12

Tabelle VIII.

Tabelle, aus welcher man ersehen kann, wie viel wasserfreie Salzsäure reines Mangansuperoxyd zur Zersetzung bedarf.

Mangan-superoxyd	Wasserfreie Salzsäure	Mangan-superoxyd	Wasserfreie Salzsäure	Mangan-superoxyd	Wasserfreie Salzsäure
1	1,66	8	13,33	15	24,96
2	3,33	9	14,99	16	26,62
3	4,99	10	16,66	17	28,28
4	6,66	11	18,32	18	29,94
5	8,33	12	19,98	19	31,60
6	9,99	13	21,64	20	33,32
7	11,66	14	23,30	21	34,98

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0153-2 DFG

Mangan-superoxyd	Wasserfreie Salzsäure	Mangan-superoxyd	Wasserfreie Salzsäure	Mangan-superoxyd	Wasserfreie Salzsäure
22	36,64	49	81,63	75	124,9
23	38,30	50	83,30	76	126,6
24	39,96	51	84,96	77	128,3
25	41,62	52	86,63	78	129,9
26	43,28	53	88,29	79	131,6
27	44,94	54	89,96	80	133,3
28	46,60	55	91,63	81	134,9
29	48,26	56	93,29	82	136,6
30	49,98	57	94,96	83	138,2
31	51,64	58	96,63	84	139,9
32	53,30	59	98,29	85	141,6
33	54,96	60	99,96	86	143,2
34	56,62	61	101,6	87	144,9
35	58,28	62	103,2	88	146,6
36	59,94	63	104,9	89	148,3
37	61,60	64	106,6	90	149,9
38	63,26	65	108,3	91	151,6
39	64,92	66	109,9	92	153,3
40	66,64	67	111,6	93	154,9
41	68,30	68	113,3	94	156,6
42	69,96	69	114,9	95	158,3
43	71,62	70	116,6	96	159,9
44	73,29	71	118,3	97	161,6
45	74,97	72	119,9	98	163,2
46	76,63	73	121,6	99	164,9
47	78,30	74	123,3	100	166,6
48	79,96				

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0154-8
DFG

Tabelle IX.

Tabelle, aus welcher man ersehen kann, wieviel Salzsäure bei der Zersetzung unreiner Braunsteinsorten ohne Nutzen aufgewendet wird, vergl. §. 34.

Zu wenig erhaltene Kohlensäure	Unnütz verwendete Salzsäure für 100 Th. Braunstein	Zu wenig erhaltene Kohlensäure	Unnütz verwendete Salzsäure für 100 Th. Braunstein
3,00	166,6	2,05	113,6
2,95	163,4	2,00	110,8
2,90	160,6	1,95	108,0
2,85	157,9	1,90	105,2
2,80	155,1	1,85	102,5
2,75	152,4	1,80	99,7
2,70	159,6	1,75	96,9
2,65	146,8	1,70	94,2
2,60	144,0	1,65	91,4
2,55	141,3	1,60	88,6
2,50	138,5	1,55	85,8
2,45	135,6	1,50	83,1
2,40	132,9	1,45	80,3
2,35	130,1	1,40	77,6
2,30	127,4	1,35	74,8
2,25	124,6	1,30	72,0
2,20	121,8	1,25	69,2
2,15	119,1	1,20	66,5
2,10	116,3	1,15	63,7

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0155-3
DFG

Zu wenig erhaltene Kohlensäure	Unnütz verwendete Salzsäure für 100 Th. Braunstein	Zu wenig erhaltene Kohlensäure	Unnütz verwendete Salzsäure für 100 Th. Braunstein
1,10	60,9	0,55	30,4
1,05	58,2	0,50	27,7
1,00	55,4	0,45	24,9
0,95	52,6	0,40	22,1
0,90	49,8	0,35	19,3
0,85	47,0	0,30	16,6
0,80	44,3	0,25	13,8
0,75	41,5	0,20	11,0
0,70	38,7	0,15	8,3
0,65	36,0	0,10	5,5
0,60	33,2	0,05	2,7

Nachschrift.

Herr Mechanikus Fuhr in Gießen hält auf unsere Veranlassung hin alle zur Alkalimetrie, Säure- und Braunstein-Prüfung nöthigen Apparate (Wagen, Gewichte, Spirituslampen, Schälchen, Kohlensäureapparate u. s. w.), so wie die erforderlichen Chemikalien (doppeltkohlensaures Natron, neutrales oxalsaures Natron ꝛc.) vorräthig. Die Gegenstände sind sämmtlich ihrem Zwecke vollkommen entsprechend und werden von Herrn Fuhr sowohl im Ganzen (als vollständige Apparate in Kasten), so wie im Einzelnen zu billigen, festgestellten Preisen erlassen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0156-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0157-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0158-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0160-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-26845-p0161-6
DFG