Methode zur Analyse alkalischer Mineralwasser.

Von

R. Fresenius.

Im Laufe des letzten Jahres hatte ich Veranlassung die 5 Mineralquellen des Bades Neudorf in Böhmen wie einige andere Mineralwasser zu untersuchen, welche alle doppeltkohlensaures Natron enthielten und von denen sich namentlich die Neudorfer Quellen auch durch einen hohen Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul auszeichneten.

Ich hatte dadurch Veranlassung die Methode zur Analyse alkalischer Mineralwasser, welche in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Auflage §. 209 ff. angegeben ist, einer neuen Prüfung zu unterwerfen und dieselbe in nicht wenigen Punkten zu verbessern.

Ich theile nun im Folgenden die von mir bei der Analyse der Neudorfer Quellen befolgte Methode mit und nehme — damit dieselbe eine vollständige Anleitung zur Analyse alkalischer, namentlich auch eisenhaltiger Mineralwasser darstellt — in kürzester Fassung oder unter Hinweisung auf die betreffenden Paragraphen meiner Anleitung zur quantitativen Analyse auch diejenigen Bestimmungen auf, welche Neues nicht enthalten.

a. Bestimmung des Chlors, Broms und Jods zusammen.

Etwa 2000 Grm. Wasser werden im Wasserbade auf ungefähr ein Viertel eingedampft. Man filtrirt, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und wägt den erhaltenen Niederschlag entweder so oder nach dem Glühen im Wasserstoffstrom.

b. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, Mangans, der Thonerde, des Kalks und der Magnesia.

Etwa 7000 Grm. Wasser, der Inhalt einer grossen Flasche, werden mit Salzsäure angesäuert und in grossen Platinschalen, zuletzt im Wasserbade, völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Salzsäure befeuchtet, Wasser zugefügt, erwärmt, die Kieselsäure abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Nach dem Wägen wird sie mit Fluorammonium und Schwefelsäure erhitzt. Etwaige nicht verflüchtigbare Antheile (Spuren von schwefelsaurem Baryt) werden in Abzug gebracht.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zunächst mit Ammon gefällt, der Niederschlag nach dem Erwärmen abfiltrirt und ausge-

waschen. Man löst den grösstentheils aus Eisenoxydhydrat bestehenden Niederschlag wieder in Salzsäure, neutralisirt bis fast zum Trübwerden mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon, kocht und filtrirt den jetzt von Mangan und alkalischen Erden ganz freien Niederschlag ab. Wenn in dem Filtrate durch Ammon noch Spuren eines Niederschlages erhalten werden, so filtrirt man sie besonders ab, löst in ganz wenig Salzsäure, fällt nochmals mit Ammon und filtrirt wieder ab. Das Filtrat vereinigt man mit dem erst erhaltenen.

Der grössere Niederschlag von basischem Eisenoxydsalz und der durch Ammon erhaltene geringe werden nunmehr wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas chemisch reinem Weinstein (Weinsteinsäure ist oft etwas thonerdehaltig) versetzt, Ammon zugefügt und das Eisen aus der klaren Flüssigkeit durch Fällern mit Schwefelammonium in einem fast gefüllten, verschlossen stehenden Kochfläschchen abgeschieden und so von Thonerde und Phosphorsäure getrennt. Man löst das Eisensulfür in Salzsäure, oxydirt die Lösung mit Salpetersäure, fällt mit Ammon und wägt das durch Glühen des Niederschlages erhaltene Eisenoxyd. Nach dem Wägen löst man es in rauchender Salzsäure um festzustellen, ob kein grösserer Rückstand bleibt als er der Filterasche entspricht.

Die von dem Eisensulfür abfiltrirte Flüssigkeit dampft man unter Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron, welche durch Sättigen mit Kohlensäure von jeder Spur von Thonerde befreit ist, in einer Platinschale zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter Zusatz von etwas reinem Salpeter, weicht mit Wasser auf, löst in Salzsäure, filtrirt und fällt mit Ammon. Man erhält meist einige Flöckchen von phosphorsaurer Thonerde. Ob es nur solche ist, ergibt sich daraus, dass im Filtrate durch molybdänsaures Ammon noch weitere Phosphorsäure ausgefällt wird, was in der Regel der Fall ist.

Die das Mangan, den Kalk und die Magnesia enthaltenden Filtrate werden concentrirt, dann das Mangan durch Schwefelammonium ausgefällt. Die fast gefüllte Kochflasche bleibt verschlossen 24 Stunden stehen. Nach dem Filtriren und Auswaschen löst man das Mangan nochmals in Salzsäure und fällt wiederum in gleicher Weise mit Schwefelammonium. Schliesslich wird das Mangansulfür mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom geglüht, als solches gewogen und auf seine Reinheit geprüft.

Die Filtrate werden mit Salzsäure erhitzt und eingedampft, der Schwefel abfiltrirt und aus dem Filtrate der Kalk mit Ammon und oxalsaurem Ammon gefällt. Nach dem Absitzen filtrirt man, wäscht aus,

löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon und etwas reinem oxalsaurem Ammon und führt schliesslich den oxalsauren Kalk zum Behufe der Wägung in kohlen sauren Kalk oder in Aetzkalk über.

Die vereinigten Filtrate verdampft man zur Trockne, verjagt durch Glühen des Rückstandes in einer Platinschale die Ammonsalze, befeuchtet mit Salzsäure, verdampft damit im Wasserbade zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und fällt, nachdem man sich durch Prüfung einer dann wieder zuzufügenden kleinen Probe die Ueberzeugung verschafft, dass die Flüssigkeit mit Ammon und oxalsaurem Ammon klar bleibt, die Magnesia mit phosphorsaurem Natron-Ammon unter Ammoniakzusatz, um sie schliesslich als pyrophosphorsaure Magnesia zu wägen.

c. Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien.

Etwa 3000 Grm. Wasser, der Inhalt von einer oder von zwei Flaschen, werden mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und die Kieselsäure abgeschieden wie in b. Das Filtrat, welches keinen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthalten darf, fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Chlorbaryum in der Hitze. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird erst so gewogen, dann mit Salzsäure erwärmt und ausgewaschen. Die erhaltene saure Lösung dampft man unter Zusatz einiger Tropfen Chlorbaryumlösung fast zur Trockne, setzt Wasser zu, filtrirt, vereinigt die hier erhaltene geringe Menge schwefelsauren Baryts mit der Hauptmenge und wägt den so gereinigten Niederschlag wieder. Das so erhaltene Gewicht ist als das genaue zu betrachten.

Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung unter Zusatz reiner, etwas im Ueberschuss zugesetzter Kalkmilch gekocht. Man filtrirt und fällt das Filtrat mit kohlen saurem und oxalsaurem Ammon. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale und wiederholt sodann die Abscheidung der Magnesia, von der immer noch kleine Mengen vorhanden sind, etc. in gleicher Weise aber unter Verwendung sehr genau bemessener kleiner Reagentienmengen. Nach Verjagung der Ammonsalze durch gelindes Glühen werden schliesslich die in einer bedeckten Platinschale enthaltenen Chloralkalimetalle gewogen.

Um das darin enthaltene Chlorkalium von Chlornatrium und der geringen Menge Chlorlithium zu scheiden, führt man alle durch Zusatz

überschüssigen Platinchlorids in Platindoppelsalze über, behandelt die fast trockenen mit Weingeist von 80 Vol. Proc. filtrirt und wäscht mit Weingeist aus. Nachdem das Kaliumplatinchlorid in eine kleine gewogene Platinschale abgespült ist, löst man die Reste auf dem Filterchen in siedendem Wasser, verdampft das Ganze zur Trockne und wägt das bei 130° C. getrocknete Kaliumplatinchlorid. Um es auf seine Reinheit zu prüfen, behandelt man es wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers, giesst die Lösung in ein Porzellanschälchen ab, setzt etwas Platinchlorid zu, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, behandelt mit Weingeist, filtrirt, löst die kleine Menge zurückgebliebenen Kaliumplatinchlorids nach dem Auswaschen mit Weingeist in etwas siedendem Wasser, verdampft die Lösung in dem die Hauptmenge des Kaliumplatinchlorids enthaltenden Schälchen, trocknet bei 130° C. und wägt. Stimmt dieses Gewicht nicht mit dem früheren überein, so ist dies ein Zeichen, dass dem erstgewogenen Kaliumplatinchlorid noch etwas Lithium- oder Natriumplatinchlorid beigemischt gewesen war. Das letzte Gewicht wird als das richtige betrachtet. Die Menge des Chlornatriums ergibt sich, indem man von der Summe der Chloralkalimetalle die des Chlorkaliums und die des — nach unten anzugebender Methode zu ermittelnden — Chlorlithiums abzieht.

Um ganz sicher zu sein, dass die Chloralkalimetalle keine kleinen Reste von alkalischen Erden mehr enthalten, verdampft man die Lösung des Natrium-Lithiumplatinchlorids zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Wasserstoffstrom, behandelt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Lösung von dem metallischen Platin ab und prüft erst mit etwas Schwefelsäure auf Baryt, dann mit Ammon und oxalsaurem Ammon auf Kalk, endlich mit phosphorsaurem Natron-Ammon auf Magnesia. Finden sich noch Spuren einer alkalischen Erde, so sind diese zu bestimmen und in Form von Chlormetallen von der Summe der Chloralkalimetalle abzuziehen.

d. Bestimmung der Kohlensäure.

Dieselbe wird genau nach der Methode ausgeführt, welche ich in meiner Anl. zur quant. Anal. 6. Aufl. S. 436 ff. beschrieben habe.

e. Bestimmung des fixen Rückstandes.

Der Inhalt einer Flasche (etwa 500—1000 Grm.) wird in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 180° C. getrocknet und gewogen. Man übergiesst denselben darauf mit Wasser, fügt vorsichtig Salzsäure, dann Schwefelsäure in einigem Ueberschuss zu, verdampft zur Trockne, glüht gelinde aber an-

dauernd unter wiederholtem Zusatze von festem kohlensaurem Ammon, um die sauren Sulfate der Alkalien in neutrale Sulfate überzuführen und zwar bis zu constantem Gewichte und wägt. Der geringe Niederschlag, welcher etwa aus der Flasche nicht ausgespült werden kann, wird in etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gegläht und dann so behandelt wie es sogleich angegeben werden soll. Die erhaltenen Producte werden den Hauptmassen zugezählt.

Bei sehr eisenreichen Wassern ist es vorzuziehen, die Bestimmung des fixen Rückstandes etc. mit dem Wasser solcher Flaschen vorzunehmen, aus denen sich durch längere Lufteinwirkung das Eisen als Eisenoxydhydrat bereits vollständig abgeschieden hat. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben. Den Niederschlag löst man in Salpetersäure. Bleibt dabei etwas Kieselsäure ungelöst, so ist dieselbe zu bestimmen und zuzurechnen. Die salpetersaure Lösung dampft man ein, glüht den Rückstand, behandelt mit Wasser und kohlen-saurem Ammon, um kleine Antheile Aetzkalk in kohlen-sauren Kalk überzuführen, erhitzt mässig, wägt und addirt das so erhaltene Gewicht zu dem des bei 180° C. getrockneten Schaleninhaltes.

Dann behandelt man das Eisenoxyd etc. mit Salzsäure und Schwefelsäure, verdampft und glüht. Das so erhaltene Gewicht ist zum Gewicht der aus dem Wasser erhaltenen Sulfate zu zählen.

Durch diese Art der Ausführung vermeidet man die Schwierigkeit, dass sich bei gemeinsamer Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure und Glühen leicht bei zu starkem Glühen etwas schwefelsaure Magnesia zersetzt, oder bei nicht genügend starkem Erhitzen etwas Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd verbunden bleibt.

f. Bestimmung des Jods, Broms, Lithiums, (Mangans), Baryts und Strontians.

Der Inhalt eines Ballons (etwa 60 Liter) wird in einem verzinnten kupfernen Kessel bis auf etwa 4 oder 5 Liter verdampft, die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigt. Der Sicherheit wegen prüft man dann auch noch, ob der Rückstand bei spectralanalytischer Prüfung keine Lithionlinie mehr erkennen lässt.

Die Wasserlösung α dient zur Bestimmung des Jods, Broms und Lithions, der Rückstand β zur Bestimmung des (Mangans), Baryts und Strontians.

α. Die Wasserlösung. Man verdampft sie bis sie eine noch feuchte Salzmasse darstellt, und fügt unter Zerreiben mit einem Pistill Alkohol von etwa 96 Proc. in reichlicher Menge zu. Man filtrirt und kocht den Rückstand noch dreimal mit solchem Alkohol aus. Die weingeistige Lösung wird unter Zusatz von 2 Tropfen starker Kalilauge abdestillirt. Der dabei bleibende Rückstand wird in etwas Wasser gelöst, die Lösung wieder zur feuchten Salzmasse eingedampft und neuerdings mit 96procentigem Alkohol behandelt wie oben. Die Lösung wird wiederum abdestillirt und mit dem verbleibenden Rückstande in gleicher Weise nochmals verfahren.

Man erhält so schliesslich eine alkoholische, alles Jod- und Brom- und eine nur mässige Menge Chlor-Alkalimetall enthaltende Lösung. Dieselbe wird unter Zusatz von 2 Tropfen Kalilauge in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht und mit siedendem Wasser vollständig extrahirt. Ist die erhaltene Lösung noch bräunlich gefärbt, so wird sie nochmals unter Zusatz von 2 Tropfen Kalilauge und von einer ganz geringen Menge Salpeter eingedampft und der Rückstand wiederum mässig erhitzt. Beim Extrahiren erhält man jetzt sicher eine wasserhelle Lösung.

Diese wird mit Schwefelkohlenstoff versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, vorsichtig eine geringe Menge einer Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure zugesetzt, geschüttelt und der violett gefärbte Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Man bestimmt alsdann darin das Jod mit einer ganz verdünnten Lösung unterschwefligsauren Natrons von bekanntem Wirkungswerth. Aus der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit fällt man Brom und Chlor in Form von Silberverbindungen und bestimmt das Brom durch die Gewichtsabnahme beim Erhitzen gewogener Portionen des Brom-Chlorsilbers im Chlorstrom.

Aus der vom Brom-Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird der Silberüberschuss durch Salzsäure ausgefällt und das Filtrat einstweilen aufgehoben.

Zur Lithionbestimmung werden a) die drei bei der Behandlung mit Weingeist gebliebenen Salzurückstände, b) die beiden Filterchen, durch welche die von organischen Materien befreite Lösung der Jod-Brom-Chloralkalimetalle abfiltrirt wurde und zwar nach dem Einäschern und c) die Lösung benutzt, welche nach Abscheidung des Silberüberschusses durch Salzsäure erhalten wurde.

Man vereinigt dies Alles, fügt Wasser, dann Salzsäure zu bis zum Vorwalten und verdampft fast zur Trockne. Man zerreibt alsdann den Rückstand mit absolutem Weingeist in genügender Menge, filtrirt ab und kocht den Rückstand noch so oft mit kleinen Mengen starken Alkohols aus, bis weder der grosse Chlornatriumrückstand noch der Abdampfungsrückstand des letzten alkoholischen Auszuges ein Lithiumspectrum mehr liefert. Die alkoholischen Filtrate destillirt man ab, löst den Rückstand nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure in Wasser, verdampft bis zur feuchten Salzmasse, wiederholt die Behandlung mit absolutem Alkohol, destillirt wieder ab und verfährt mit dem Rückstand nochmals in gleicher Weise. Das letzte Mal setzt man dem Alkohol die Hälfte seines Volums Aether zu. Stets prüft man die Rückstände spectralanalytisch, ob sie frei von Lithium sind. Zeigt sich noch die Lithiumlinie, so wird das Auskochen mit Alkohol fortgesetzt.

Die ätherisch-alkoholische Lösung destillirt man ab, befeuchtet den Rückstand mit etwas Wasser, setzt ein wenig Salzsäure zu, verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, setzt — zur Entfernung etwa in die Wasserlösung übergegangener kleiner Antheile von Phosphorsäure — 2 Tropfen Eisenchloridlösung, dann reine Kalkmilch in geringem Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den der Hauptsache nach aus Magnesiahydrat bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit siedendem Wasser, bis er keine Lithiumreaction mehr zeigt. Das Filtrat fällt man mit oxalsaurem Ammon, wäscht den Niederschlag aus, glüht ihn, löst ihn in Salzsäure, verdampft und prüft ob eine Probe bei spectralanalytischer Prüfung noch eine Lithium-Reaction gibt. Ist dies der Fall, so fällt man nach Zusatz von Wasser die Lösung abermals mit Ammon und oxalsaurem Ammon.

Das von dem oxalsauren Kalk getrennte Filtrat, beziehungsweise die beiden Filtrate, verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammonsalze, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, fügt etwas Wasser zu, verdampft im Wasserbad zur Trockne und wiederholt die Behandlung mit Kalkmilch etc. unter Verwendung kleiner, sehr vorsichtig bemessener Reagentien-Mengen und steter Controle, ob die abgeschiedenen Niederschläge ganz frei von Lithium sind. Nach abermaliger Entfernung der Ammonsalze, Befeuchten mit Salzsäure und Verdampfen im Wasserbad scheidet man schliesslich das Lithium als phosphorsaures Lithion ab, nach der von mir in dieser Zeitschrift 1, 42 angegebenen Methode, wägt es und untersucht, ob es sich klar in Salzsäure löst und ob die etwas verdünnte Lösung

beim Uebersättigen mit Ammon in der Kälte etwa noch einen geringen Niederschlag gibt. Entsteht ein solcher, so wird er wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung neuerdings mit Ammon gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gewogen und sammt einem etwa in Salzsäure unlöslich gebliebenen kleinen Rückstand (natürlich nach vorheriger spectralanalytischer Prüfung auf etwaigen Lithiongehalt) vom phosphorsauren Lithion abgezogen.

Die vom phosphorsauren Lithion getrennte Flüssigkeit dient zur Prüfung auf Caesium und Rubidium.

β. Den in Wasser unlöslichen Rückstand übergiesst man in einer grossen Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu bis zum starken Vorwalten auch 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Bleiben Reste des Niederschlages in dem verzinnnten kupfernen Kessel hängen, so entfernt man sie daraus mittelst etwas verdünnter Essigsäure, bringt die Lösung zu der Hauptlösung und verdampft zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure etc. ab, kocht den Niederschlag mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, bis die Kieselsäure sich gelöst hat, filtrirt unter Anwendung eines Heisswassertrichters ab, wäscht den Rückstand aus, äschert ein, schmelzt mit kohlensaurem Natron, kocht die Schmelze mit Wasser, filtrirt die meist zurückbleibende kleine Menge kohlen-sauren Baryts etc. ab, wäscht sie aus, löst in verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbad, nimmt den Rückstand mit Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure auf und fällt mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Absitzen filtrirt man und versetzt das Filtrat mit 3 Vol. Alkohol. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe schwefelsaurer Strontian, möglichenfalls auch schwefelsaurer Kalk und wird einstweilen aufbewahrt.

Der abfiltrirte schwefelsaure Baryt wird nach dem Auswaschen in dem unten zu verschliessenden Trichterchen mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Ammon übergossen und 12 Stunden in Berührung gelassen. Man öffnet nun den Verschluss, lässt die Flüssigkeit abtropfen, wäscht den Niederschlag aus, behandelt ihn mit ganz verdünnter Salpetersäure — zur Entfernung von etwa beigemischtem Strontian, der nun als kohlen-saures Salz vorhanden —, wäscht mit Wasser, trocknet, glüht und wägt den nun reinen schwefelsauren Baryt. Die salpetersaure, möglichenfalls strontianhaltige Lösung wird einstweilen aufgehoben.

Das von der Kieselsäure getrennte Filtrat verdünnt man stark, behandelt es in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, um etwa in die Lösung übergegangenes Zinn auszufällen, filtrirt, kocht das Filtrat mit Salpetersäure,

scheidet das Eisenoxyd durch Fällung als basisches Salz ab und übersättigt das Filtrat etwas mit Ammon. Entsteht hierdurch noch ein kleiner Niederschlag, so wird derselbe durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällern mit Ammon manganfrei dargestellt. — Aus dem in geeigneter Weise concentrirten Filtrate fällt man das Mangan durch Schwefelammonium (siehe oben) und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit den Kalk etc. durch kohlen saures Ammon und Ammon.

Den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure, fügt die oben aufbewahrte möglichenfalls strontianhaltige salpetersaure Lösung hinzu, verdampft die Flüssigkeit — zuletzt in einem im Sandbad erhitzten Kolben, aus dem man die feuchte Luft mittelst der Wasserluftpumpe aussaugt — zur Trockne und behandelt den Rückstand mit einer nicht zu grossen Menge Aether-Alkohol um den salpetersauren Kalk zu lösen.

Den in Aether-Alkohol unlöslichen Rückstand löst man in Wasser (ein etwaiger unlöslicher Rest ist nach dem Einäschern spectralanalytisch zu prüfen), verdampft auf einen kleinen Rest, fügt eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammon (1 : 4) im Ueberschuss hinzu und lässt 12 Stunden stehen.

Man filtrirt alsdann durch ein kleines Filterchen zunächst den oben aufbewahrten Niederschlag, wenn solcher durch Weingeistzusatz in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit entstanden ist, dann den durch schwefelsaures Ammon entstandenen, wobei es zweckmässig erscheint, den Trichter anfangs unten zu schliessen, damit die Lösung des schwefelsauren Ammons etwaige Antheile schwefelsauren Kalks aus dem durch Weingeist entstandenen Niederschlag löst und entfernt. Nachdem man mit schwefelsaurem Ammon ausgewaschen hat, bis das Filtrat durch oxalsaures Ammon nicht mehr getrübt wird, trocknet und glüht man den schwefelsauren Strontian. Nach dem Wägen ist derselbe spectralanalytisch zu prüfen.

g. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann zwar mit der Bestimmung des Eisenoxyds, der Thonerde etc. in b verbunden, auch nöthigenfalls in der Portion f vorgenommen werden; bei weitem am sichersten aber gelangt man zum Ziel, wenn man den Inhalt einer besonderen Flasche (etwa 6 Liter) dazu verwendet. Man dampft mit Salzsäure ein, scheidet die Kieselsäure ab, verdampft das Filtrat wiederholt mit Salpetersäure fast

zur Trockne, löst den Rückstand in Salpetersäure und Wasser, fällt mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon und bestimmt schliesslich die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia.

h. Bestimmung der Salpetersäure und des Ammons.

Ist Salpetersäure oder Ammon in bestimmbarer Menge vorhanden, so verfährt man zu deren Bestimmung nach §. 209. 9 und 10 meiner Anleitung zur quant. Anal. 5. Aufl. pag. 696 und 697. — Sollte das Wasser irgend erhebliche Mengen organischer Substanzen enthalten, so ersetzt man die zum Austreiben des Ammoniaks bestimmte Natronlauge zweckmässig durch in Wasser aufgeschlämmte frisch gebrannte Magnesia.

Zum Nachweis von salpetriger Säure in natürlichen Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben.

Von

R. Fresenius.

Der von mir empfohlenen Methode zur empfindlichsten und sichersten Nachweisung von salpetriger Säure in Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben,*) welche darauf beruht, dass man das mit etwas reiner Essigsäure angesäuerte Wasser der Destillation unterwirft und die überdestillirenden Tropfen in mit Schwefelsäure angesäuertem Jodkalium-Stärkekleister auffängt, setzt Kämmerer**) zwei Bedenken entgegen. Er meint nämlich:

«1) es könnte beim Erwärmen durch Reduction von Nitraten durch vorhandene organische Stoffe salpetrige Säure entstehen, und deshalb nach dem Fresenius'schen Verfahren salpetrige Säure auch da gefunden werden, wo solche nicht praeexistirte:

2) es könnte vorhandene salpetrige Säure durch Essigsäure gebunden, aber während des Erwärmens weiter durch organische Stoffe zu Stickoxyd, Stickstoff oder Ammoniak reducirt, und somit möglicherweise übersehen werden, wo sie wirklich vorhanden, ja wo sie in relativ reichlichen Mengen vorhanden ist.

*) Diese Zeitschrift 12, 427.

**) Journ. f. pract. Chem. N. F. 11, 65.