II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Analyse der Baryumgruppe. M. Fileti¹⁾ hat verschiedene Reactionen der Erdalkalimetalle dieser Gruppe auf ihre Empfindlichkeit geprüft und sich dann besonders mit dem qualitativen Nachweis dieser Elemente neben einander beschäftigt.

Kieselfluorwasserstoffsäure gibt mit einer 0,05 procentigen Baryumchloridlösung nach 15 Minuten eine Trübung und nach längerem Stehen einen Niederschlag, während eine 0,025 procentige Baryumchloridlösung erst gefällt wird, wenn man ein halbes Volumen Alkohol hinzufügt. Eine 3 procentige Strontiumchloridlösung wird durch Kieselfluorwasserstoffsäure, nach Zufügen eines gleichen Volumen Alkohols, in 15 Minuten gefällt; ein gleiches Verhalten zeigt eine 6 procentige Lösung nach Zusatz von einem halben Volumen Alkohol. Die bei Calciumsalzen durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol entstehenden Niederschläge werden durch überschüssige Säure wieder gelöst.

Die Empfindlichkeit der Reaction auf Baryum wird durch die gleichzeitige Gegenwart von Strontium- und Calciumsalzen vermindert. Es gelingt jedoch der Nachweis von Baryumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure noch bei Anwesenheit der 30 fachen Menge Strontiumchlorid und der 40 fachen Menge Calciumchlorid in einer 0,05 procentigen, beziehungsweise 0,1 procentigen Baryumchloridlösung, wenn man zugleich ein halbes Volumen Alkohol hinzufügt.

Neutrale oder ammoniakalische 6 procentige Strontiumchloridlösungen werden durch Kaliumchromat in der Kälte sofort gefällt, auch in essigsaurer Lösung bildet sich in Gegenwart von Natriumacetat eine Abscheidung, welche durch Erhitzen begünstigt wird. Eine 2 procentige neutrale oder ammoniakalische Strontiumchloridlösung wird in der Kälte langsam gefällt, während bei Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure sofort eine Trübung entsteht, sofern Kaliumchromat im Ueberschusse vorhanden ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt eine 1 procentige Strontiumchloridlösung.

Kaliumchromat bewirkt in einer 0,002 procentigen Baryumchloridlösung noch eine Trübung; etwa vorhandene Ammonsalze oder freie

---

¹⁾ Gazz. chim. italiana **21**, 365; vom Verfasser eingesandt.

Essigsäure vermindern die Empfindlichkeit der Reaction nicht, bedingen jedoch die Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumchromat. Etwas weniger empfindlich, namentlich in Gegenwart von Ammonsalzen und freier Essigsäure, ist die Erkennung des Baryums mit Strontiumchromatlösung.

Die Anwesenheit von Strontium- und Calciumchlorid beeinträchtigt den Nachweis des Baryums mit Kaliumchromat nur wenig, verhindert aber die Abscheidung kleiner Mengen mit Strontiumchromat. So wird eine 0,004 procentige Baryumchloridlösung, welche die 300fache Menge Strontiumchlorid oder die 2000 — 4000 fache Menge Calciumchlorid enthält, sofort durch Kaliumchromat gefällt; unter Anwendung von Strontiumchromat lässt sich dagegen keine deutliche Reaction mehr erzielen, wenn die Baryumchloridlösung weiter als bis zu 0,02 % verdünnt wird und zugleich die 60fache Menge Strontiumchlorid oder die 100 fache Menge Calciumchlorid vorhanden ist.

Die Reaction auf Baryum mit Kaliumchromat oder Strontiumchromat ist mithin ungleich empfindlicher als diejenige mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Wie aus obigen Angaben hervorgeht, versetzt man zum Nachweis des Baryums die zu prüfende Lösung zweckmässig mit Kaliumchromat in der Kälte, indem man zugleich so weit verdünnt, dass die Lösung weniger wie 0,5 % Strontiumsalze enthält. Bei Benutzung von Strontiumchromat ist die Prüfung in neutraler oder ammoniakalischer Lösung vorzunehmen, oder auch, wenn möglich, nach vollständiger Entfernung der vorhandenen Ammonsalze.

Die Anwesenheit von Calcium erschwert die Entdeckung kleiner Mengen von Strontium. C. Lüdeking¹⁾ hat gezeigt, dass neben Calcium beträchtliche Mengen von Strontium vorhanden sein können, ohne dass sich das letztere mit Calciumsulfatlösung nachweisen lässt. Bezüglich der Methode von D. Sidersky²⁾ hat Fileti wie auch A. Russmann³⁾ gefunden, dass dieselbe zum Nachweis kleiner Strontiummengen durchaus ungeeignet ist. Fileti schlägt daher die Abscheidung des Calciums mit Ferrocyankalium vor. Um das Calcium auf diesem Wege möglichst vollständig abzuscheiden, versetzt man die Chlorcalciumlösung mit überschüssigem Chlorammonium und viel Ammoniak,

---

¹⁾ Diese Zeitschrift **29**, 556 (1890).

²⁾ Diese Zeitschrift **22**, 10 (1883).

³⁾ Diese Zeitschrift **29**, 450 (1890).

erhitzt zum Kochen, gibt ein gleiches Volumen einer gesättigten Ferrocyankaliumlösung hinzu, kocht wiederum kurze Zeit und filtrirt nach 15 Minuten ab. Das Filtrat, welches nur noch Spuren von Calcium enthält, prüft man nochmals in gleicher Weise. Lösungen von Strontiumchlorid, wie auch verdünnte Lösungen von Baryumchlorid¹⁾ werden durch Ferrocyankalium nicht gefällt.

Auf Grund seiner Versuche schlägt der Verfasser die folgende Methode zur qualitativen Analyse der Baryumgruppe vor:

Die ausgewaschenen und in Wasser suspendirten Carbonate werden in verdünnter Essigsäure oder Salzsäure gelöst und die Kohlensäure durch Kochen verjagt. Bei Verwendung von Salzsäure ist deren Menge so zu bemessen, dass eine neutrale Lösung erhalten wird. Ein kleiner Theil der Lösung wird, nach Zusatz von wenig Ammoniak, mit Strontiumchromat oder, nach entsprechender Verdünnung, mit Kaliumchromat auf Baryum geprüft. In einem zweiten Theil der Lösung werden Baryum und Strontium durch Schwefelsäure gefällt und im Filtrate das Calcium in bekannter Weise nachgewiesen.

Ist kein Calcium vorhanden, so wird das Baryum aus dem Rest der Lösung mit Ammon und Kaliumchromat abgeschieden und im Filtrate das Strontium mit Schwefelsäure gefällt.

Hat sich jedoch das Vorhandensein von Calcium ergeben, so fügt man Ammoniak hinzu, bringt zum Sieden, versetzt mit dem gleichen Volumen gesättigter Ferrocyankaliumlösung und kocht nochmals auf. Nach dem Abfiltriren des Calciumniederschlags kann hierauf die Trennung von Baryum und Strontium auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden.

Es wird entweder das Baryum mit Kaliumchromat in der Kälte gefällt und das Filtrat weiter auf Strontium geprüft, indem man mit Kaliumsulfat zum Sieden erhitzt. Oder man fällt Baryum und Strontium in der Kälte mit Schwefelsäure und kocht die abgeschiedenen Sulfate 5—10 Minuten lang mit einer Lösung von 2 Theilen Kaliumsulfat und 3 Theilen Kaliumcarbonat in 30 Theilen Wasser. Den gut ausgewaschenen Niederschlag behandelt man mit Essigsäure oder Salzsäure und sucht in der sich ergebenden Lösung das Strontium durch eine der bekannten Reactionen nachzuweisen.

---

1) Unter 20/0 enthaltend.

Die letztere Trennung von Baryum und Strontium ist zwar keine sehr scharfe, sie genügt jedoch für den qualitativen Nachweis, da Baryumsulfat allein von Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat nicht angegriffen wird.

Die Trennung des Baryums vom Strontium und Calcium nach der Methode von H. Rose¹⁾ durch Kochen der Sulfate oder der gelösten Salze mit einer Lösung von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat gelingt nach Versuchen von E. Kouklin²⁾ am besten, wenn die Lösung auf 1 Theil Kaliumcarbonat 5 Theile Kaliumsulfat enthält. In diesem Falle geht die kleine Menge Strontiumsulfat, welche etwa unzersetzt bleibt, in Lösung und wird so von dem ungelöst bleibenden Baryumsulfat geschieden.

Nach P. E. Browning³⁾ lässt sich die quantitative Trennung von Strontium und Calcium durch Behandlung der Nitate mit Amylalkohol bewirken.

Neuere Versuche Browning's⁴⁾ haben ergeben, dass sich die früher vorgeschriebene Menge Amylalkohol (30 cc für jede Behandlung) auf 10 cc vermindern lässt, wodurch zugleich die erforderlichen Correcturen entsprechend reducirt werden.

Die Anwendung dieser Methode zur qualitativen Trennung wird dadurch erschwert, dass sich einerseits beim Einkochen der Lösung der Nitate mit Amylalkohol neben dem Strontiumnitrat auch eine kleine Menge einer Calciumverbindung ausscheidet, während andererseits das Strontiumnitrat in Amylalkohol nicht vollständig unlöslich ist. Wird jedoch die sich bildende Abscheidung nach dem Abgiessen des Alkohols gelinde gegläht und hierauf in Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, so bleibt die Calciumverbindung bei nochmaligem Einkochen mit Amylalkohol nunmehr sicher und vollständig gelöst. Die durch die Löslichkeit des Strontiumnitrats bedingte Schwierigkeit lässt sich durch Verwendung einer möglichst geringen Menge von Amylalkohol auf ein Minimum reduciren.

P. E. Browning⁵⁾ schlägt daher zur qualitativen Trennung und zum Nachweis von Strontium und Calcium vor in folgender Weise zu

1) R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 554.

2) Journ. d. Russ. chem. Gesellschaft **22**, 322. — Journ. of the chemical Society **62**, 1276.

3) Diese Zeitschrift **32**, 468 (1893).

4) American Journal of Science **44**, 462; vom Verfasser eingesandt.

5) Journ. of anal. and applied Chemistry **6**, 343.

verfahren. Man löst das Gemisch von Strontium- und Calciumnitrat in einem Probircylinder in einigen Tropfen Wasser, setzt 5 cc Amylalkohol hinzu und erhitzt vorsichtig zum Sieden, bis der Siedepunkt des Alkohols, $128-130^{\circ}\text{C.}$, erreicht ist. Da die vorgeschriebene Menge Amylalkohol nur 0,2 g Calciumnitrat zu lösen vermag, darf die zu verwendende Substanzmenge 0,2 g nicht überschreiten. Entspricht das vorhandene Strontium etwa 0,001 g oder mehr Strontian, so bildet sich eine sehr deutliche Abscheidung. Die directe Erkennung kleinerer Mengen von Strontium wird jedoch durch die in minimaler Menge sich abscheidende Calciumverbindung verhindert. In diesem Falle giesst man den Amylalkohol durch ein trockenes Filter, wäscht den geringen Rückstand mit 5 cc absolutem Aethylalkohol aus, welchen man gleichfalls durch das Filter giesst, und erhitzt alsdann den vorsichtig getrockneten Rückstand über einer Flamme zum Glühen.

Nach dem Erkalten gibt man einige Tropfen Wasser und einen Tropfen Salpetersäure hinzu und wiederholt die obige Behandlung mit Amylalkohol. Während das Calciumsalz nun vollständig in Lösung bleibt, gibt sich das Vorhandensein von mehr wie 0,0005 g Strontian durch eine deutliche Abscheidung zu erkennen. Bei spectroscopischer Prüfung der letzteren lässt sich keine Spur von Calcium mehr nachweisen.

Das bei der Behandlung mit Amylalkohol erhaltene Filtrat dient zum Nachweis des Calciums und wird zu diesem Zweck mit 2 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bei Versuchen, welche mit grösseren oder kleineren Mengen von Strontiumsalz allein ausgeführt wurden, zeigte sich hierbei eine schwache Trübung und nach einigem Stehen zuweilen ein unbedeutender Niederschlag von körniger Beschaffenheit. Der Nachweis des Calciums gelingt leicht in Mengen bis zu 0,0005 g Kalk; auch bei 0,0002 g liessen sich noch befriedigende Resultate erzielen. Der Niederschlag ist bei Gegenwart von Calcium deutlicher, dabei stets leicht und flockig und sammelt sich in Form schwimmender Massen.

In ähnlicher Weise, wie sich die Trennung des Baryums und des Strontiums vom Calcium durch Behandlung der Nitate mit Amylalkohol ¹⁾ ausführen lässt, gelingt nach P. E. Browning ²⁾ auch die quantitative

---

¹⁾ Diese Zeitschrift **32**, 468 und 469 (1893).

²⁾ American Journal of Science **44**, 459; vom Verfasser eingesandt.

Trennung des Baryums vom Strontium, wenn man die entsprechenden Bromide der gleichen Behandlungsweise mit Amylalkohol unterwirft. Während nämlich das Baryumbromid in Amylalkohol fast unlöslich ist, löst sich das Strontiumbromid leicht. Die Löslichkeit dieser Bromide in 10 cc Amylalkohol, auf die entsprechenden Oxyde berechnet, beträgt etwa 0,0013 g Baryt und 0,2 g Strontian.

Bei Ausführung eines Versuchs werden zunächst die Carbonate der beiden Erdalkalimetalle in Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung der Bromide zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit 10 cc Amylalkohol so lange zum Sieden erhitzt, bis der Siedepunkt des Alkohols erreicht ist. Das abgeschiedene Baryumbromid, welches auf einem Asbestfilter in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt wird, lässt sich nicht als solches zur Wägung bringen, da dasselbe beim Trocknen kein constantes Gewicht annimmt. Browning löst daher das Baryumbromid wieder in Wasser auf und fällt das Baryum mit überschüssiger Schwefelsäure bei Gegenwart von Salzsäure nach der von F. W. Mar¹⁾ gegebenen Vorschrift. Das Baryumsulfat kann dann auf demselben Filter gesammelt und bestimmt werden.

Zur Abscheidung des Strontiums in dem alkoholischen Filtrate fällt man mit Schwefelsäure unter Zusatz von Aethylalkohol und bestimmt das Strontiumsulfat unter Anwendung eines Gooch'schen Tiegels.

Bei nur einmaliger Behandlung mit Amylalkohol wird meistens auch eine sehr geringe Menge der Strontiumverbindung mit ausgeschieden, wodurch der durch die Löslichkeit des Baryumbromids bedingte Fehler annähernd ausgeglichen wird, sofern Strontium in grösserer Menge vorhanden ist. Bei Gegenwart kleinerer Mengen von Strontium erscheint dagegen das gefundene Baryum der Löslichkeit des Baryumbromids entsprechend zu niedrig.

Löst man das abgeschiedene Baryumbromid in einigen Tropfen Wasser und einem Tropfen Bromwasserstoffsäure und wiederholt die Behandlung mit der gleichen Menge Amylalkohol wie oben, so scheidet sich das Baryumbromid nun fast vollständig rein ab. Die Resultate bedürfen jedoch in diesem Falle einer nicht unwesentlichen Correctur, dem gefundenen Baryum sind 0,0025 g Baryt hinzuzuaddiren, während die entsprechende Menge Sulfat, 0,0040 g, von dem gewogenen Strontiumsulfat in Abzug zu bringen ist.

---

¹⁾ Diese Zeitschrift 32, 466 (1893).

Zur Darstellung der bei Anwendung der Methode erforderlichen Bromwasserstoffsäure versetzt der Verfasser eine Lösung von Bromkalium heiss mit einer berechneten Menge Schwefelsäure und Wasser und filtrirt das nach dem Erkalten sich abscheidende Kaliumsulfat ab. Das sich ergebende Filtrat wird hierauf destillirt und das Destillat auf's Neue der Destillation unterworfen, bis sich in demselben keine Spur von Schwefelsäure mehr nachweisen lässt.

F. W. Mar¹⁾ hat gezeigt, dass selbst grosse Mengen von freier Salzsäure die vollständige Abscheidung des Baryums durch Schwefelsäure nicht verhindern, wenn die letztere in grossem Ueberschuss vorhanden ist. Diese Fällungsweise bietet dabei in sofern einen Vortheil, als sich das abgeschiedene Baryumsulfat, in Folge seiner krystallinischen Beschaffenheit, leicht filtriren und auswaschen lässt.

Wie aus Versuchen von P. E. Browning²⁾ hervorgeht, ist auch die Gegenwart von freier Salpetersäure und von Königswasser, bis zu 10 Volumprocent der Flüssigkeit, bei der Fällung des Baryums mit Schwefelsäure nicht hinderlich, sondern vielmehr zu empfehlen. Die Vollständigkeit der Fällung wird, bei Gegenwart von 10 Volumprocent Salpetersäure, auch dann nicht beeinträchtigt, wenn gewisse Substanzen, wie Ammoniumnitrat, Ammoniumcitrat, Natriumcitrat und Metaphosphorsäure zugegen sind, welche sonst eine lösende Wirkung auf das Baryumsulfat ausüben. Die in solchen Fällen von dem Baryumsulfat mit niedergerissenen Verunreinigungen machen jedoch eine Reinigung des Niederschlags nach der von Mar gegebenen Vorschrift erforderlich.

J. F. Sleeper³⁾ suchte festzustellen, ob Baryumsulfat, welches durch beigemengte Kieselsäure verunreinigt ist, durch einfaches Verdampfen mit Flusssäure davon befreit werden kann. Es hat diese Frage eine gewisse Bedeutung bei der Bestimmung des Schwefels in Pyriten nach der Schmelzmethode, da vielfach angenommen wird, dass bei der Fällung des Baryumsulfats ein Theil der Kieselsäure mit niederfällt, wenn die vorherige Abscheidung der letzteren unterlassen wird.

Der Verfasser bestimmte zunächst die Schwefelsäure in einer Lösung von reinem Natriumsulfat und wiederholte die Bestimmungen unter Zufügen

---

1) Diese Zeitschrift **32**, 466 (1893).

2) Journ. of anal. and applied Chemistry **7**, 325.

3) Chem. News **69**, 63.

einer gewissen Menge von Natriumsilicat.¹⁾ Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, dass Kieselsäure von dem Baryumsulfat nicht mit niedergerissen wurde.

Da jedoch immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, dass Baryumsulfat in sonstigen Fällen beigemengte Kieselsäure enthält und dann die Entfernung der letzteren durch Verdampfen mit Flusssäure nahe liegt, behandelte Sleeper reines Baryumsulfat mit Flusssäure. Es zeigte sich, dass die Flusssäure hierbei zersetzend auf das Baryumsulfat einwirkt, und zwar um so mehr, je grösser die angewandte Menge Flusssäure ist und je öfter die Behandlung wiederholt wird. Um diese Zersetzung zu verhüten, muss bei dem Verdampfen mit Flusssäure zugleich eine nicht zu geringe Menge Schwefelsäure hinzugefügt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Baryums bei Gegenwart von Strontium löst M. V. Riné²⁾ die Chloride in möglichst wenig Wasser und fällt mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Natriumpyrophosphat. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Methylalkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen und hierauf mit Dinitro-Parabenzoyl-Benzoessäure drei Stunden lang auf dem Wasserbade bei 70—80° C. digerirt. Nach dieser Zeit ist das Strontiumsalz vollständig in Lösung übergegangen, während der ungelöste Rückstand aus Baryumpyrophosphat besteht und nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen bestimmt werden kann.

Bei der Bestimmung geringer Mengen von Kalk lässt nach M. Krüger³⁾ die titrimetrische Methode von Hempel⁴⁾ eine grössere Genauigkeit erreichen als die gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden. Nach Hempel wird bekanntlich das abgeschiedene Calciumoxalat nach dem Abfiltriren und Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die an Calcium gebundene Oxalsäure durch Titration mit Permanganatlösung bestimmt.

Die titrimetrische Methode bietet namentlich auch bei der Ausführung von Aschenanalysen den Vorzug, dass in Essigsäure unlösliche

---

¹⁾ Die Versuchsbedingungen waren so ausgewählt, dass auf etwa 2,1 g Baryumsulfat 0,045 g Kieselsäure in Form von Natriumsilicat vorhanden waren.

²⁾ Rép. de Pharm. 50, 307. — Zeitschrift des allgem. österreich. Apotheker-Vereins 48, 599.

³⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie 16, 445.

⁴⁾ R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. 1, S. 238.

Verbindungen, wie Kieselsäure, Eisenphosphat etc. vor der Fällung des Kalks mit Oxalsäure nicht entfernt werden müssen. Man hat in solchem Falle nur die Asche in verdünnter Salzsäure zu lösen und den Kalk nach dem Versetzen mit Ammoniumacetat in der Wärme mit Ammoniumoxalat zu fällen. Die geringen Mengen von Kohle, welche nach der Veraschung leicht zurückbleiben und sich mit dem oxalsauren Kalk auf dem Filter befinden, beeinflussen nach dem Verfasser die Bestimmung der Oxalsäure nicht.

Zur Bestimmung des Calciumcarbonats und des Magnesiumcarbonats in Erden, Aschen etc. kann man nach A. Trubert¹⁾ in folgender Weise verfahren.

Man behandelt eine abgewogene Menge der getrockneten Probe mit verdünnter Salzsäure und bestimmt das Volumen der sich entwickelnden Kohlensäure. Nach Reduction des ermittelten Gasvolumens auf 0° C. und 760 mm Druck berechnet man die Menge Normalsäure, welche zur Entwicklung dieser Kohlensäuremenge erforderlich ist.

Hierauf behandelt man das gleiche Gewicht der getrockneten Probe mit der berechneten Menge Normalsäure, bis die Zersetzung der Carbonate vollständig beendet ist, filtrirt den ungelöst bleibenden Rückstand ab und bringt denselben nach dem Trocknen zur Wägung. Aus der ermittelten Kohlensäuremenge und der in Lösung gegangenen Gesamtmenge der Carbonate lässt sich das Verhältniss des vorhandenen Calcium- und Magnesiumcarbonats berechnen.

Eine zwar weniger genaue, jedoch sehr einfache Methode hat A. de Saporta²⁾ zur Bestimmung des kohlensauren Kalks in Ackererden vorgeschlagen.

Zunächst wird Salzsäure, welche frei von Schwefelsäure ist, bei 15° C. auf ein specifisches Gewicht von genau 1.100 gebracht. Bei abweichender Temperatur ist eine Correctur unbedingt erforderlich. Löst man in 200 cc dieser Salzsäure, welche bei 15° C. abgemessen wurden, 41,6 g gepulverten weissen Marmor, so zeigt die erhaltene Lösung nach dem Erkalten auf 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,200. Um nun in einer Ackererde den Gehalt an kohlensaurem Kalk zu bestimmen, übergiesst man 41,6 g der trockenen Erde in einer etwa 1 l fassenden Flasche mit 200 cc Salzsäure. Nach dem Entweichen der

---

¹⁾ Comptes rendus **119**, 1009.

²⁾ Comptes rendus **120**, 215.

Kohlensäure und nach dem Absitzen des unlöslichen Rückstandes wird die klare Lösung abgezogen und das spezifische Gewicht derselben festgestellt. Aus der Differenz der spezifischen Gewichte lässt sich dann die Menge des in der Erde enthaltenen Calciumcarbonats berechnen. Zur Prüfung der Methode stellte sich der Verfasser unter anderem ein Gemenge gleicher Theile einer Erde, welche kein Calciumcarbonat enthielt, und von reinem Marmor her und behandelte das Gemenge in der vorgeschriebenen Weise. Es ergab sich hierbei ein spezifisches Gewicht der resultirenden Lösung von 1,150, entsprechend 50 % kohlensaurem Kalk.

Wie leicht ersichtlich, müssen jedoch die Resultate bei dieser Methode durch die Gegenwart anderer löslicher Substanzen wesentlich beeinflusst werden.

Eine Methode zur Bestimmung des Kalks bei Gegenwart auch grösserer Mengen von Thonerde, Magnesia, Eisenoxyd und Phosphorsäure gründet A. Guyard¹⁾ darauf, dass Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und die Phosphate dieser Basen in einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcitrat löslich sind und dass der Kalk aus dieser Lösung mit Hilfe von Ammoniumoxalat leicht und vollständig abgeschieden werden kann, wenn ein Ueberschuss von Ammoniumcitrat möglichst vermieden wird. Das erhaltene Calciumoxalat kann gegläht und direct gewogen werden. Enthält die Lösung jedoch geringe Mengen löslicher Kieselsäure, so scheidet sich ein Theil derselben mit ab und reisst zugleich etwas Eisenoxyd und Thonerde mit nieder, so dass in solchen Fällen eine Reinigung des Calciumniederschlages nöthig wird.

Die Gegenwart von Magnesia beeinträchtigt die Bestimmung des Kalks nicht. Um die Abscheidung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia zu verhindern, genügt es, die Fällung des Kalks bei 70–80° C. vorzunehmen. Nach der Abscheidung des Kalks kann im Filtrate die Bestimmung der Magnesia oder auch der Phosphorsäure vorgenommen werden.

Der Verfasser gibt diesem Verfahren den Vorzug vor der Abscheidung des Kalks aus essigsaurer Lösung.

Th. Salzer²⁾ hat bei einer Untersuchung über das Verhalten des Schwefels und der Halogene gegen neutrales Natriumpyrophosphat die Beobachtung gemacht, dass in einer Auflösung von pyrophosphorsaurem

---

¹⁾ Bulletin de la société chimique de Paris [3. sér.] **41**, 339.

²⁾ Archiv der Pharmacie **231**, 663; vom Verfasser eingesandt.

Kalk in Natriumpyrophosphat der Nachweis des Calciums mittelst Ammoniumoxalats nicht glatt gelingt.

Ueber die Vertheilung von Basen und Säuren in Lösungen, welche Calcium, Magnesium, Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten, und über die Zusammensetzung von Mineralwassern hat C. H. Bothamley¹⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, aus welchen der Verfasser glaubt schliessen zu können, dass die Schwefelsäure zunächst an Magnesium und nicht, wie bisher gewöhnlich angenommen wurde, an Calcium zu binden ist.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zur Bestimmung von Dextrose und Lävulose neben einander, insbesondere in Süssweinen ist von verschiedenen Seiten versucht worden, das von Kjeldahl²⁾ angegebene Princip der Ausführung zweier Reductionsversuche mit verschiedenen Mengen Fehling'scher Lösung heranzuziehen. A. Hilger und O. Leixl³⁾ erhielten bei einigen Versuchen mit Malagaweinen günstige Resultate nach diesem Verfahren. M. Barth⁴⁾ weist dagegen darauf hin, dass die Unterschiede im Reductionsvermögen zu gering seien, um mit Sicherheit die beiden Zuckerarten nach diesem Princip neben einander bestimmen zu können.⁵⁾ Er empfiehlt in erster Linie die Titration nach Soxhlet-Sachsse und stellt zur Vereinfachung der Arbeitsweise Versuche in Aussicht, um das Sachsse'sche volumetrische Verfahren in ein gewichtsanalytisches zu verwandeln.

R. Woy⁶⁾ empfiehlt eine neue Methode, welche gestattet, aus einer gewichtsanalytischen Bestimmung nach Kjeldahl und aus der Polari-

---

1) Journal of analytical and applied Chemistry 7, 322.

2) Vergleiche diese Zeitschrift 35, 347 (1896).

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 4, 116.

4) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 4, 287.

5) Meine Erfahrungen decken sich mit diesen Ausführungen Barth's vollständig. L. G.

6) Zeitschrift für öffentliche Chemie 4, 33; vom Verfasser eingesandt.