Zur Analyse des holzessigsauren Kalkes.

Von

Dr. E. Luck.

In Folge der sich immer mehr ausbreitenden Verwendung der Essigsäure in der chemischen Industrie und der dadurch sich steigenden Fabrikation derselben sowie ihrer Salze, namentlich des essigsauren Kalkes aus Holzessig, trat an die analytische Chemie die Forderung heran, ein Verfahren zu ermitteln, um den Essigsäuregehalt des in den Handel gebrachten rohen holzessigsauren Kalkes genau festzustellen.

Diese Aufgabe lässt sich bis zu einem gewissen Grade wohl leicht dadurch lösen, dass man den zu prüfenden essigsauren Kalk mit verdünnter Phosphorsäure destillirt und diese Destillation unter Zufügung von 50 CC. Wasser zum fast trockenen Rückstande 3—4mal wiederholt, die vereinigten Destillate auf 250 CC. bringt und mit Normalnatronlauge titirt. Dieses von Fresenius in dieser Zeitschrift, Band 5, pag. 315 angegebene Verfahren genügte jedoch den Ansprüchen der Techniker und Consumenten nicht mehr unter allen Umständen, nachdem die Beobachtung gemacht wurde, dass in dem sauren Destillationsprodukte des Holzes nicht unbedeutende Mengen der höheren Homologe der Essigsäure, namentlich Propion- und Buttersäure, enthalten sind, welche die Essigsäure in alle daraus dargestellten Verbindungen hartnäckig begleiten. Es trat daher in manchen Fällen die Nothwendigkeit ein, deren Betrag zu bestimmen und von dem durch Titrirung ermittelten Gehalte der Essigsäure oder ihrer Salze in Abzug zu bringen.

Nun sind aber die Eigenschaften der aneinander gränzenden Glieder der Essigsäurereihe in allen Beziehungen so wenig verschieden und bieten auch die Verhältnisse der Löslichkeit der Salze in Wasser gar keine Handhabe zur quantitativen Trennung derselben dar. Vor allen Dingen erschien daher die Anwendung einer anderen Flüssigkeit als Trennungsmittel nothwendig, und nach vielen Versuchen bezüglich der Wahl der anzuwendenden Salze und eines Trennungsmittels derselben, blieb ich bei den Barytsalzen und ihrer Trennung durch absoluten Alkohol stehen.

Die Berechtigung zu dieser Wahl liegt in den nachfolgenden Löslichkeitsbestimmungen des ameisensauren, essigsauren, propionsauren und buttersauren Baryts in absolutem Alkohol.

In einer Retorte, deren Hals nach aufwärts gerichtet und mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden

- a) fein gepulverter, trockner, ameisensaurer Baryt,
- b) « « « essigsaurer «
- c) « « « propionsaurer «
- d) « « « buttersaurer «

mit absolutem Alkohol längere Zeit ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde) gekocht, dann, nachdem der Retorteninhalt auf 30° C. erkaltet war, die alkoholische Lösung eines jeden Salzes von dem ungelösten Ueberschuss durch ein bedecktes faltiges Filter abfiltrirt, und die gewogenen Lösungen in Platinschalen bei sehr gelinder Wärme im Wasserbade verdampft. Die Verdampfungsrückstände wurden in den Schalen bei 100° C. getrocknet und gewogen. Hieraus ergab sich, dass:

100 Grm.	absoluter Alkohol	lösen	0,0055 Grm.	ameisensauren Baryt.
100	«	«	«	0,0284 « essigsaurer « .
100	«	«	«	0,2610 « propions. « .
100	«	«	«	1,1717 « butters. « .

Setzt man die Löslichkeit des essigs. Baryts = 1,
 so ist die des ameisensauren Salzes . . = 0,2,
 die des propionsauren = 9,
 die des buttersauren Baryts = 41.

Dieser bedeutende Unterschied in der Löslichkeit der genannten Salze liess ein annähernd befriedigendes Resultat für die Trennung und Bestimmung der Essigsäure neben ihren Homologen erwarten, namentlich wenn die durch den angewandten Alkohol gelöste, und in Folge der nun festgestellten Löslichkeit bekannte, Menge von essigsaurem Baryt in Abzug gebracht würde.

Zur Bestimmung der in alkoholische Lösung gegangenen Barytsalze glaubte ich die Barytbestimmung als schwefelsaurer Baryt der bloßen Wägung des Verdampfungsrückstandes der alkoholischen Auskochen vorziehen zu dürfen.

Zunächst war es jedoch nothwendig, sich darüber zu vergewissern, ob in dem holzessigsauren Kalke Ameisensäure enthalten und daher auf dieselbe Rücksicht genommen werden müsse.

Zu diesem Zwecke wurden circa 6 Grm. holzessigsaurer Kalk auf die schon erwähnte Weise mit Phosphorsäure und Wasser wiederholt destillirt, mit Baryt gesättigt und filtrirt. Dieses Filtrat reducirte allerdings Silber- und Sublimatlösung. Da jedoch die Möglichkeit vorlag, dass diese Wirkung von anderen Körpern herrühren könne, und andererseits die äusserst geringe Löslichkeit des ameisensauren Baryts in abso-

ludem Alkohol zur Erwartung berechnete, dass derselbe, — wenn in bemerkbarer Menge vorhanden, — grösstentheils bei dem essigsauren Baryt zurückbleiben würde, wenn man das Gemenge der Salze mit absolutem Alkohol behandelte, so wurde das mit Baryt gesättigte und zur Trockne verdampfte Destillat mit je 50 CC. absolutem Alkohol 3mal ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit sowie das ungelöste Barytsalz einer Prüfung auf Ameisensäure unterworfen.

Was nun das ungelöste Barytsalz betrifft, so wurde es getrocknet, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure der Baryt ausgefällt und die Flüssigkeit abfiltrirt. — Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber gaben beim Erwärmen mit dieser Flüssigkeit keine Spur einer Reaction auf Ameisensäure.

Die weingeistigen Auskochen dagegen, zur Trockne verdampft, und nochmals mit einer geringen Menge absolutem Alkohol behandelt, gaben auf gleiche Weise geprüft eine beträchtliche Reduction. In Anbetracht der geringen Löslichkeit des ameisensauren Baryts in absolutem Alkohol ist es aber in hohem Grade wahrscheinlich, dass diese reducirende Wirkung hauptsächlich durch die höheren Homologen oder deren in Alkohol leicht lösliche Verunreinigungen hervorgebracht wurde, gewiss dagegen ist es, dass beträchtlichere in die Wagschale fallende Mengen von ameisensaurem Baryt nicht vorhanden waren, weil solche sich in der in absolutem Alkohol unlöslichen Partie hätten finden müssen. Die Möglichkeit, dass geringe Spuren dieses Salzes in die alkoholische Lösung ungeschmälert hätten übergehen können, muss zwar zugegeben werden, aber wenn man die sehr geringe Löslichkeit desselben in absolutem Alkohol in's Auge fasst, so erhellt, dass man durch Nichtberücksichtigung desselben nur einen sehr geringen Fehler macht. Es wurde daher bei den nachfolgenden Versuchen auf Ameisensäure keine Rücksicht genommen.

Zur Prüfung der Methode wurde eine Mischung bereitet von:

	0,436	Grm.	trockenem,	feingepulvertem,	propionsaurem,
	0,423	«	«	«	buttersaurem,
u. circa	2,00	«	«	«	essigsaurem Baryt.

Dieselbe wurde in einen trocknen Kolben gebracht und

- a) mit 230 Grm. absolutem Alkohol auf gleiche Weise wie bei den obigen Löslichkeitsbestimmungen mit absolutem Alkohol ausgekocht, das Filtrat abdestillirt und in dem Verdampfungsrückstande desselben der Baryt als schwefelsaurer Baryt bestimmt,

- b) Das bei der Behandlung a ungelöst gebliebene Salzgemenge wurde nochmals mit 100 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht und im Filtrate in gleicher Weise der Baryt bestimmt.

Es wurden erhalten:

aus der 1. Auskochung (a)	0,606 Grm. BaO, SO ₃
« « 2. « (b)	0,116 « « «

zusammen 0,722 Grm. schwefels. Baryt.

In 230 Grm. absolutem Alkohol lösen sich aber nach obiger Löslichkeitsbestimmung 0,0653 Grm. essigs. Baryt, entsprechend 0,0594 Grm. schwefels. Baryt.

In 100 Grm. absolutem Alkohol lösen sich 0,0284 Grm. BaO, $\bar{A}$, entsprechend 0,0259 Grm. schwefels. Baryt.

Die Correction für die zusammen angewandten 330 Grm. absoluten Alkohols beträgt daher 0,0594 + 0,0259 Grm. = 0,0853 Grm. schwefelsäuren Baryts.

Diese abgezogen von den erhaltenen 0,7220 Grm., bleiben 0,6367 Grm. schwefelsaurer Baryt als Werth für die Barytsalze der Propion- und Buttersäure.

Die genommenen 0,436 Grm. BaO $\bar{Pr}$. hätten geben müssen

	0,3590 Grm. BaO, SO ₃ ,
0,423 Grm. BaO, $\bar{Bu}$ aber	0,3169 « « « ,

beide zusammen 0,6759 Grm. schwefels. Baryt,

und demnach entsprachen die nach Abzug der Correktion bleibenden 0,6367 Grm. schwefelsaurer Baryt 0,8089 Grm. butter- und propionsaurem Baryt, während die Summe der beiden zugesetzten Salze 0,859 Grm. betrug.

Es hatte demnach ein Verlust von 0,050 Grm. stattgefunden, oder in Procenten ausgedrückt, wurden von dem Gemenge beider Salze 94,17 % erhalten und 5,83 % verloren.

Nachdem hierdurch der Beweis geliefert war, dass für das Bedürfniss der Industrie und des Handels die Methode wohl (in Ermangelung einer besseren) anwendbar sein dürfte, wurde zur Analyse eines aus einer Holzessigfabrik stammenden essigsäuren Kalkes geschritten. Es wurden 7,4756 Grm. holzessigsaurer Kalk mit 70 CC. verdünnter Phosphorsäure (von 1,2 sp. G.) und 50 CC. Wasser bei aufwärtsgerichtetem Retortenhalse im Sandbade destillirt und der Rückstand nach Zufügung von je 50 CC. Wasser noch 4mal einer Destillation bis beinahe zur Trockne.

unterworfen. Die vereinigten Destillate wurden mit Barytwasser genau neutralisirt, bis auf etwa 30 CC. abgedampft und die heisse Flüssigkeit mit absolutem Alkohol bis zur anfangenden Trübung versetzt. Das nach 12 Stunden auskrystallisirte Salz wurde durch Coliren abgeschieden und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat, durch den erwähnten Zusatz des absoluten Alkohols von dem grösseren Theil des essigsauren Baryts befreit, wurde in einer Retorte zum grösseren Theil abdestillirt und schliesslich in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Bei 100° C. getrocknet wog der Rückstand 3,711 Grm. Hierin musste aller vorhandene propion- und buttersaure Baryt — mit einer grösseren Quantität essigsaurem Baryt gemengt — enthalten sein.

Es wurde derselbe in 2 Röhren abgefüllt und zu 2 getrennten Analysen verwendet.

1) 1,866 Grm. desselben wurden in mehrerwähnter Weise mit 700 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht und das in Lösung gegangene Barytsalz bestimmt.

Es wurden erhalten . . . 0,3234 Grm. BaO , SO_3 .

Hiervon ab die Correction für

700 Grm. Alkohol mit . 0,1816 « « «

bleiben 0,1418 Grm. schwefels. Baryt.

Umgerechnet auf die obigen 3,711 Grm. concentrirtes Barytsalzgemenge werden sie zu 0,2819 Grm. BaO , SO_3 , welche den Gehalt an Homologen der Essigsäure in den angewandten 7,4756 Grm. essigsaurem Kalke repräsentiren. Drückt man diese 0,2819 Grm. BaO , SO_3 durch eine aequivalente Menge von essigsaurem Kalke aus, so beträgt diese 0,1911 Grm., und bezogen auf 7,4756 Grm. Substanz ergeben sich 2,55 pC. essigs. Kalk, welche von dem durch directes Titriren gefundenen Gehalte an flüchtigen Säuren oder deren Kalksalzen abgezogen werden müssen.

2) Um die Frage zu entscheiden, wie viel absoluter Alkohol angewendet werden muss, um vollständig, aber doch unter Vermeidung einer unnöthigen Menge desselben, den propion- und buttersauren Baryt zu lösen, wurde das Verfahren abgeändert.

Es wurden von den erwähnten 3,711 Grm. der Barytsalze 1,140 Grm. 4mal nacheinander mit je 50 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht, indem jedesmal — nach dem Erkalten auf 30° C. — filtrirt und das Unge löste wieder mit 50 CC. Alkohol ausgekocht wurde. Man erhielt so 4 gesonderte Filtrate, welche einzeln im Wasserbade in Platinschalen

verdampft, bei 100° C. getrocknet, gewogen, dann in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure gefällt und bestimmt wurden.

			Barytsalz.		schwefels. Baryt.
Die 1. Auskochung	lieferte	0,1160	Grm.	0,0832	Grm.
« 2.	«	«	0,0370	«	0,0270
« 3.	«	«	0,0165	«	0,0128
« 4.	«	«	0,0162	«	0,0130
zusammen			—	0,1350	Grm. BaO, SO ₃ .
Hiervon ab die Correction für 200 Grm.					
absoluten Alkohol mit				0,0519	« « «
			bleiben	0,0831	Grm. BaO, SO ₃ .

Umgerechnet auf 3,711 Grm. concentrirtes Barytsalzgemenge, werden sie zu 0,270 Grm. BaO, SO₃; für 7,4756 Grm. genommenen essigsauren Kalk ergibt sich ein Abzug von 0,183 Grm. oder in Procenten 2,45 Proc.

Wenn man die Resultate der dritten und vierten Auskochung mit der Löslichkeit des essigsauren Baryts in absolutem Alkohol vergleicht, so nimmt man sogleich wahr, dass mit der zweiten Auskochung das Ziel fast schon erreicht wurde und dass bei der dritten und vierten fast nur essigsaurer Baryt in Lösung ging.

3) Zur Controle wurde noch eine dritte Bestimmung einer neuen Quantität desselben essigsauren Kalkes vorgenommen, jedoch mit der Modification, dass die theilweise Abscheidung des essigsauren Baryts unterblieb.

Es wurden demnach 5,0312 Grm. Substanz auf angegebene Weise mit Phosphorsäure destillirt, das Destillat mit BaO gesättigt, zur Trockene verdampft und der ganze Rückstand nach dem Zerreiben mit 800 Grm. absolutem Alkohol ausgekocht, und die gelösten Salze mit SO₃ bestimmt.

Es wurden erhalten . . . 0,3900 Grm. BaO, SO₃

hiervon ab Correction für 800

Grm. Alkohol = . . . 0,2072 « « «

bleibt 0,1828 Grm. BaO, SO₃,

woraus sich ein Abzug von 2,46 Proc. am essigsauren Kalk berechnet.

Demnach werden die in dem untersuchten holzessigsauren Kalk enthaltenen Homologen der Essigsäure ausgedrückt:

nach 1) durch Abzug von 2,55 Proc. essigs. Kalk

« 2) « « « 2,45 « « «

« 3) « « « 2,46 « « «

im Mittel durch Abzug von 2,50 Proc. essigs. Kalk.

Wie man sieht, lässt die Uebereinstimmung dieser Zahlen nichts zu wünschen übrig. Die weitere Benutzung derselben erhellt aus nachstehendem Beispiele.

Wird das Resultat der directen Titrirung des Gesamt-Säuregehalts in Procenten vom essigsaurigen Kalk ausgedrückt, so ergibt das zu obigen Analysen verwandte Material

	79,85	Proc. essigsaurigen Kalk,	.
hiervon ab	2,50	«	essigsauriger Kalk für die Homologen der Essigsäure,
<hr/>			
bleibt netto	77,35	Proc. essigsauriger Kalk.	

Ueber die Trennung des Zinks vom Nickel.

Von

A. Klaye und A. Deus.

Bei der Ausführung verschiedener Analysen von Münzen, welche Zink und Nickel in grösserer Menge enthielten, kamen wir, je nachdem wir eine oder die andere der empfohlenen Trennungsmethoden anwandten, zu abweichenden Resultaten.

Deshalb unternahmen wir, aufgefodert von Herrn Geh. Hofrath Dr. R. Fresenius, eine genaue Prüfung sämmtlicher Methoden, welche wir über die Trennung des Zinks vom Nickel in den Zeitschriften veröffentlicht fanden, und theilen das Resultat dieser Untersuchungen nachstehend mit.

Um einen festen Anhaltspunkt für unsere Arbeiten zu erhalten, suchten wir uns vor Allem in den Besitz einer chemisch reinen Nickel- und Zink-Lösung, deren Gehalt an Metall uns genau bekannt war, zu setzen. Dieselben wurden auf die nachstehend beschriebene Weise erhalten.

I. Darstellung einer Nickel-Lösung von bekanntem Gehalt.

Von allen Nickel-Salzen schien uns für unsern Zweck das schwefelsaure Nickeloxydul-Kali am tauglichsten zu sein, seine Zusammensetzung $\text{NiO}, \text{KO}, 2\text{SO}_3 + 6\text{aq}$, ist genau bekannt, und aus dem chemisch reinen Präparat eine Lösung von bekanntem Gehalt darzustellen, bietet keine Schwierigkeiten dar.