

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

A. Czapski.

Untersuchung von Glas. Um die Reaktionsfähigkeit von Glasarten zu bestimmen hat F. Mylius¹⁾ Versuche angestellt, die eine Fortsetzung von Arbeiten bilden, welche er²⁾ zuerst allein und dann im Verein mit Foerster³⁾ ausgeführt hat.

Das von ihm angegebene Verfahren beruht auf der Einwirkung von feuchter ätherischer Jodeosinlösung auf Bruchflächen von bekannter Grösse. Dabei bilden sich rote Eosin-Alkalischichten, die zu kolorimetrischen Bestimmungen herangezogen werden können.

Auf diese Weise lassen sich diejenigen Eigenschaften der Glasarten feststellen, welche für den Zweck, dem sie dienen sollen, von Wichtigkeit sind, z. B. die Hygroskopizität und die Verwitterbarkeit.

Auf die Einzelheiten der Arbeit kann ich hier nicht eingehen, sondern muss auf das Original verweisen.

E. C. Sullivan und W. C. Taylor⁴⁾ geben eine Methode an, welche zur Analyse von Glassorten, die in der Hauptsache Kieselsäure, Blei, Natrium, Kalium in verschiedenen Verhältnissen und Eisen, Aluminium, Mangan, Kalzium und Magnesium als Verunreinigungen enthalten, geeignet ist und rasch zum Ziele führt.

Man wägt 1 g der fein geriebenen Probe in einen Platintiegel von 40 *ccm* Inhalt ab und fügt nach dem Anfeuchten mit Wasser 2 g kristallisierte Oxalsäure und so viel 48^o/₁₀₀ige Flussäure zu, dass der Tiegel etwa zur Hälfte gefüllt ist. Dann wird bis zur Trockene eingedampft bei einer Temperatur, die genügt, auch den Überschuss von Oxalsäure zu verjagen. Nach dem Erkalten wird das Eindampfen unter jedesmaligem Zusatz von Wasser und Oxalsäure zweimal wiederholt. Der Gesamtverbrauch von Oxalsäure soll ungefähr 5 g betragen. Für diese Menge, welche etwa 0,0012 g Alkalichloride als Verunreinigung enthält, muss nämlich eine Korrektur angebracht werden. Die in dem Tiegel zurückbleibenden Oxalate werden nach Behandeln mit heissem Wasser und nach dem Erkalten filtriert. In dem Rückstand, der aus oxalsaurem Blei und Spuren von oxalsaurem Kalk besteht, kann das Blei entweder direkt, durch Titration mit Permanganat oder nach dem Lösen in Salpetersäure als Sulfat bestimmt werden.

Das Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockene verdampft und geglüht, bis die Oxalate zerstört sind. Aus den entstandenen Karbonaten wird die noch vorhandene Kieselsäure nach dem Aufnehmen

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. 55, 233 (1907). — ²⁾ Ztschrift. f. Instrumentenk. 8, 269 (1888). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrift. 31, 241 (1892). — ⁴⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 897 (1914).

mit Wasser und Salzsäure durch Eindampfen abgeschieden und abfiltriert. Die Lösung oxydiert man mit Bromwasser und fällt Eisen, Aluminium und Mangan nach dem Zufügen von Ammoniak durch Kochen. Der Niederschlag wird abfiltriert, geglüht und gewogen.

In einer Hälfte des Filtrats, welches man auf Volumen gebracht hat, fällt man mit Ammon und phosphorsaurem Ammon die Magnesia aus, deren Menge gewöhnlich ungefähr 1 mg beträgt und die, als Chlorid berechnet, von den Alkalichloriden abgezogen werden muss, welche man erhält, wenn man die andere Hälfte des Filtrats eindampft und die Ammonsalze verjagt.

Das Kali wird dann als Kaliumplatinchlorid bestimmt und aus der Differenz das Natron berechnet.

Die Ermittlung der anderen vorhandenen Basen und der Kieselsäure geschieht in bekannter Weise durch Schmelzen mit Soda.

Sind ausser den genannten noch andere Metalle oder Verbindungen vorhanden, so muss das Verfahren entsprechend geändert werden. Arsen und Antimon z. B. sind aus der Lösung der Oxalate nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Bevor man aber dann die Oxalate durch Glühen zerstört, muss die Salzsäure zunächst entfernt werden, da sonst ein Verlust an Alkalichloriden durch Verflüchtigung eintreten könnte.

Enthält das Glas mehr als 3 % Tonerde, so entstehen Schwierigkeiten bei der Verjagung der Flussäure durch Oxalsäure und als Folge davon Verlust an Alkalien.

Die Methode ist also nur für Gläser mit einem geringen Tonerdegehalt geeignet.

Für die Bestimmung der Borsäure in Glas empfehlen Sullivan und Taylor das Verfahren von Wherry¹⁾.

Nach diesem wird die Substanz 15 Minuten mit 3 g Soda geschmolzen und, nach dem Aufnehmen mit 20—30 ccm verdünnter Salzsäure und ein paar Tropfen Salpetersäure, in einen 250 ccm-Kolben übergespült, bis nahe zum Sieden erhitzt und mit Kalziumkarbonat in geringem Überschuss versetzt.

Nach 10 Minuten langem kräftigem Kochen mit aufgesetztem Rückflusskühler wird der Niederschlag durch einen kleinen Büchner-Trichter filtriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, doch so, dass Filtrat und Waschwasser nicht mehr als 100 ccm betragen, letztere in den Fällungskolben zurück gebracht und unter Zusatz von einer geringen Menge Kalziumkarbonat nochmals wie oben behandelt. Dann wird die Apparatur mit einer Saugpumpe verbunden und gesaugt, bis das Sieden beinahe aufgehört hat. Nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur wird ein etwa entstandener Niederschlag von rotem Eisenoxydhydrat abfiltriert,

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1687 (1908); vergl. diese Ztschrft. 55, 346 (1916)

und das Filtrat nach Zusatz von 4—5 Tropfen Phenolphthalein mit $\frac{n}{10}$ NaOH bis zur Rotfärbung titriert. Dann fügt man 1 g Mannit zu, schüttelt, wobei die rote Farbe wieder verschwindet, und titriert mit $\frac{n}{10}$ NaOH zu Ende.

Im Hinblick auf die Schwierigkeiten, welche sich bei der Untersuchung von Zinkborosilikatgläsern gezeigt haben, geben Sullivan und Taylor folgende Vorschrift: Man schmelzt 0,5 g Glas mit 3 g Natriumkarbonat 1 oder 2 Minuten, nachdem die Masse völlig flüssig geworden ist. Nach dem Aufnehmen mit 20—30 ccm heissem Wasser filtriert man die unlöslichen Oxyde ab, wäscht dieselben aus und bringt Filtrat und Waschwasser in den 250 ccm-Rundkolben. Unter Zufügen von 7 ccm konzentrierter Salzsäure erhitzt man fast zum Sieden und fügt Kalziumkarbonat in schwachem Überschuss zu. Nun arbeitet man weiter nach Wherry, nur titriert man statt mit NaOH mit Ba(OH)_2 . — Die in dieser Weise ausgeführten Borsäurebestimmungen zeigten befriedigende Übereinstimmung.

Einen Beitrag zur Wertbestimmung des sogenannten Antimonglases liefert J. Milbauer¹⁾.

Die Analyse eines solchen Glases ergab, dass dasselbe 81,62 % Antimon und 2,48 % Sulfidschwefel enthielt, woraus sich ein Gehalt von 90,48 % Antimonoxyd und 8,68 % Antimonsulfid berechnet.

Als Lösungsmittel für die Bestimmung erwies sich auf Grund angestellter Versuche als am besten geeignet Salzsäure, die mit 4 Teilen Wasser verdünnt ist.

Gearbeitet wird in der Weise, dass 1 g der fein geriebenen Substanz mit 100 ccm des Lösungsmittels in einem Kjeldahlbecher direkt auf dem Drahtnetz erhitzt und 5 Minuten im Sieden erhalten wird. Dann wird durch einen Goochtiiegel filtriert, der Niederschlag erst mit Salzsäure von der angegebenen Konzentration, darauf mit Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet. Statt der Salzsäure kann man zum Auswaschen auch eine konzentrierte Lösung von Weinsäure und verdünnte Salzsäure anwenden. Die Oxydmenge wird dann in dem Filtrat ermittelt, indem man mit Soda neutralisiert und unter Zufügen von Bikarbonat und Stärkekleister mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titriert.

In dem Rückstande wird nach dem Aufnehmen mit konzentrierter Salzsäure und Wegkochen des Schwefelwasserstoffs in derselben Weise die Menge des vorhandenen Sulfids bestimmt.

Nach dieser Methode erhielt Milbauer gut übereinstimmende Ergebnisse.

Der Nachweis von Blei und Chrom in Farben wird von E. Spaeth²⁾ in folgender Weise geführt. Eine Probe der Farbe wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und heiss filtriert. Etwa vorhandenes Blei scheidet sich beim Abkühlen des Filtrats als Chlorblei ab.

1) Chem. Ztg. 40, 108 (1916). — 2) Pharm. Zentralhalle 53, 703 (1912).