

Die beschriebene Methode liefert einwandfreie Resultate, wenn folgende 3 Punkte beachtet werden. Während des Luftdurchsausens darf keine unterchlorige Säure entweichen, sie muss mit der zugesetzten Salzsäure vollkommen in Reaktion treten. Alles Chlor muss gasförmig entweichen und nicht etwa zu Salzsäure reduziert werden. Die Salzsäure darf schliesslich auf Chlorate in den angewandten Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirken.

Für die Wertbestimmung des Gipses macht A. Cavazzi¹⁾ Vorschläge, welche die Untersuchung sowohl des Rohmaterials als auch des fertig gebrannten Produktes umfassen. Die Menge der das rasche Erhärten bewirkenden aktiven Substanz wird ermittelt, indem man 1,5 g der Probe mit 1,5% einer gesättigten Kalziumsulfatlösung²⁾ behandelt, filtriert, 1000 ccm des Filtrats mit Natriumkarbonat im Überschuss aufkocht und das gefällte Kalziumkarbonat nach dem Abfiltrieren bei 100° trocknet und wägt. In derselben Weise wird auch der Kalkgehalt der Kalziumsulfatlösung bestimmt, und man erhält aus der Differenz der beiden Gewichte die Menge der in 1 g der Probe enthaltenen aktiven Bestandteile, ausgedrückt als CaCO_3 , von welchem 1 Teil 1,36 Teilen Kalziumsulfat äquivalent ist.

Das hygroskopische Wasser im Rohmaterial ergibt sich, indem man 5 oder 10 g im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz belässt oder bei 55–60° trocknet. Man muss sich aber von der Abwesenheit von wasserhaltigem Magnesium- oder Natriumsulfat überzeugen, da sonst unrichtige Ergebnisse erhalten werden.

Die Gesamtfeuchtigkeit im Rohmaterial wie im gebrannten Gips ermittelt man so, dass man 5 g in einem Ölbad zunächst auf 150° und dann auf 300° erhitzt und einen schwachen Luftstrom durchleitet. Eine Zersetzung von Kalziumkarbonat ist kaum zu befürchten, dagegen wirkt die Anwesenheit grösserer Mengen organischer Bestandteile störend.

Das Absorptionsvermögen des gebrannten Gipses in bezug auf Wasser stellt man fest durch Anrühren von 1 g der zu untersuchenden Substanz mit 2 ccm destilliertem Wasser, nachheriges Stehenlassen während 2 Stunden in feuchter Luft unter einer Glasglocke und Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht. Theoretisch nimmt 1 g gebrannter Gips um 0,264 g an Gewicht zu.

Die unlöslichen Verunreinigungen, Ton, Kieselsäure, Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Eisenoxyd, vereinzelt auch Baryum- und Strontiumsulfat, bestimmt man in der Weise, dass man 2 g des fein geriebenen Rohmaterials mit 250 ccm, bzw. 2 g von gebranntem Gips mit 300 ccm einer halbgesättigten Natriumchloridlösung 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur verrührt, eine halbe Stunde stehen lässt, dann abfiltriert und mit siedendem Wasser auswäscht. Der Rückstand wird bei 100° C. getrocknet und gewogen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 43, II, 71 (1913); durch Chem. Zentrbl. 84, II, 1168 (1913). — ²⁾ Jede wenn auch geringe Übersättigung ist peinlichst zu vermeiden.

Bei der Ermittlung des Gehaltes an Kalziumsulfat ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob das Mineral ausser diesem noch andere Sulfate enthält. Ist dies nicht der Fall, so lässt man 0,5 g der Substanz mit 60 oder 70 *ccm* halbgesättigter Natriumchloridlösung unter Umrühren 20 Minuten stehen. Hat sich nicht alles gelöst, dann wird filtriert, mit Salzsäure angesäuert und siedend mit Baryumchlorid gefällt. Sind fremde Sulfate zugegen, so fügt man zu der in gleicher Weise erhaltenen Lösung 0,5 g Ammoniumchlorid, fällt siedend mit Ammoniumoxalat und bestimmt den Kalk als Kalziumkarbonat. In Gips, der frei von anderen löslichen Sulfaten ist, kann die Schwefelsäure nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure durch Fällung als Baryumsulfat direkt ermittelt werden.

In einzelnen Arten gebrannten Gipses finden sich auch Spuren von Kalziumsulfid. Dasselbe kann entweder entstanden sein infolge von Reduktion durch in dem Rohmaterial vorhandene organische Substanz oder durch reduzierende Gase beim Brennen und wird bestimmt, indem man 4 g der Probe mit 50 *ccm* Wasser zu einer dicken Milch verreibt und 200 *ccm* verdünnte Salzsäure, die mit 1 g arseniger Säure versetzt ist, zugibt und 15 Minuten stark schüttelt. Das entstandene Arsentrisulfid wird nun in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung abfiltriert, mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff versetzt und das wieder ausgeschiedene Arsentrisulfid bei 100° C. getrocknet und gewogen. 1 Teil Arsentrisulfid entspricht 0,878 Teilen Kalziumsulfid.

Die Menge der vorhandenen organischen Substanz lässt sich in einfacher Weise ermitteln, falls diese in Schwefelsäure löslich ist, und falls kein Natriumchlorid zugegen ist. Man erhitzt 1 g, oder, wenn die Flüssigkeit sich nicht ziemlich klar absetzt, 1,5 g der Substanz mit 120 *ccm* verdünnter Schwefelsäure bis fast zum Sieden und titriert, wenn die Flüssigkeit sich nicht getrübt hat, das Ganze, wenn dies aber der Fall gewesen ist, $\frac{2}{3}$ derselben, die man vorsichtig abgegossen hat, in üblicher Weise mit $\frac{n}{10}$ KMnO_4 und $\frac{n}{10}$ $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Die Untersuchung von Ultramarinblau, wie sie jetzt üblich ist, hat nach E. R. Andrews¹⁾ den Nachteil, dass sich beim Aufschluss mit Säure wegen der starken Abscheidung von Schwefel und Kieselsäure nicht erkennen lässt, ob fremde in Säure nicht lösliche Substanzen vorhanden sind oder nicht. Der Verfasser hat nun bei der Bestimmung des Schwefels im Ultramarin wahrgenommen, dass dasselbe durch Behandlung mit Brom und Wasser vollkommen entfärbt und zersetzt wird, und dass die Zersetzungsprodukte ohne Rest löslich sind. Auf diese Tatsache gründete er ein Verfahren zur Untersuchung von Ultramarin, das auch gestattet, festzustellen, ob und welche in Säure unlöslichen Verbindungen wie Baryumsulfat, Ton usw. zugegen sind, und das ausserdem noch den Vorzug besitzt, dass der Schwefel nicht in einer besonderen Portion bestimmt zu werden braucht. Dasselbe gestaltet sich folgendermaßen.

1) Analyst **35**, 157 (1910).