

flüssig ist. Dasselbe wird in ein etwa 200 cc haltendes Stöpselglas abgegossen, der in der Abdampfschale zurückgebliebene, am Rande eingetrocknete Rest wird in sehr wenig heissem Wasser gelöst und auch in das Stöpselglas gebracht, worauf man nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure das Glas mit 95 procentigem Weingeist auffüllt und stark umschüttelt. Dadurch werden die Dextrinkörper als zäher Niederschlag ausgeschieden, welcher sich als feste, zusammenhängende Masse in kurzer Zeit so abscheidet, dass die darüber stehende alkoholische Lösung, in welcher vorhandenes Saccharin enthalten sein muss, abgegossen werden kann. Dieselbe wird wiederum zum Extract eingedampft, dieses in ein Stöpselglas gebracht und hierin mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird hierauf verdunstet, wobei das Saccharin neben dem Hopfenharz und Hopfenbitter in dem stark braun gefärbten Rückstande erhalten wird. Kocht man jetzt mit Wasser aus, so bleibt der grösste Theil der harzigen Bierbestandtheile ungelöst, während das Saccharin in die schwach gelb gefärbte wässrige Lösung geht. Die letztere dampft man auf einem Uhrschalchen zur Trockne ein, wobei man bei Gegenwart von Saccharin einen schwach gelb gefärbten, krystallinischen Rückstand erhält. Sind auch nur Spuren von Saccharin vorhanden, so macht sich dies durch einen stark süssen, ganz charakteristischen Geschmack kennbar, der bei saccharinfreiem Bier niemals auftritt. Ich halte denselben für so beweisend und auch für so überzeugend für den Nichtchemiker, dass ich kein Bedenken trage, diesen Rückstand als Beweismittel bei Gericht vorzulegen.

Heilbronn, Laboratorium des Verfassers, Januar 1893.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Trennung des Baryts, Strontians und Kalks.

Von

R. Fresenius.

Nach Beendigung meiner Untersuchungen über die Trennung des Baryts vom Strontian¹⁾, des Baryts vom Kalk²⁾ und des Strontians vom

¹⁾ Diese Zeitschrift **29**, 20, 143 und 413.

²⁾ Dasselbst **30**, 18, 452 und 583.

Kalk¹⁾ bin ich nunmehr auch in der Lage, zuverlässige Methoden zu empfehlen zur Trennung des Baryts, Strontians und Kalks, wenn die drei alkalischen Erden neben einander vorhanden sind.

Bevor ich zu denselben übergehe, will ich erst ein Verfahren besprechen, welches mir besonders geeignet erscheint, Baryt, Strontian und Kalk neben einander nachzuweisen, ohne die Spectralanalyse zu Hülfe zu nehmen. Dasselbe ist nur eine Combination von bekannten, in meinen oben angeführten Abhandlungen meist schon besprochenen Methoden. Ich kann das Verfahren empfehlen, weil es einfach in der Ausführung ist und auch dann zum Ziele führt, wenn nur eine ganz geringe Menge Baryt, Strontian oder Kalk neben grösseren Mengen einer jeden der beiden anderen alkalischen Erden zugegen ist, wovon ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe.

Bei der qualitativen Analyse erhält man, wenn man Baryt, Strontian und Kalk von Magnesia trennt, jene als Carbonate. Man löst dieselben nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne, erhitzt dieselbe auf einer Eisenplatte 10 bis 15 Minuten lang ziemlich stark (die Temperatur kann ohne Nachtheil auf 180° C. steigen) bis der Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht und eine kalte Glasplatte, mit der man das Schälchen einige Secunden lang bedeckt, keinen Beschlag von Wassertropfchen mehr zeigt. Den Inhalt des Schälchens zerreibt man unmittelbar nach dem Erkalten erst trocken, dann nach Zusatz von etwa 5 bis 10 cc einer Mischung von gleichen Raumtheilen Aether und absolutem Alkohol. Nach einigen Minuten filtrirt man die Lösung ab und wäscht den Rückstand viermal mit kleinen Mengen der Aether-Alkoholmischung aus. Man hat jetzt im Rückstand die Nitrate des Baryts und Strontians, denen noch geringe Antheile von Kalknitrat anhaften können, im Filtrate aber den salpetersauren Kalk, neben dem, bei nicht genügend vorsichtigem Arbeiten, geringe aber doch noch nachweisbare Spuren von Strontiannitrat vorhanden sein könnten.

Man versetzt die ätherisch-alkoholische Lösung mit zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Entsteht ein irgend erheblicher Niederschlag, so kann derselbe nur schwefelsaurer Kalk sein, und man braucht daher auf Kalk nicht weiter zu prüfen. Wäre der Niederschlag aber sehr gering, so könnte er auch von den möglichenfalls in die ätherisch-

¹⁾ Daselbst 32, 189.

alkoholische Lösung übergegangenen Spuren von Strontian herrühren. Man vermischt daher in diesem Falle die Lösung mit etwa 4 cc Wasser, verdunstet den Aether und Alkohol, setzt einige Tropfen Ammon und etwa 1 g schwefelsaures Ammon zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt durch ein kleines Filter, fügt' zum Filtrat einen Tropfen Essigsäure, so dass es Lackmuspapier eben röthet, dann einige Tropfen oxalsaures Ammon. Ist Kalk zugegen, so entsteht sogleich oder — wenn nur sehr kleine Mengen vorhanden sind — nach einigem Stehen ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Eine Verwechselung mit den etwa vorhandenen ganz geringen Mengen von Strontian ist ausgeschlossen, weil die Spuren schwefelsauren Strontians, welche sich in einer concentrirten Lösung von Ammonsulfat lösen, bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure durch oxalsaures Ammon nicht gefällt werden.

Die Nitrate des Baryts und Strontians löst man unter Erhitzen in etwa 100 cc Wasser, filtrirt wenn nöthig, säuert mit 3—4 Tropfen Essigsäure an, erhitzt zum Sieden, setzt allmählich neutrales chromsaures Kali zu, bis die Lösung gelbe Farbe zeigt, und lässt nochmals aufkochen. Tritt dabei noch ein Geruch nach Essigsäure auf, so fügt man noch etwas chromsaures Kali zu. Ist Baryt vorhanden, so entsteht sogleich oder, wenn nur sehr geringe Mengen vorhanden sind, nach kurzem Stehen ein hellgelber Niederschlag. Man lässt etwa eine Stunde stehen, filtrirt und setzt zu einem Pröbchen des Filtrats etwas Ammon, dann kohlen-saures¹ Ammon. Entsteht ein irgend erheblicher Niederschlag, so kann derselbe nur kohlen-saurer Strontian sein und man braucht daher auf Strontian nicht weiter zu prüfen. Entsteht dagegen kein Niederschlag oder nur ein ganz geringer, so setzt man zu dem grossen Reste des Filtrates einen oder zwei Tropfen Salpetersäure, concentrirt auf 10—20 cc und versetzt dann mit Ammon und kohlen-saurem Ammon. Bildet sich auch jetzt kein Niederschlag, so ist Strontian nicht zugegen, entsteht dagegen ein geringer Niederschlag, so kann derselbe von Strontian, aber möglichen Falles auch von hier noch vorhandenen Kalkspuren herrühren. Man filtrirt den kleinen Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und verdampft die Lösung zur Trockne. Den geringen Rückstand des neutralen Chlorids oder der neutralen Chloride löst man in 1 bis 2 cc einer vorrätig gehaltenen Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol, fügt 1 Tropfen der Lösung gelben chromsauren Kalis zu und erhitzt bis zum eben beginnenden Sieden. Ist Strontian vorhanden, so scheidet sich sogleich

oder nach kurzem Stehen in der Wärme ein feinpulveriger, gelber Niederschlag von chromsaurem Strontian ab¹⁾).

Was die quantitative Trennung des Baryts, Strontians und Kalks betrifft, so sind dabei folgende Erwägungen maassgebend:

1. Zur genauen Scheidung des Baryts von Strontian und Kalk haben sich nur zwei Methoden als ganz geeignet erwiesen, nämlich die Abscheidung des Baryts als chromsaurer Baryt oder als Kieselfluorbaryum.

2. Die Trennung des Strontians vom Kalk gelingt in befriedigender Weise nur durch Behandlung der Nitrate mit Aether-Alkohol. Diese Behandlung eignet sich auch zur Trennung des Baryts vom Kalk.

3. Eine Flüssigkeit, in welcher neben Strontian und Kalk Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden ist, eignet sich wenig zur Bestimmung der beiden alkalischen Erden, weil man diese daraus nur als Sulfate fällen kann, somit in einer Form, in der sie sich direct nicht trennen lassen.

Zur Erreichung des Zweckes kommen daher vor Allem folgende Combinationen in Betracht:

a. Man trennt durch Behandlung der Nitrate mit Aether-Alkohol Baryt und Strontian vom Kalk und scheidet dann aus der Lösung der ersteren den Baryt als Chromat ab.

b. Man scheidet erst den Baryt als chromsauren Baryt ab, führt Strontian und Kalk in Carbonate, dann in Nitrate über und trennt diese dann durch Aether-Alkohol.

Von den nachfolgenden Analysen ist die erste nach Methode a, die zweite nach Methode b ausgeführt.

1. Angewandt: 0,4016 g kohlensaurer Baryt, 0,4072 g kohlensaurer Strontian und 0,4110 g kohlensaurer Kalk.

Die Carbonate wurden in einem Rundkolben in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand unter Absaugen der Luft auf dem Sandbade vollständig ausgetrocknet. Die trocknen Nitrate digerirte man unter öfterem Umschütteln im verschlossenen Kolben 12 Stunden lang mit 15 cc einer Mischung von gleichen Raumtheilen Aether und Alkohol, filtrirte dann und wusch mit Aether-Alkohol vorsichtig aus, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterliess. Es waren hierzu 45 cc Aether-Alkohol erforderlich. Aus der Lösung fällte man den Kalk nach Zusatz von weiterem Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure und be-

¹⁾ W. Fresenius und F. Ruppert, diese Zeitschrift **30**, 672.

bestimmte ihn als Sulfat. Den in Aether-Alkohol unlöslich gebliebenen Rückstand von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Strontian löste man in Wasser und trennte beide durch doppelte Fällung mit chromsaurem Ammon genau nach der in dieser Zeitschrift **29**, 428 beschriebenen Weise. Die Filtrate concentrirte man unter Zusatz von ein wenig Salpetersäure, fällte und bestimmte dann den Strontian als Carbonat.

Erhalten: 0,5562 *g* schwefelsaurer Kalk, entsprechend 0,4090 *g* kohlsaurem Kalk, somit — 0,0020 *g*; 0,5149 *g* chromsaurer Baryt, entsprechend 0,4002 *g* kohlsaurem Baryt, somit — 0,0014 *g* und 0,4085 *g* kohlsaurer Strontian, somit + 0,0013 *g*.

Bei spectralanalytischer Prüfung zeigten sich der schwefelsaure Kalk und der chromsaure Baryt als rein, während in dem kohlsauren Strontian geringe Spuren von Kalk nachgewiesen wurden.

2. Angewandt: 0,4053 *g* kohlsaurer Baryt, 0,4060 *g* kohlsaurer Strontian und 0,4000 *g* kohlsaurer Kalk.

Die Carbonate wurden in neutrale Chloride übergeführt, diese in 300 *cc* Wasser gelöst und der Baryt durch doppelte Fällung mit chromsaurem Ammon abgeschieden wie bei Versuch 1. Die Filtrate und Waschwasser concentrirte man unter Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure, fällte dann mit Ammon und kohlsaurem Ammon, führte die Carbonate in trockne Nitrate über, trennte diese durch Aether-Alkohol wie in Versuch 1 und bestimmte auch den Kalk, wie dort angegeben, als Sulfat. Auch der Strontian wurde bei diesem Versuche aus der mit Alkohol versetzten Wasserlösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und als Sulfat gewogen.

Erhalten: 0,5190 *g* chromsaurer Baryt, entsprechend 0,4034 *g* kohlsaurem Baryt, somit — 0,0019 *g*; 0,5430 *g* schwefelsaurer Kalk, entsprechend 0,3993 *g* kohlsaurem Kalk, somit — 0,0007 *g* und 0,5060 *g* schwefelsaurer Strontian, entsprechend 0,4067 *g* kohlsaurem Strontian, somit + 0,0007 *g*.

Auch bei diesem Versuche zeigten sich bei spectralanalytischer Prüfung der Baryt- und Kalkniederschlag als rein, während im Strontianniederschlag eine geringe Spur Kalk zu erkennen war.

Beide Methoden liefern somit befriedigende Resultate, und je nach den Verhältnissen, in denen die zu trennenden alkalischen Erden vorhanden sind, wird man bald der einen, bald der anderen den Vorzug geben. — Dass es sich unter Umständen empfiehlt, die Trennung der Nitrate durch Aether-Alkohol in einer von der oben beschriebenen

Ausführungsweise etwas abweichenden Art zu bewirken, habe ich bereits in dieser Zeitschrift **32**, 193 angegeben. Ich will hier noch zufügen, dass man bei der Austrocknung der Nitate, wie ich oben schon erwähnte, die Temperatur bis auf 180° C. steigern kann.

Da meine Untersuchungen über die Trennung des Baryts, Strontians und Kalks jetzt ihren Abschluss gefunden haben, will ich nicht unterlassen es auszusprechen, dass ich bei deren Ausführung von meinem leider so früh verstorbenen Privatassistenten, Herrn J. Widmer aus Altnau, auf's Beste unterstützt worden bin.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Ueber das Aufsteigen von Salzlösungen im Filtrirpapier haben E. Fischer und E. Schmidmer¹⁾ Untersuchungen angestellt. Aus denselben geht hervor, dass von zwei Salzen dasjenige rascher in Papier aufsteigt, dessen Diffusionsgeschwindigkeit die grössere ist, und dass man auf diese Art sogar die Diffusionsvorgänge eben so gut beobachten kann wie bei Anwendung von Membranen. Das Verfahren soll weiter den Vorzug haben, dass es für alle Flüssigkeiten, welche Papier benetzen, anwendbar ist.²⁾

Ueber die Veränderung der specifischen Gewichte von Salpetersäure durch einen Gehalt an Untersalpetersäure³⁾ haben G. Lunge und L. Marchlewski⁴⁾ Studien gemacht. Die Verfasser weisen darauf hin, welche grossen Fehler man machen kann, wenn man sich allein auf die Angaben des specifischen Gewichts der Säuren verlässt und bemerken dabei, dass die seiner Zeit zusammengestellte Tabelle von Lunge und

1) Liebig's Annalen **272**, 156.

2) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **1**, 378 und **28**, 609.

3) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **30**, 610.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 10.