

Beiträge zur Gewichtsanalyse.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Schluß von S. 252.)

In besonderen Fällen (s. w. u.) erwies sich aber das Arbeiten mit stark saurer Lösung doch vorteilhaft, wenn man nämlich die Flüssigkeit eintrocknet, um das gelöst gebliebene Bariumsulfat nicht zu verlieren. Die Ausführungsform der Bestimmung gestaltet sich wie folgt:

Von dem zu untersuchenden Sulfat werden 0,2—0,3 g in 25—50 cm 10%iger Salzsäure gelöst und die in einer Platinschale am Dampfbade heiß gemachte Lösung unter Umrühren tropfenweise mit 5 ccm 10%iger Bariumchloridlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird dann so weit eingetrocknet, daß der Rückstand nach dem Erkalten zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Es werden nun 50 ccm Wasser und einige Tropfen Salzsäure in die Schale gegeben; dann wird noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Dampfbade erwärmt und der Niederschlag öfters aufgerührt. Man läßt vollständig erkalten und sammelt den sehr fein verteilten Niederschlag auf ein Papierfilter; gewaschen wird mit 50 ccm heißem Wasser. Das Filter wird „naß“ verbrannt, der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, gegläut und gewogen. Man muß aber mit rund 1,015 multiplizieren, um ein richtiges Ergebnis zu erhalten. — Dieses Verfahren der Schwefelsäurebestimmung ist nicht besonders genau, man wird es also nur im Notfalle anwenden, wenn nämlich gewisse störende Stoffe (s. w. u.) zugegen sind, die die Anwendung eines genaueren Verf. verbieten.

Bei dieser Gelegenheit konnte auch der Einfluß gleichzeitig gegenwärtiger fremder Salze auf das Ergebnis geprüft werden.

Ammonium-, Kalium- und Natriumchlorid haben auf das Ergebnis nur einen sehr geringen Einfluß. Bei besonders genauen Untersuchungen könnten (unter der Voraussetzung, daß der Alkalichloridgehalt der Lösung bekannt ist) folgende Verbesserungswerte benutzt werden, welche dann gültig sind, wenn man mit 100 ccm Lösung arbeitet, mit 2,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure ansäuert und den 0,25—0,30 g schweren Niederschlag bei 132° trocknet:

In 100 ccm	für NH_4Cl	für KCl	für NaCl
0,5 g Salz	— 0,6 mg	+ 0,8 mg	— 0,2 mg
1,0 „ „	— 0,9 „	+ 0,9 „	— 0,3 „
3,0 „ „	— 0,6 „	+ 0,5 „	+ 0,1 „

Ist reichlich (1%) Calciumchlorid zugegen, so ist das Ergebnis viel zu klein: ein ansehnlicher Teil etwa (10%) des Sulfat-Ions wird nämlich als Calciumsulfat gefällt. Aber auch dann, wenn in einer Lösung Calciumchlorid nur in geringer Menge (0,1%) zugegen ist, kann durch einfaches Fällen keine genaue Schwefelsäurebestimmung ausgeführt werden. Zum Entfernen des Calciums eignet sich am besten Natriumcarbonat. — Ist nur mäßige Genauigkeit (0,5%) nötig, so genügt es, die Bestimmung mit 10%iger Salzsäure vorzunehmen.

Magnesiumchlorid erhöht etwas das Ergebnis, ist aber in der Lösung auch Chlorammonium enthalten, so ist die Bestimmung fast ganz richtig. Auf 0,1—0,2% genau ist die Bestimmung, wenn die Lösung in 100 ccm höchstens 2,5 g MgCl_2 enthält und auf je 1,0 g Magnesiumchlorid 1,5 g Ammoniumchlorid genommen wird.

Es gelangten weiterhin Schwefelsäurebestimmungen in Gegenwart von Zink, Cadmium, Mangan, Kupfer, Ferro-eisen, Kobalt, Nickel und Aluminium zur Ausführung. Die abgewogene Salzprobe (s. w. u.) wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm n. Salzsäure ansäuert. Die Schwefelsäurebestimmung wurde in drei Formen ausgeführt: a) Der Niederschlag wurde auf einem Papierfilter gesammelt und das Filter im Platinriegel „naß“ verbrannt; die Verbesserung erfolgte durch Multiplizieren mit 1,0086. b) Es wurde das Gewicht des auf einem Papierfilter gesammelten und bei 132° getrockneten Niederschlages bestimmt, dann mit 1,0046 multipliziert. c) Endlich gelangte auch die Bestimmung des Glühverlustes des getrockneten Niederschlages zur Ausführung, um das genaue Gewicht des gegläuteten Niederschlages zu erfahren; multipliziert wurde wie bei a) mit 1,0086. Die Versuchsergebnisse (Mittelwerte aus je drei Bestimmungen) waren die folgenden:

Untersuchtes Salz	SO ₄ -Gehalt berechnet	SO ₄ -Gehalt gefunden	
	a	b	c
K_2SO_4 , ZnSO_4 , 6 H_2O	43,29%	43,31%	43,40%
3 CdSO_4 , 8 H_2O	37,45%	37,51%	37,62%
MnSO_4 , 4 H_2O	43,07%	43,18%	43,29%
CuSO_4 , 5 H_2O	38,47%	38,17%	38,50%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, FeSO_4 , 6 H_2O	49,00%	48,99%	49,14%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CoSO_4 , 6 H_2O	48,61%	48,71%	48,79%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NiSO_4 , 6 H_2O	48,64%	48,76%	48,88%
K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 24 H_2O	40,49%	40,27%	40,55%

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure neben Chrom zeigten sich Schwierigkeiten: bekanntlich wird die Schwefelsäure aus einer Chromisulfatlösung durch Bariumchlorid nur größtenteils gefällt. Zufriedenstellende Zahlen wurden erhalten, wenn die Fällung aus heißer 10%iger Salzsäure erfolgte. Das Ergebnis ist dann am richtigsten, wenn man die gewogene Niederschlagsmenge ohne Verbesserung in Rechnung stellt. Der SO₄-Gehalt des Kaliumchromialauns berechnet sich zu 38,47%, gefunden wurde im Mittel aus drei Versuchen 38,48%.

Der übliche Weg, um in Gegenwart von Ferrieisen die Schwefelsäure zu bestimmen, ist der, daß man das Eisen vorher entfernt. Versuchsweise wurden Proben von Ammoniumferrialaun in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und das Eisen aus der heißen Lösung durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden. Es wurde durch einen Wattebausch geseiht, der Niederschlag ausgewaschen und das erkaltete Filtrat mit Salzsäure genau gesättigt (Endanzeiger Methyloange), auf 100 ccm verdünnt mit 2,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure angewäert und endlich das Fällen des Bariumsulfates in beschriebener Weise vorgenommen. Es wurde das Gewicht des auf einem Wattebausch gesammelten getrockneten Niederschlages bestimmt; bezugnehmend auf das in der Lösung befindliche Chlorammonium (etwa 1,0 g), wurde das Gewicht des Niederschlages durch Verkleinern mit rund 1,0 mg verbessert. Der berechnete SO₄-Gehalt des Ammoniumferrialauns ist 39,84%; gefunden wurde im Mittel aus drei Versuchen 39,81%.

Man kann bekanntlich auch so verfahren, daß man in nicht zu saurer Lösung das Ferrieisen mit Hydroxylamin zu Ferrocisen reduziert. Die abgewogene Salzprobe wurde in 5 ccm n. Salzsäure gelöst, 100 ccm Wasser und 0,5 salzaures Hydroxylamin hinzugefügt, bis zum Aufkochen erhitzt und aus der farblos gewordenen Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Im Mittel aus je drei Versuchen wurde bei dem Verf. a) 39,73, bei b) 40,07, bei c) 39,76% SO₄ gefunden.

Es wurden auch einige Versuche mit Kaliumsulfat in Gegenwart von Quecksilberchlorid vorgenommen. Die Abweichungen von der berechneten Bariumsulfatmenge überschritten aber bei a), b) und c) kaum die Versuchsfehlergrenzen.

Die alte Erfahrung, daß neben Nitraten und Chloraten die Schwefelsäurebestimmung wesentlich zu hoch ausfällt, konnte bestätigt werden.

Borsäure stört nicht, wenn man die 100 ccm Lösung genau mit Salzsäure sättigt (Endanzeiger Methyloange) und dann mit 2,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure ansäuert.

Phosphorsäure erhöht das Ergebnis bedeutsam. Aber auch in diesem Falle gelangt man zu zufriedenstellenden (auf etwa 0,5% richtigen) Zahlen, wenn man die Zuflucht zu dem Verfahren mit 10%iger Salzsäure nimmt. Man wird dieses Verfahren gern anwenden, da das Entfernen der Phosphorsäure aus der Untersuchungsflüssigkeit mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Zusammenfassung:

Bei dem Fällen der Schwefelsäure als Bariumsulfat ist es sehr wesentlich, ob das Fällen in neutraler, schwach saurer oder starker saurer Lösung vorgenommen wird: in jedem Falle ist die Zusammensetzung des Niederschlages eine andere.

Die Ausführungsformen der Gewichtsanalyse sind folgende:

1. Fällung aus neutraler Lösung. Man erhitzt die Lösung eben bis zum Aufkochen und fügt tropfenweise Bariumchloridlösung in mäßigem Überschuß hinzu. Der Niederschlag besteht aus wasserhaltigem, reinem Bariumsulfat.

a) Der Niederschlag wird auf einem Papierfilter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gegläut; der Rückstand wird mit

1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure benetzt und nochmals geglüht. Eine Verbesserung kommt nicht zur Anwendung. Natürlich kann das Sammeln und Wägen des Niederschlages auch in einem Goochtiegel erfolgen.

b) Das Ergebnis ist genauer, wenn man das Gewicht des getrockneten Niederschlages bestimmt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Wattebausch, wäscht aus und trocknet bei 132°. Die gewogene Niederschlagsmenge wird um 0,68% verkleinert in Rechnung gestellt. Noch genauer ist das Ergebnis, wenn man den größten Teil des getrockneten Niederschlages in einen Platintiegel überführt und den Glühverlust unmittelbar bestimmt.

2. Fällung aus schwach saurer Lösung. Zu 100 ccm neutraler Lösung werden 2,25 ccm $\frac{1}{10}$ n. Salzsäure gegeben und wie bei 1. gefällt. Geseiht wird durch einen Wattebausch. Der ausgewaschene Niederschlag wird bei 132° getrocknet. Bei der Berechnung zählt der Niederschlag als reines Bariumsulfat. Mit diesem Verf. läßt sich am leichtesten eine ganz genaue (auf $\pm 0,1\%$ richtige) Schwefelsäurebestimmung ausführen. Man wird also dieses Verf. anwenden, wenn nicht besondere Umstände ein stärkeres Ansäuern erfordern.

3. Fällung aus stärker saurer Lösung. Man nimmt auf 100 ccm Lösung 5 ccm n. Salzsäure und fällt wie bei 1. Den Niederschlag sammelt man auf einem Papierfilter. Wird der ausgewaschene, bei 132° getrocknete Niederschlag gewogen, so vergrößert man das Ergebnis um 0,46%, wird er gebrüht, so vergrößert man um 0,86%.

4. Fällung aus 10%iger Salzsäure. Nach dem Fällen aus der heißen Lösung wird die Flüssigkeit eingetrocknet, der Niederschlag ausgelaugt, auf ein Papierfilter gesammelt, das Gewicht des gebrühten Niederschlages bestimmt und um 1,5% vergrößert.

Verf. 1 und 2 empfehlen sich dann, wenn die Lösung Ammonium-Kalium-, Natrium- oder Magnesiumsulfat oder außerdem noch die Chloride oder Borate dieser Metalle enthält.

Verf. 3 kommt in Gegenwart von Zink, Cadmium, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Aluminium, Ferro-eisen, Kobalt oder Nickel zur Anwendung.

Verf. 4 benutzt man, wenn neben der Schwefelsäure Calcium, Chrom oder Phosphorsäure zugegen ist. [A. 84.]

Ölgehalt einiger forstlicher Samen.

Von A. HEIDUSCHKA.

(Eingeg. 27.9. 1917.)

Bei dem jetzt allgemein herrschenden Bestreben, alle ölf- und fetthaltigen Samen genau auf ihren Fettgehalt zu untersuchen und nach Möglichkeit der Fettgewinnung zuzuführen, dürften folgende Untersuchungen interessieren, die R. v. Wagner¹⁾ im Jahre 1860 vorgenommen hat. Er bestimmte den Ölgehalt einiger forstlicher Samen, indem er den fein gemahlenen Samen, mit Quarzsand gemengt, bei 100° trocknete, dann in einer Bürette mit Schwefelkohlenstoff auszog und von dem Auszuge den Schwefelkohlenstoff durch Stehenlassen an der Luft und dann durch Erwärmern im Wasserbade entfernte. Er wurden folgende Resultate erhalten:

Samen von *Fagus sylvatica*. Die bei 100° getrockneten rohen Samen gaben an Öl:

Same von der Ernte 1857	23,2%
" " " 1858	25,4%
" " " 1859 Probe a	19,3
" b	22,6
" c	18,9

Haselnüsse (von *Corylus avellana*). Die bei 100° getrockneten und von der äußeren Schale sorgfältig befreiten Nüsse gaben:

¹⁾ Würzburger naturwissenschaftliche Zeitschrift 1860, I, 161.

Haselnüsse aus dem Jahre 1858	55,8% Öl
" " " 1859 Probe a	52,2%
" b	54,1%

Samen von *Tilia parvifolia*. Die bei 100° getrockneten rohen Samen gaben:

41,8% Öl
39,2% "

Samen von *Pinus sylvestris* und *Pinus picea*. Es wurden zu der Ölbestimmung abgeflügelte und bei 100° getrocknete Samen benutzt.

Pinus sylvestris gab	20,3%
" " "	23,4%
" picea gab	17,8%

Samen anderer Pinusarten:

Pinus Cembra, ungeschält., bei 100° getrocknet, gab	29,2%
Pinus Cembra, geschält., bei 100° getrocknet, gab	36,5%. (Das Verhältnis der Schale zum Kern ist 20 : 80.)
Pinus Strobus, ungeschält., bei 100° getrocknet, gab	29,8%
Pinus Abies, ungeschält., bei 100° getrocknet, gab	20,6%
Pinus Larix, ungeschält., bei 100° getrocknet, gab	17,8%
Pinus Pumilio, ungeschält., bei 100° getrocknet, gab	17,5%
Pinus canadensis, ungeschält., bei 100° getrocknet, gab	a 11,4%, b 12,9%
Pinus maritima, ungeschält., bei 100° getrocknet, gab	a 22,5%, b 25,0%.

[A. 104.]

Zusammensetzung der Samen der Schwerlilie (*Iris pseudacorus*).

(Mitteilung aus dem öffentlichen chemischen Untersuchungsamt in Recklinghausen.)

Von Dr. C. BAUMANN und Dr. J. GROSSFELD.

(Eingeg. 21.9. 1917.)

Das verbreitete Vorkommen der Schwerlilie (*Iris pseudacorus*) besonders an feuchten und moorigen Orten legt es nahe, deren Samen, die Ende August bis Anfang September zur Reife gelangen, auf ihren Nähr- und Futterwert zu untersuchen, zumal sie angeblich von manchen Landwirten bereits zur Viehfütterung verwendet werden. Die zur Untersuchung vorliegenden Früchte stammten aus dem Moor, Koppel bei Bentheim, wo sie in solchen Mengen vorkommen, daß es ein leichtes war, dieselben in wenigen Stunden sackweise zu ernten. Bei der Vollreife neigen die Früchte sehr zum Aufspringen, sie wurden daher bereits im August eingesammelt und blieben bis zur Untersuchung im September liegen. Die Früchte sind dreifache-rige gestielte Kapseln, etwa 4—5 mal so lang wie dick. Eine Kapsel wog im Mittel 6,2 g; der Gehalt an hellbräunlich gefärbten Samen betrug etwa 50—100 Stück. Die Samen sind in der Mehrzahl an zwei gegenüberliegenden Seiten zu parallelen Flächen abgeplattet und laufen nach zwei Seiten hin zu einer stumpfen Spitze zu, bei einzelnen fehlt die Abplattung. Beim Trocknen wurden die Samenschalen so spröde, daß sie sich leicht durch Reiben entfernen ließen. Die Samen waren vereinzelt von kleinen schwarzen Käfern zerfressen. Das Gewicht der frischen Samen in einer Kapsel betrug im Durchschnitt 3,4 g. 100 Samen wogen frisch 5,14, getrocknet 2,83 g, getrocknet und entschält 2,35 g. Letztere wurden gemahlen und enthielten dann nach einem Liegen in der Luft: Wasser 4,63, Protein 9,74, Fett 14,04, Stärke 0,00, stickstoffreie Extraktstoffe 26,33, Rohfaser 43,22, Mineralstoffe 2,04%. Futterwerteinheiten nach Köning 83,6; in der Trockensubstanz: Protein 10,22, Fett 14,72, stickstoffreie Extraktstoffe 27,62, Rohfaser 45,32, Mineralstoffe 2,14%. Aus 100 kg Kapseln wären demnach zu erhalten: Frische Samen 55, trockne Samen 30, trockne und entschälzte Samen 25, darin Fett 3,7, Protein 2,5, stickstoffreie Extraktstoffe 7,0 kg. Die frischen Samen wurden von Hühnern gern und ohne wahrnehmbaren Schaden gefressen. Wertvoll sind vor allem die erheblichen Gehalte an Protein und Fett. Die Gewinnung des letzteren aus Iris-samen erscheint nicht unvorteilhaft, wenn auch vielleicht nur zu technischen Zwecken.

[A. 101.]