LEHRBUCH

DER

CHEMISCH-ANALYTISCHEN

TITRIRMETHODE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

CHEMISCH-ANALYTISCHEN

TITRIRMETHODE.

NACH

EIGENEN VERSUCHEN UND SYSTEMATISCH DARGESTELLT

VON

FRIEDRICH MOHR,

Doctor der Philosophie und Medicin, a. ö. Professor der Pharmacie an der Universität Bonn, Medicinalrath und Assessor Pharmaciae beim Rheinischen Medicinal-Collegium zu Coblenz, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften correspondirendes Mitglied der pharmaceutischen Gesellschaften zu Erlangen, Wien, Antwerpen, London, Brüssel, St. Petersburg, Philadelphia, der Pollichia, der naturforschenden Gesellschaften und Gewerbevereine zu Embden, Mainz, Aachen, Frankfurt a. M., Lahr, Darmstadt, Hamburg etc. correspondirendes und Ehrenmitglied, Ritter des rothen Adlerordens vierter Classe.

FÜR

CHEMIKER, ÄRZTE UND PHARMACEUTEN,
BERG- UND HÜTTENMÄNNER, FABRIKANTEN, AGRONOMEN,
METALLURGEN, MÜNZBEAMTE ETC.

DRITTE DURCHAUS UMGEARBEITETE AUFLAGE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND ANGEHÄNGTEN BERECHNUNGSTABELLEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1870.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

VORREDE ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Die maassanalytischen Methoden waren bis jetzt nur als vereinzelte Verfahrungsarten und Hülfen der Analyse veröffentlicht und angewendet worden. Ich unternehme es, die einzelnen Arbeiten unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zu sammeln und nach einem Systeme darzustellen. Dabei will ich jedoch von vornherein die Ansicht ablehnen, als betrachte ich die Maassanalyse als eine besondere Wissenschaft, und als sei schon damit etwas gewonnen, wenn man eine gute Gewichtsanalyse in eine Maassanalyse verwandelt habe. Im Gegentheil mögte ich gleich aussprechen, dass die chemische Analyse nur ein Ganzes ist, dass die verschiedenen Methoden sich ergänzen, bestätigen und begründen sollen, und dass die Gewichtsanalyse immer die Grundlage bleibt.

Die Vorzüge der Maassanalyse sind bedeutende Ersparniss an Zeit und Mühe, in den meisten Fällen gleich scharfe, in sehr vielen schärfere und genauere Resultate. Diese Vorzüge dürfen nicht aus den Augen gelassen werden, und es erklären sich aus dem Bestreben, sie zu erlangen, eine grosse Anzahl von Verirrungen, wo neu aufgestellte Titrirmethoden nicht nur weniger sicher und genau, ja sogar nicht einmal kürzer als die Gewichtsanalyse waren. Dieser Vorwurf trifft häufig jene Fälle, wo man durch analytische Operationen einen Körper ausgeschieden hatte, und nun denselben wieder löste, um ihn durch eine Maassanalyse zu bestimmen, während man ihn ganz einfach hätte wägen können. Ich habe mir deshalb häufig die Frage gestellt, ob durch irgend eine Methode gegen die bekannten Verfahrungsarten der gewöhnlichen Analyse etwas gewonnen worden sei.

Wenn die Gewichtsanalyse in vielen Fällen weit zeitraubender und umständlicher ist, so hat sie doch einen bis jetzt nicht genug hervorgehobenen Vorzug, dass sie dem Chemiker bekannte erkennbare Stoffe als Gewährleistung seiner Arbeit in die Hand

giebt. Die Beschaffenheit des Chlorsilbers, des schwefelsauren Baryts, des metallischen Kupfers, des chromsauren Bleioxyds und anderer Stoffe geben dem mit den Erscheinungen Vertrauten die Gewissheit, dass er die bewussten Stoffe in Händen habe.

Bei der Maassanalyse liegt uns diese Sicherheit viel ferner. Die meisten Oxydule entfärben in gleicher Art das übermangansaure Kali, alle Salzbilder erzeugen in gewissen Arbeiten die blaue Farbe der Jodstärke, alle Säuren färben das Lackmuspigment roth, und alle Basen das rothe blau. Es muss also hier noch mehr Garantie geleistet werden, wenn man aus einer Erscheinung ein ganz bestimmtes Zahlenresultat ableiten will. Die Maassanalyse ist deshalb in unsicheren Händen ein äusserst gefährliches Hülfsmittel, mit dem man bei mangelnder Umsicht und Vorsicht weit grössere Fehler als mit der Gewichtsanalyse begehen kann. Ich habe mein besonderes Augenmerk auf diese Garantien gerichtet, und die Zuverlässigkeit einer Methode immer aus directen quantitativen Bestimmungen bekannter Mengen reiner Stoffe abgeleitet. Wenn diese Zweifel gehoben sind, so ist die Maassanalyse das werthvollste Geschenk, was die Chemie der neueren Zeit der Agricultur und Physiologie, der Technologie und Hüttenkunde, überhaupt der Menschheit gemacht hat. Sie vervielfältigt die Hände und die Zahl der von ihnen zu erlangenden Resultate, sie erlaubt Untersuchungen während des Fortganges einer technischen Operation vorzunehmen, die darauf vom grössten Einflusse sind; sie ist ein Mikroskop, womit man Zahlen augenblicklich sieht, welche man sonst mühsam erringen musste. Es können nun Fragen gestellt werden, die man früher einem Chemiker vom Fache nicht stellen konnte, wenn er zu ihrer Beantwortung ganze Tage gebrauchte. Der Nutzen chemischer Thatsachen wird aus den Laboratorien der Chemiker in das Leben hinabsteigen, da diejenigen, denen es nicht um Pflege der Wissenschaft zu thun ist, für einzelne Operationen leicht Uebung genug erlangen können, um die Wissenschaft praktisch nutzbar zu machen. Das Lehrbuch der Wissenschaft hat alle diese Gewährleistungen zu übernehmen, während die Praxis dieselben ausbeutet.

Eine grosse Erschwerung der Methode waren die sehr abweichenden Stärken der Maassflüssigkeiten. Während die Arbeiten in den Händen der Chemiker abnahmen, häuften sich die Flaschen

im Laboratorium zu einer unbequemen Masse an. Jeder Entdecker einer Methode gab seinen Maassflüssigkeiten entweder eine ganz beliebige Stärke oder eine solche, die nur mit dem gerade zu untersuchenden Stoffe in einem ganz einfachen Verhältnisse stand. Wir erhielten da ganz verschiedene Probesäuren für Kali, Natron, Kalk, andere Lösungen des doppelt chromsauren Kalis für Eisen, für Jod, für Zinn. Um aus dieser Verwirrung herauszukommen, habe ich ein eigentliches System durchgeführt, welches mit der Art der Berechnung ein Ganzes ausmacht. Bestimmte Maassflüssigkeiten giebt es nunmehr von zweierlei Art. Das Liter enthält entweder 1 Atom, das kleine Atomgewicht in Grammen ausgedrückt, oder $^1/_{10}$ Atom wirksamer Substanz. Veränderliche Flüssigkeiten, wie die Lösungen des übermangansauren Kalis, des Zinnchlorürs und ähnliche, erhalten gar keine bestimmte Stärke, sondern man bestimmt den Tagestiter.

Da man mit Raumtheilen misst, so soll man auch mit Raumtheilen rechnen. Es ist eine umständliche und zeitraubende Methode, erst den Gehalt der Maassflüssigkeiten zu berechnen, und dann nach dem Atomgewicht die gesuchte Substanz. Die verbrauchten Cubikcentimeter Probeflüssigkeit geben mit dem tausendsten oder zehntausendsten Theile eines Atoms einer Substanz multiplicirt das Grammengewicht dieser selben Substanz. Diese Multiplication ist durch die dem Ende angehängten Tafeln, deren laufende Nummern mit jenen in den Rubriken der Capitel übereinstimmen, im Voraus ausgeführt und führt dann zu einer Addition. Flüssigkeiten, welche keine bestimmte Stärke haben, führen immer auf ein bestimmtes Gewicht der titergebenden Substanz. Durch eine Multiplication mit einer vorher berechneten Zahl findet man das Gewicht der gesuchten Substanz. In dieser Art ist die Mehrzahl aller Methoden und Thatsachen in ein System gebracht, und für eine neu einzuführende Substanz, ehe man sie kennt, die Stärke ihrer Lösung im Voraus gegeben, und eben so kann dieselbe Substanz nur in einer einzigen Lösung für alle Stoffe vorkommen.

Eine andere Sorge betraf die Messinstrumente. Ich habe bei den Büretten eine neue Form eingeführt, welche sich bis jetzt des allgemeinsten Beifalles und grosser Verbreitung zu erfreuen hatte. Die dabei vorkommende elastische Klemme hat im Laboratorium

des Chemikers die mannigfaltigsten Anwendungen zum Durchlassen und Absperren von Gasarten und Flüssigkeiten gefunden. Wenn die Maassanalyse wirklich abkürzend sein sollte, so mussten die Volumina unmittelbar an der Röhre abgelesen werden können. Um dies mit der grössten Sicherheit thun zu können, musste die Methode der Theilung der Röhren vervollkommnet werden.

In Betreff des materiellen Inhaltes wird der sachkundige Leser eine umfangreiche Kritik des Vorhandenen und manches Neue bemerken.

Die Alkalimetrie ist durch Beseitigung der Kohlensäure zu einer Schärfe gelangt, welche die strengsten analytischen Operationen sonst nur auszuzeichnen pflegte. Die Bestimmung der alkalischen Erden durch eine titrirte Salpetersäure, die Bestimmung der Kohlensäure durch den alkalimetrischen Werth des mitgefällten Baryts, die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure, des Essigäthers sind wesentlich neu.

Das Chamäleon hat in dem neu eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak eine neue unveränderliche Titersubstanz erhalten, und es ist dadurch diese so scharfe und leichte Analyse bis zu einer bis dahin nicht geahnten Ausdehnung gelangt. Die Braunstein- und Eisenanalyse hat neben höchster Schärfe eine grosse Leichtigkeit der Handbabung erlangt. Die Messung des im Wasser absorbirten Sauerstoffs ist zum erstenmale vorgetragen.

Die Chromanalyse hat in dem Zinnchlorür-Chlorammonium eine neue unveränderliche Titersubstanz erhalten *), und endlich ist die von dem Verfasser angegebene Arsenikanalyse auf die meisten Oxydations- und Reductionserscheinungen mit absolutem Erfolg angewendet worden. Es sind jetzt in dieser Analyse zwei haltbare unveränderliche Stoffe als gegenwirkend gegeben, und die Operationen gegen gleichlaufende Methoden mit derselben Schärfe des Resultats auf die Hälfte abgekürzt.

Was die Form der Darstellung betrifft, so glaube ich erwähnen zu müssen, dass ich mich bemüht habe, den Gegenstand überall mit der grössten Deutlichkeit zu behandeln, dass er nicht nur dem Chemiker vom Fach, sondern auch dem Fabrikanten, dem

*) Gilt nicht mehr.

praktischen Berg- und Hüttenmanne leicht verständlich ist. Es bleibt Demjenigen, welcher die Chemie nicht als Wissenschaft betreibt, ganz freigestellt, sich das Verständniss des Zusammenhanges oder auch nur die praktischen Resultate und Methoden der Analyse anzueignen und sich wegen der Begründung auf die Angaben der Wissenschaft zu verlassen. Gerade für diese Analysen, welche bestimmt sind, von Technikern ausgeübt zu werden, sind die einfachsten, unzweideutigsten und leichtesten Methoden gesucht worden. Die Analysen des Braunsteins, der Eisenerze, der Schlacken, des Chlorkalks, der Soda, der Pottasche, die Bestimmung des Kalks im Mergel, im Brunnenwasser sind zu einer so grossen Leichtigkeit gelangt, dass sie selbst in wenig geübten Händen zu sicheren Resultaten führen können.

Die Entwickelung dieses Zweiges der Wissenschaft ist so ungemein rasch, dass jetzt bei Ausgabe des Werkes einige Methoden schon nicht mehr dieselbe Bedeutung haben, die sie während der Bearbeitung hatten, was in Betreff der Beurtheilung nicht ausser Augen zu lassen ist.

Mit Vergnügen sage ich auch Herrn Bosse (Assistenten am chemischen Laboratorium des Collegii Carolini zu Braunschweig) meinen Dank für die sachkenntnissreiche Revision des Werkes und Durchrechnung sämmtlicher Analysen.

Coblenz, im Juli 1855.

Dr. Mohr.

VORREDE ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Das Lehrbuch der Titrirmethode erscheint hier in einer zweiten, vollkommen umgearbeiteten Auflage. Der Verfasser war sich dessen wohl bewusst, dass die erste Auflage durch die während des Druckes hinzukommenden Erweiterungen und Verbesserungen gleichsam in Unordnung gerathen war. Es war aber doch immer vorzuziehen, die Ordnung zu stören, als einen werthvollen Beitrag

zur Methode ganz zu unterdrücken. Durch Anbauen, theilweises Niederreissen, Wiederaufbauen hatte das Werk die Gestalt jener mittelalterigen Burg angenommen, als welche uns Goethe die Newton'sche Farbentheorie beschreibt. Die neue Auflage erscheint deshalb auch sogleich ganz, und nicht in zwei Abtheilungen. Das Zusammengehörige ist vereinigt, das Zweifelhafte entfernt, das Neue an die passende Stelle eingeschaltet worden. Eine Durchsicht der neuen Auflage wird Jedem die Unmöglichkeit zeigen, durch ein blosses Ergänzungsheft die erste Auflage zu vervollständigen, da die Veränderungen nicht bloss in Zusätzen, sondern in eben so bedeutenden Auslassungen bestehen. So wurde die Methode: „Chromsaures Kali gegen Zinnoxydul" ganz weggelassen, „Arsenigsaures Natron gegen Jod" sehr beschränkt, dagegen die neuen Methoden: „Chromsäure gegen Eisenoxydul", „Jod gegen unterschwefligsaures Natron" aufgenommen. Grössere Sicherheit bedingt grössere Kürze. So sind die 43 Bogen der ersten Auflage bei bedeutend reicherem Inhalte auf 37 Bogen untergebracht worden. Eine genauere Durchsicht der einzelnen Abschnitte, speciell „Arsenige Säure gegen Jod", wird zeigen, dass der Verfasser die von ihm selbst entdeckten und empfohlenen Methoden hierbei nicht geschont hat.

Zu den Instrumenten ist ein sehr werthvolles, die Stehbürette mit Blasekugel, hinzugekommen. In den Atomgewichten sind nur unwesentliche Aenderungen vorgekommen.

Die neuesten Untersuchungen von Stas haben bestätigt, dass Chlor und Silber nicht auf ganze Zahlen zurückgeführt werden können, weshalb dies auch nicht geschehen ist.

Schliesslich ist auch eine allgemeine Abhandlung über die Erfindung und Feststellung neuer maassanalytischer Methoden, das Resultat vieljähriger Erfahrung, hinzugekommen.

Coblenz, im October 1861.

Dr. Mohr.

VORREDE ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Bei dieser dritten Auflage sind dieselben Grundsätze leitend geblieben, wie bei der zweiten; das in der Zwischenzeit hinzugekommene Material ist sorgfältig gesichtet und an den bezüglichen Stellen eingeordnet worden. In der Aufstellung und dem Inhalt der verschiedenen Abschnitte hat keine Veränderung stattgefunden. Man kann mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass die Titrirmethode in ihren wesentlichen Theilen bereits abgeschlossen ist, und dass sie, wie fast jede neue Entdeckung oder Erfindung sogleich über ihre praktischen Gränzen hinausgegangen ist. Dies bewahrheitet sich darin, dass eine Anzahl neuer aber nicht guter Methoden bereits wieder aufgegeben werden konnte. Wo die Methode keine Erleichterung, Abkürzung oder grössere Schärfe gegen die Gewichtsmethode gewährt, ist ihre Anwendung unberechtigt.

Da dies Werk jetzt unbestritten das Hauptwerk über Titrirmethode ist, sowohl wegen der wissenschaftlichen Begründung, als wegen des grossen Umfangs des Materials und weil die vom Verfasser erfundenen Apparate und Methoden darin zuerst originaliter niedergelegt sind, so ist der Plan desselben unverändert beibehalten worden. Darnach sind alle Analysen zusammengestellt, welche nach derselben Methode ausgeführt werden, und es ist damit der Umstand verbunden, dass die verschiedenen Bestimmungsmethoden desselben Körpers unter verschiedenen Abschnitten vorkommen. Eine andere Art der Aufstellung, welche von der wissenschaftlichen Begründung mehr absieht, stellt die verschiedenen Bestimmungsmethoden desselben Körpers zusammen.

Nach diesem System sind die kleineren Werke bearbeitet, welche zahlreich aus dem vorliegenden Werke mit Benutzung aller Abbildungen und Entwicklungen, oft ohne Quellenangabe, herausgeschnitten sind. Es ist vielleicht dem Verfasser in einer späteren Zeit möglich, ein kleines Werk für Praktiker nach einem anderen Plane zu bearbeiten.

Die Bereicherung der vorliegenden Ausgabe im Inhalt ergiebt sich schon räumlich aus der Zunahme von sechs Druckbogen und 13 neuen Holzschnitten, welche hinzugefügt worden sind.

Bonn, im November 1869.

Dr. Mohr, Professor.

INHALTSVERZEICHNISS.

Beim Gebrauche zu beachten.

Die Normaltemperatur der Flüssigkeiten ist 14° R. = 17,5° Cent.

Die Atomgewichte sind die sogenannten kleinen, H = 1; Wasser = HO.

CC. bedeutet Cubikcentimeter.

Grm. bedeutet Gramm.

1 Liter = 1000 CC.

1 CC. = 1 Grm. dest. Wasser bei 14° R. = 17,5° Cent.

Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche 1 Atom. Substanz, in Grammen ausgedrückt, in 1 Liter enthält.

Zehntel-Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche $^1/_{10}$ Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Liter enthält oder mit $^1/_{10}$ Atom eines darin enthaltenen Körpers (z. B. Sauerstoff) wirkt.

Die Substanz wird immer im Atomgewicht des zu suchenden Körpers abgewogen, und zwar für normale Flüssigkeiten zu $^1/_{10}$ Atom, für zehntel-normale zu $^1/_{100}$ Atom.

Die Vollpipetten werden mit Anstrich ablaufen gelassen.

Atomgewichte.

Namen.	Zeichen.	Atomgewicht H = 1 (Wasser = HO)
Aluminium	Al	13,63
Antimon	Sb	122
Arsenik	As	75
Baryum	Ba	68,5
Blei	Pb	103,57
Boron	B	11,04
Brom	Br	80
Cadmium	Cd	56
Calcium	Ca	20
Cer	Ce	46
Chlor	Cl	35,46
Chrom	Cr	26,24
Eisen	Fe	28
Fluor	Fl	19
Gold	Au	196,67
Jod	J	127
Kalium	K	39,11
Kobalt	Co	29,49
Kohlenstoff	C	6
Kupfer	Cu	31,68
Lithium	Li	7
Magnesium	Mg	12
Mangan	Mn	27,57
Natrium	Na	23
Nickel	Ni	29,5
Palladium	Pd	53,24
Phosphor	P	31,36
Platin	Pt	98,94
Quecksilber	Hg	100
Sauerstoff	O	8
Schwefel	S	16
Silber	Ag	107,97
Silicium (SiO_2)	Si	14
Stickstoff	N	14
Strontium	Sr	43,67
Uran	Ur	59,4
Wasserstoff	H	1
Wismuth	Bi	208
Zink	Zn	32,53
Zinn	Sn	59

Erster Abschnitt.

Die Instrumente.

Einleitung.

Die Titrirmethode oder Maassanalyse, volumetrische Analyse §. 1.
bezweckt chemische quantitative Analysen, auf leicht erkennbare, durch die Augen wahrnehmbare Erscheinungen gestützt, zu vollenden. Die anzuwendenden Flüssigkeiten haben einen bestimmten vorher festgestellten Gehalt oder Titer, woher der Name, und die angewendeten Mengen werden durch graduirte Glasröhren gemessen. Die Titrirmethode erlaubt, viele Analysen in weit kürzerer Zeit und mit weit geringerer Mühe als nach der üblichen Gewichtsmethode zu vollenden, in den meisten Fällen auch mit einer weit grösseren Schärfe und Uebereinstimmung. Durch die Abkürzung der Zeit und der Operationen sind die Analysen viel weniger Zufälligkeiten und Unfällen unterworfen, welche nicht selten am Ende einer mühsamen Arbeit sich ereignen und die Resultate vieler Tage Arbeit vernichten. Von dem Range einer rein technischen Operation, mittelst deren die Güte der Pottasche und Soda ermittelt werden sollte, hat sie sich durch verbesserte Instrumente und Verfahrungsarten zur Bestimmung von Atomgewichten und des specifischen Gewichtes von Gasarten erhoben. Indem sie die Anzahl der Mitarbeiter im chemischen Felde und in ihren Händen den Umfang und die Zuverlässigkeit der Resultate vermehrt, verspricht sie der Chemie im Allgemeinen das zu leisten, was der berühmte Liebig'sche Kaliapparat der organischen Chemie, und dadurch der Agricultur und Physiologie geleistet hat. Die Titrirmethode ist noch in lebhafter Entwickelung. Jeder Tag bringt neue Bereicherungen, und jede neue gute Methode ist ein neuer Sinn, womit man chemisch wahrnehmen kann.

Titriren ist eigentlich ein Wägen ohne Wage, und dennoch sind alle Resultate nach dem Sinne des Ausspruchs der Wage verständlich. In letzter Instanz bezieht sich Alles auf eine Wägung. Man macht jedoch nur eine Wägung, wo man sonst viele zu machen hatte. Die Genauigkeit der einen Normalwägung ist in jedem mit der so bereiteten Flüssigkeit gemachten Versuche wiederholt. Mit einem Liter Probesäure kann man mehrere hundert Analysen machen. Die Darstellung von zwei und mehr

Liter Probeflüssigkeit erfordert aber nicht mehr Zeit und nicht mehr Wägungen als die von einem Liter. Man wägt also, wenn man Zeit und Musse hat, im Voraus, und gebraucht die Wägungen, wenn man arbeitet.

Die Entscheidung über die Vollendung einer Operation wird auf sichtbare Erscheinungen gestützt. Es ist entweder die Veränderung einer Farbe, wie bei der Alkalimetrie, das Entstehen eines Niederschlags, wie bei der Cyanbestimmung, das Aufhören der Bildung eines Niederschlags, wie bei der Silber- und Chlorbestimmung, das Eintreten einer Farbe, wie beim Chamäleon minerale, der Jodbestimmung und ähnlichen. Diese Kriterien sind nicht alle gleich an Werth, und um so besser, je weniger sie eine Unsicherheit lassen und je stärker die Erscheinung bei einer kleinen Menge zugesetzter Flüssigkeit eintritt. Das Aufsuchen neuer brauchbarer Erscheinungen ist eine Aufgabe der mit diesen Arbeiten beschäftigten Chemiker.

Bei jeder Arbeit aber werden gewisse Werkzeuge gebraucht, mittelst deren man die titrirte Flüssigkeit in die zu untersuchende bringt. Da man hierbei immer eine Zersetzung bis an ihre Grenze führt, und nicht, wie in der gewöhnlichen Analyse, mit Ueberschüssen des Fällungsmittels arbeitet, so müssen diese Werkzeuge ein sehr bestimmtes tropfenweises Ausgiessen gestatten. Die verschiedenen dazu benutzten Instrumente werden im folgenden Capitel behandelt werden.

Die Büretten.

§. 2. Von den verschiedenen in Anwendung gebrachten Büretten vereinigt die jetzt allgemein eingeführte Quetschhahnbürette die meisten Vorzüge.

Sie besteht aus einer möglichst cylindrischen Glasröhre, die in fünftel oder zehntel Cubikcentimeter getheilt ist. Ihr unteres Ende ist in eine angeschwellte Spitze ausgeblasen, um eine sichere Befestigung der Kautschukröhre zu gestatten (Fig. 1). Ueber diese Anschwellung ist eine vulkanisirte Kautschukröhre von 40 bis 45^{mm} Länge geschoben und nach Bedarf durch Bindfaden festgebunden. Ist die Anschwellung stark genug, so schliesst die Kautschukröhre auch ohne Verband. Man fühlt dies beim Darüberschieben, ob der Schluss so fest ist, dass sich die Kautschukröhre durch Handhabung des Quetschhahns nicht leicht abzieht. In das untere Ende der Kautschukröhre ist eine spitz ausgezogene dünne Glasröhre eingeschoben, welche leicht ohne Verband schliesst, da diese weder einen Zug noch Druck der Flüssigkeitssäule auszuhalten hat.

Die Kautschukröhre wird durch eine elastische Klemme oder einen Quetschhahn geschlossen.

Dieses kleine Werkzeug hat sich durch längeren Gebrauch als vollkommen zuverlässig und niemals versagend herausgestellt. Es wetteifert mit dem besten gläsernen Hahn im wasser- und luftdichten Schluss und kostet kaum den zwanzigsten Theil desselben. Der Quetschhahn wird aus

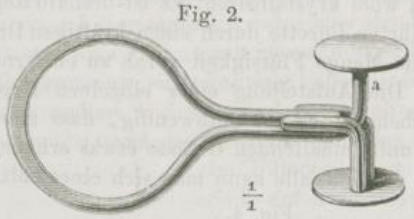
hart gezogenem runden Messingdraht dargestellt. Dieser ist 3 bis $3^1/_2$ Millimeter dick.

Es wird zunächst der Draht, der in Fig. 2 in natürlicher Grösse dargestellt ist, in einen 20 bis 22 Millimeter weiten Kreis zusammengebogen,

Fig. 1.

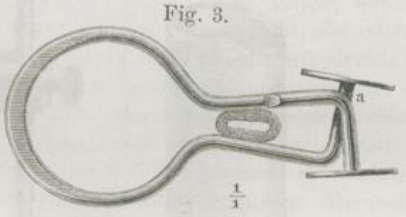
Spitze der Bürette im Durchschnitt.

Fig. 2.



Quetschhahn geschlossen.

Fig. 3.



Quetschhahn geöffnet.

und die Enden in der Richtung des Halbmessers neben einander fortgeführt. Dieser Bogen wird auf einem glatten Amboss mit polirtem Hammer etwas platt geschlagen, um ihm in dieser Richtung einen flacheren Querschnitt und eine grössere Elasticität zu geben. Das eine Ende *a* wird in einem rechten Winkel umgebogen und an seiner Spitze mit einem angelötheten Griffplättchen versehen. Auf den anderen abgeschnittenen Theil werden zwei kleine Winkel desselben Drahtes aufgelöthet, welche auf das andere Griffplättchen gelöthet werden. Hierdurch wird der Druck der beiden Drahtschenkel ganz central. Im Zustande der Ruhe liegen beide Schenkel dicht auf einander, wie in Fig. 2. Sobald man aber die beiden Griffplättchen drückt, so öffnen sich die Schenkel, und die dazwischen geklemmte Kautschukröhre gestattet Durchfluss.

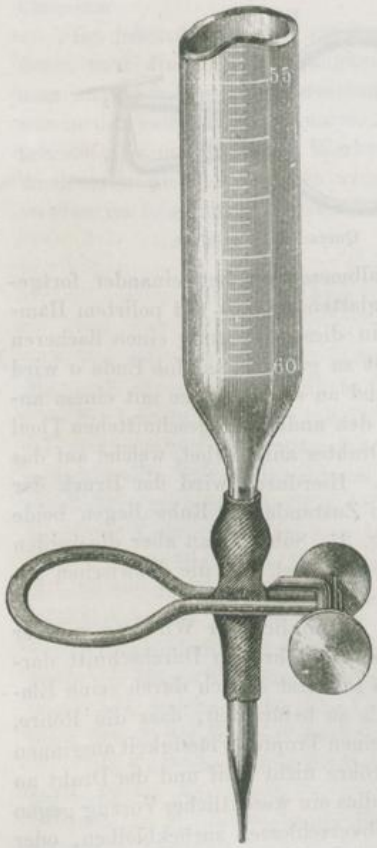
In Fig. 3 ist der Quetschhahn im Augenblick der Wirkung mit der dazwischen liegenden geöffneten elastischen Röhre im Durchschnitt dargestellt. Lässt man den Griff nach, so schliesst er sich durch seine Elasticität von selbst, und man hat niemals zu befürchten, dass die Röhre, wenn man sie nicht gebraucht, auch nur einen Tropfen Flüssigkeit ausrinnen lasse, vorausgesetzt, dass die Kautschukröhre nicht steif und der Draht an dem Quetschhahn stark genug ist. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug gegen den gläsernen Hahn, welcher leicht halbverschlossen zurückbleiben, oder mit aus dem Lager gehobener Lilie (Kern des Hahnes) undicht einsitzen kann. Die gläsernen Hähne zeigen leicht ein beständiges Rinnen, oder ein Ausblühen der gelösten Salze um den Kern des Hahnes in den ring-

förmigen Räumen. Diese Krystallisation dringt zwischen Kern und Hülse und hebt zuletzt den Kern, wodurch dann ein vollständiges Tropfen eintritt. Bei der Quetschhahnbürette kann die kleine Menge Flüssigkeit unterhalb der geklemmten Stelle durch Verdunstung sich concentriren und auch wohl krystallisiren. Es ist deshalb Regel bei einer längere Zeit nicht berührten Bürette durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn diese kleine Menge Flüssigkeit vorab zu entfernen.

Die Aufstellung einer einzelnen Bürette kann in vielerlei Weisen geschehen. Es ist nothwendig, dass man die Bürette nach der Grösse der unterzuhaltenden Gefässe etwas erhöhen und senken könne.

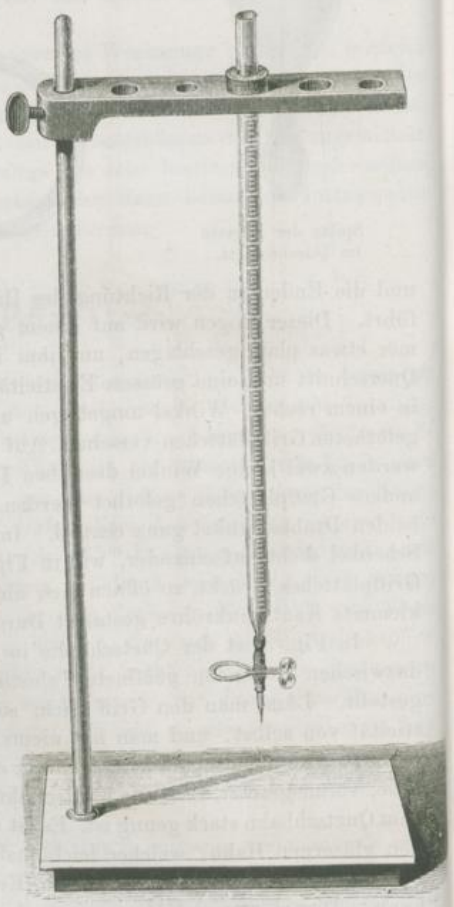
Im Nothfalle kann man sich eines hölzernen Retortenhalters bedienen.

Fig. 4.



Quetschhahnbürette.

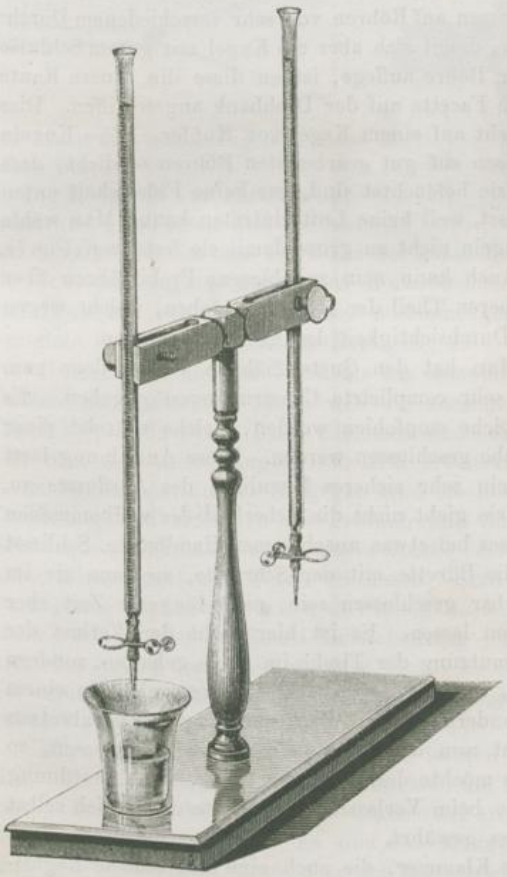
Fig. 5.



Hängende Bürette.

Eine ganz bequeme Befestigung der Bürette ist die hangende (Fig. 5). Man schiebt ein flaches und ziemlich dickes Stück Kork über den oberen von der Theilung freien Raum der Bürette so gedrängt auf, dass sie durch ihr eigenes Gewicht nicht herausfallen kann, sich aber dennoch leicht höher und tiefer stellen lässt. Mit diesem Korkstücke hängt man die Bürette in ein weites Loch eines Filterträgers, welches aber den Kork nicht durchgehen lässt. Die Bürette schwebt nun mit ihrem untern Ende ganz frei und gestattet die Untersetzung eines beliebig hohen Gefässes. Um die Bürette leicht gegen eine andere wechseln zu können, ohne sie auszuleeren oder den Quetschhahn abzumachen, schneidet man das Loch im Filterträger an der Seite auf und versperrt diese Oeffnung durch einen Haken aus Messingdraht, der sich um einen Stift dreht, und auf der anderen Seite des Einschnitts ebenfalls über einen Stift sich klemmt. Dadurch ist ein zufälliges Herausfallen der Bürette verhindert, und durch Aufhebung des Hakens macht man die Oeffnung frei, um die Bürette herauszuheben.

Fig. 6.



Bürettenklemme.

Eine recht zweckmässige Aufstellung zweier Büretten ist in Fig. 6 dargestellt. Sie bedarf kaum einer näheren Beschreibung. Die federnden Retortenhalter werden durch hölzerne Schrauben an einander gedrückt. Ganz nahe an ihrem Ende sind sie mit aufgeleimten Korkscheiben versehen, in welche eine senkrechte Rinne mit einem scharfen Messer eingeschnitten ist. Diese Rinne soll nicht rund sein, sondern auf

jeder Seite einen rechten Winkel bilden, woran sich Röhren von sehr ungleicher Dicke mit gleicher Sicherheit festklemmen lassen, während dünne Röhren in einer weiten runden Rinne immer schlottern. Die ganze Theilung auf der Röhre ist bei dieser Aufstellung frei und sichtbar.

Wenn die Bürette von einem Versuche zum anderen mit Flüssigkeit gefüllt stehen bleiben soll, so muss man sie von oben verschliessen, um Verdunstung zu verhüten. Da jedoch die Korke nicht auf verschiedene Röhren passen und wegen ihrer Capillarität nicht verwechselt werden dürfen, dieselben auch zum Aufsetzen und Abnehmen zweier Hände benöthigt sind, die eine um die Röhre festzuhalten, so hat man es für bequem gefunden, die Büretten mit steinernen Kugeln, Klickern, deren sich die Kinder zum Spielen bedienen, zu schliessen. Diese sind von vollkommener Kugelgestalt und passen auf Röhren von sehr verschiedenem Durchmesser; damit sich aber die Kugel mit gutem Schlusse auf die Röhre auflege, ist an diese die innere Kante in eine Facette auf der Drehbank angeschliffen. Dies geschieht auf einem Kegel von Kupfer. Diese Kugeln schliessen auf gut gearbeiteten Röhren so dicht, dass wenn sie befeuchtet sind, gar keine Flüssigkeit unten ausfliesst, weil keine Luft eintreten kann. Man wähle die Kugeln nicht zu gross, damit sie festsitzen (Fig. 7).

Fig. 7.

Schluss der Röhre mit Steinkugel.

Auch kann man zugeblasene Probirröhren über den oberen Theil der Bürette schieben, welche wegen ihrer Durchsichtigkeit das Ablesen gestatten.

Man hat den Quetschhähnen verschiedene zum Theil sehr complicirte Constructionen gegeben. Es sind solche empfohlen worden, welche mittelst einer Schraube geschlossen werden. Diese Anordnung lässt zwar ein sehr sicheres Reguliren des Ausflusses zu, allein sie giebt nicht die Sicherheit des vollkommenen Schlusses bei etwas unachtsamem Handhaben. Schliesst man die Bürette mit der Schraube, so kann sie im ersten Augenblicke scheinbar geschlossen sein, nach längerer Zeit aber dennoch Tropfen ausfliessen lassen. Es ist hier nicht der Verlust der Flüssigkeit und die Beschmutzung der Tische im Auge gehalten, sondern der Verlust einer Analyse, da man bei vielen Analysen nicht in einem Zuge fortarbeiten kann, sondern in der Zwischenzeit erwärmen, absetzen lassen, filtriren muss. Hat nun die Bürette Tropfen fallen gelassen, so ist die Arbeit verloren. Es möchte deshalb immer eine solche Anordnung den Vorzug verdienen, die beim Verlassen der Bürette durch sich selbst einen vollkommenen Schluss gewährt.

Eine andere elastische Klammer, die auch eine sehr scharfe Regulirung des Ausflusses gestattet, ist in Fig. 8 und 9 abgebildet.

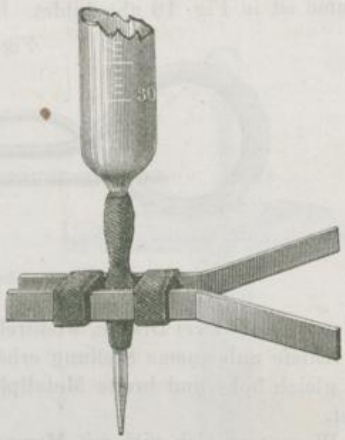
Man kann sie aus flachen Thermometerröhren, aber noch stärker aus Horn anfertigen. Sie bestehen aus zwei in einen stumpfen Winkel

gebogenen kantigen Hornstäbchen von 8mm Breite und 5mm Dicke. Die Schenkel von der Biegung an sind 50 bis 55mm lang. Man schiebt ein Stück einer vulkanisirten Kautschukröhre von 10 bis 12mm Länge über zwei zusammengehaltene Schenkel, die an dieser Seite zugespitzt sind, bis auf die Mitte der Klammer; dann schiebt man die elastische Röhre der Bürette hinein, und vor diese noch-

Fig. 8.

mal einen Kautschukring von derselben Stärke.

Fig. 9.



Quetschhahn von Horn.

Die Röhre ist nun zusammengepresst und geschlossen und die beiden Schenkel klaffen um die Dicke der zusammengepressten Röhre. An die Stelle der Biegung der beiden Hornstäbchen schiebt man ein Stückchen Kork ein von der Dicke der zusammengepressten Kautschukröhre. Das giebt den festen Punkt der Bewegung ab.

Drückt man mit der Hand die aus einander gehenden Schenkel der Klemme zusammen, so öffnen sich die zusammengepressten und lassen Flüssigkeit ausfliessen. Diese Klemmen sind sehr exact in der Wirkung, weil man mit einem langen Hebelarm arbeitet, die Wirkung aber an einem kurzen stattfindet. Dagegen sind sie etwas empfindlicher in der Zurichtung und erfordern die Prüfung und Zurechtstellung durch den Arbeitenden, während die aus einem Stücke bestehenden Messingklemmen unter allen Umständen genau schliessen. Sind die Hornklemmen nicht stark genug gepresst, so lassen sie Flüssigkeit ausrinnen. Man kann durch einen zweiten oder stärkeren Kautschukring immer wieder den Schluss herstellen, allein man muss es selbst thun. Es ist deshalb einigemal vorgekommen, dass Chemiker ausdrücklich messingene Klemmen vorgezogen haben.

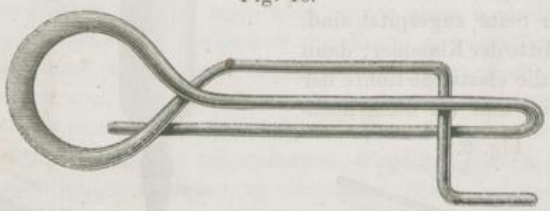
Eine andere Form dieser Klemme ist von Gintl*) angegeben worden. Sie besteht aus zwei Metallplättchen, die durch zwei Gummibänder aneinander gedrückt werden und durch zwei an Drähten befindliche Griffblättchen geöffnet werden. Es sind eine Menge Einschnitte, Löthungen und getrennte Theile daran, aber der Hauptnachtheil besteht darin, dass sich die Bürette ebenso weit öffnet, als der Druck lang ist, während bei

*) Sitzungsber. der k. k. Akademie; Fresenius, Zeitschrift 6, S. 437.

der zuletzt beschriebenen Form durch die Länge der Hebelarme eine sehr sanfte Oeffnung des Gummischlauchs möglich ist.

Eine andere aus einem Stück Messingdraht ohne Löthung hergestellte Klemme ist in Fig. 10 abgebildet. Hier drückt an einer Seite ein Draht,

Fig. 10.



Klemme ohne Löthung.

an der anderen zwei Drähte, wodurch die Ausflussröhre der Bürette leicht eine schiefe unbequeme Stellung erhält. Man vermeidet dies, wenn man zwei gleich hohe und breite Metallplättchen an die federnden Drähte anlöthet.

Wenn man sich viel mit Maassanalysen beschäftigt und mancherlei Untersuchungen vornimmt, so ist das Wechseln der Büretten, um von einer Arbeit zu einer anderen überzugehen, eine mühsame Sache. Das Reinigen und Ausschwenken der Bürette mit der neuen Flüssigkeit ist unerlässlich. Man kommt deshalb von selbst zur Anwendung mehrerer Büretten, die dann längere Zeit für dieselbe Flüssigkeit bestimmt bleiben. Das Aufstellen vieler Stative ist aber hinderlich und raubt nutzbaren Raum. Viele Versuche werden mit zwei Flüssigkeiten ausgeführt, von denen man die Büretten dicht neben einander haben möchte. Um alles dies zu vereinigen, und die Büretten gegen Zufälligkeiten zu schützen, kann man sie in einer drehbaren Etagere vereinigen.

Eine solche ist in Fig. 11 abgebildet. Auf einem starken Brette von Nussbaumholz, oder eleganter und sauberer auf einer runden Scheibe von Porzellan von 290^{mm} Durchmesser und 12^{mm} Dicke mit drei kleinen Stollen am Rande zum sicheren Aufsitzen, ist eine runde eiserne oder messingene Stange mit Ansatzscheibe und Schraubenmutter von unten befestigt.

Auf dieser Stange gleitet ein aus zwei horizontalen Scheiben mit dazwischen befestigtem hölzernen Rohr bestehendes Gestell. Das Rohr ist weiter durchbohrt, als die eiserne Stange dick ist, damit durch Werfen des Holzes keine Klemmungen entstehen. Nur die Endscheiben haben genau die auf die Stange passenden Oeffnungen, wodurch sich das Gestell leicht und ohne zu schlottern um die centrale Stange drehen lässt. Alle die Einzelnheiten erhellen aus Fig. 12, sowie die durch eine Stellschraube zu befestigende Kugel, welche sich höher und tiefer stellen lässt und worauf das Gestell sich dreht.

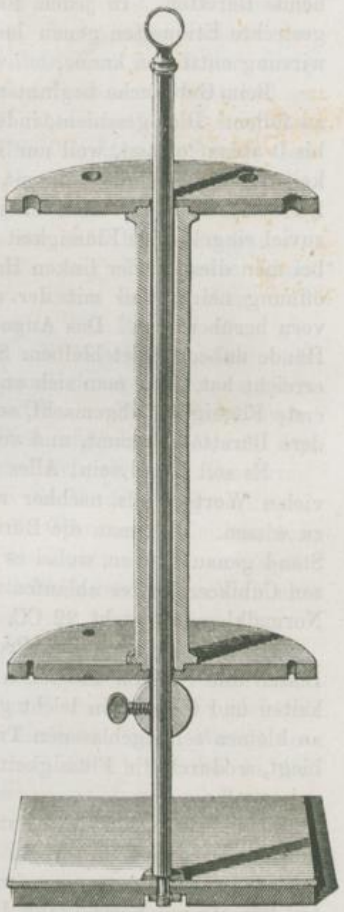
Die Büretten sind durch nahe an den Rand der beiden Scheiben

gebohrte passende Löcher durchgesteckt und jene in der oberen Scheibe aufgesägt, um die Theilung der Röhre überall sehen zu können. Der freie

Fig. 11.

Büretten-Etagere.

Fig. 12.



Dieselbe im senkrechten Schnitt.

Raum der beiden Scheiben wird zum Darauflegen nöthiger Kleinigkeiten, eines Trichters zum Eingiessen (oben), eines Stückchens Talg, Ablesepapiers, Bleistifts und dergl. benutzt. Stellt man dies Gestell an den Rand des Arbeitstisches, so kann man, ohne seinen Platz zu wechseln, alle Büretten zur Anwendung bringen, indem man die Scheiben so lange

dreht, bis die rechte Bürette vorn steht. Da man zu vielen Arbeiten zwei Flüssigkeiten, also auch zwei Büretten gebraucht, wie z. B. Kleesäure und Aetznatron, arsenigsaures Natron und Jodlösung, so bringt man die zusammengehörenden Flüssigkeiten in zwei neben einander stehende Büretten. In jedem Falle muss man aber die Büretten durch angesteckte Etiquetten genau bezeichnen, ohne welches eine heillose Verwirrung entstehen kann.

Beim Gebrauche beginnt man damit, die Büretten bis an die 0-Marke zu füllen. Dies geschieht, indem man sie bis über die Marke anfüllt und bis 0 ablaufen lässt, weil nur auf diese Weise die Oberfläche der Flüssigkeit dieselbe Gestalt annimmt, die sie nach Beendigung der Arbeit hat. Das Ablesen findet dann unter ganz gleichen Verhältnissen Statt. Die zuviel eingelassene Flüssigkeit lässt man in die Flasche zurücklaufen, wobei man diese in der linken Hand seitlich am Tische gegen die Ausflussöffnung neigt, und mit der rechten Hand den Quetschhahn etwas nach vorn herüberführt. Das Auge ist der Theilung gegenüber, während die Hände unbeobachtet bleiben. Sobald der Flüssigkeitsmeniscus den 0-Punkt erreicht hat, setzt man sich an den Tisch und beginnt die Arbeit. Ist die erste Flüssigkeit abgemacht, so führt man das Gestell herum, bis die andere Bürette ankommt, und vollendet die Arbeit.

Es soll Regel sein, Alles sogleich aufzuschreiben, und zwar mit so vielen Worten, als nachher zum Verständniss der Operation nöthig ist zu wissen. Will man die Bürette nicht frisch füllen, so muss man ihren Stand genau notiren, wobei es zweckmässig ist, sie auf den nächsten ganzen Cubikcentimeter ablaufen zu lassen. Man notirt also beispielsweise: Normalkleesäure steht 22 CC.

Beim Eingiessen der Probeflüssigkeiten ist es wichtig, dass keine Blasen und Schaum entstehen, was namentlich bei alkalischen Flüssigkeiten und Chamäleon leicht geschieht. Man vermeidet dies, indem man an kleinen selbstgeblasenen Trichtern die untere Ausflussöffnung seitlich biegt, wodurch die Flüssigkeit an der Röhre hinabrinnt und ohne Blasen ankommt.

Man hat noch viele Versuche gemacht, den Büretten andere Formen und Auslassvorrichtungen zu geben. So werden noch vielfach Büretten mit gläsernen Hähnen angefertigt, die entweder in der gerade verlängerten Bürette mit horizontaler Lilie sitzen, oder in der gekröpften Bürette mit senkrechter Lilie. Die erste Art der Büretten ist vollständig zu verwerfen, denn der Hahn hat von selbst ein Bestreben aus seiner conischen Oeffnung hervorzutreten und dies wird durch den Druck der Flüssigkeit noch vermehrt. Beim Drehen des Hahnes muss man denselben immer gegen die Bürette andrücken, was leicht vergessen wird, und sich durch Hervorquellen von Flüssigkeit jedesmal bestraft. Bei der gekröpften Bürette sitzt der Hahn mit seinem Gewichte in der Höhlung und tritt nicht leicht heraus, weil die ihn führende Hand ebenfalls etwas auf ihm lastet. Der Hauptnachtheil der Hähne besteht darin, dass man am blosen

Bewegen des Hahns nicht fühlt, ob die Flüssigkeit rinnt, sondern dies erst mit dem Auge suchen muss, während bei der elastischen Klemme das Gefühl diese Sicherheit giebt. Letztere schliesst sich von selbst, wenn man sie loslässt, dagegen der Hahn muss durch richtiges Stellen und Aufdrücken geschlossen werden, und es kann sehr leicht durch Nachrinnen eines unvollständig geschlossenen Hahnes eine Analyse verloren gehen. Hähne schliessen um so besser, je cylindrischer ihre Lilien sind; allein um so schneller drücken sie sich bei dem Gebrauch durch und es kann die Bohrung bald unterhalb des durchgehenden Canales kommen. Eine andere Form von Büretten sind die Stopfbüretten, in denen ein massiver Glasstab von oben eingesetzt und hervorragend unten in die Bürette eingeschliffen ist. Durch Lüften dieses Stopfens wird die Flüssigkeit zum Auslaufen gebracht. Es ist dies von allen Einrichtungen die schlechteste, denn sie nöthigt den Arbeitenden mit der rechten Hand oben in der Luft zu schaffen, während er unten Acht geben soll. Der sehr lange Hebel dieses Stopfens hat oben in der Bürette einen gewissen Spielraum in der ganzen Runde und soll doch unten geschlossen bleiben. Setzen sich feste Körper ab, so kann durch die Gewalt des Stopfens die Bürette unten gesprengt werden. Oben verhindert der durchgehende Glasstab das Eingiessen der Flüssigkeit und das Schliessen der Bürette gegen Verdunstung, und will man durch einen durchbohrten Kork die Bahn des Stopfens beschränken und die Verdunstung verhüten, so hat man beim Nachfüllen die sehr künstliche Operation zu leisten, den Kork ohne den Glasstab zu heben. Wenn überhaupt *simplex veri sigillum* ist, so weiss ich nicht, was man der Quetschhahnbürette noch abnehmen könnte, um sie noch einfacher zu machen.

Es ist nun noch Einiges über das Ablesen zu sagen. Dasselbe geschieht immer unter denselben Verhältnissen, d. h. bei dem ersten Einstellen auf 0 und bei dem Ablesen nach dem Versuche in ganz gleicher Weise. Bekanntlich steigt die Flüssigkeit in Gefässen, deren Wände davon benetzt werden, durch Anziehung an diese Wände seitlich in die Höhe. Da nun die hier anzuwendenden Röhren immer enge sind, so erstreckt sich der Einfluss dieser Anziehung über die ganze Oberfläche der Flüssigkeit, und kein Theil derselben stellt eine gerade Ebene vor, sondern die ganze Fläche bildet eine nach unten gebogene concave Fläche. Von dieser Fläche kann man nur mit Bestimmtheit den untersten Punkt messen. Es spiegelt sich aber die obere Fläche je nach der Natur der umgebenden Gegenstände und des einfallenden Lichtes sehr mannigfaltig, so dass man sich in jedem Zimmer eine Stellung des Apparates und seiner Person aussuchen muss, in welcher das Ablesen mit der grössten Schärfe geschieht. Es werden deshalb auch Abbildungen der Erscheinung nicht an jedem Orte richtig erscheinen.

Betrachtet man eine mit Wasser zum Theil gefüllte, äusserlich etwa 17^{mm} weite Glasröhre an der Stelle, wo das Wasser endigt, so erscheint sie etwa wie Fig. 13 (a. f. S.). Es erscheinen zwei concave Linien, welche

durch Sehnen oben geschlossen sind. Alles ist ziemlich trüb und undeutlich. Betrachtet man dieselbe Röhre gegen eine hell beleuchtete Wand, so erscheint sie wie in Fig. 14. Die beiden concaven Linien schliessen einen dunkeln Raum ein, der oben mit einer lichten Sehne gedeckt ist. Die dunklen Objecte hinter dem Glase spiegeln sich in dem leeren Theile der Röhre auf dem entgegengesetzten Theile besser als in dem mit Wasser gefüllten. Der tiefste Punkt des Spiegels erscheint dunkel gegen

Fig. 13.

$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen Dunkel.

Fig. 14.

$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen Hell.

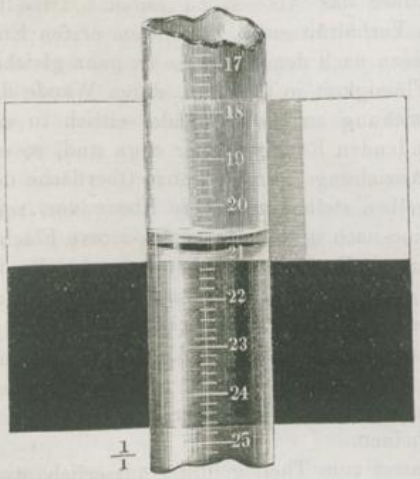
Fig. 15.

$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen nahes Papier.

hell; da man aber nicht überall eine hell beleuchtete Wand vor sich haben kann, so ist es zweckmässig sich davon unabhängig zu machen. Hält man ein weisses Blatt Papier in guter Beleuchtung hinter eine halbgefüllte Glasröhre, so erscheint sie wie in Fig. 15. Die mit der Sehne gedeckten Bogen erscheinen weiss, und das Band dazwischen dunkel.

Fig. 16.



$\frac{1}{1}$

Ablesen mit Reflex.

Klebt man dagegen ein Stück schwarzes Glanzpapier auf ein anderes Stück recht weisses Zeichenpapier, und führt die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarze unten, bis gegen 2 oder 3^{mm} Entfernung von dem untersten Punkte der Oberfläche, so spiegelt sich diese Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das schärfste Ablesen (Figur 16). Hält man das schwarze Papier oben, und die Grenze an die-

selbe Stelle, so erscheint die Oberfläche weiss gegen den schwarzen Hintergrund. Die erste Ablesungsart ist jedoch bequemer und schärfer. Man hält sich einige so zubereitete Ablesepapiere zur Hand, um immer damit abzulesen, oder man streift das Papier mit zwei Scheerenschnitten über die Röhre, wo es in jeder Lage stehen bleibt. Die dadurch erlangte Schärfe lässt nichts zu wünschen übrig. Sie geht weiter als die Erkennung der Reaction, und leistet deshalb Alles, was man von der Methode verlangen kann.

Das hier vom Ablesen Gesagte gilt von allen Arten Büretten und Pipetten.

Erdmann hat zur sicheren Beobachtung des Standes der Flüssigkeiten in den Büretten einen Schwimmer angegeben, welcher eine wesentliche Verbesserung ist (Fig. 17). Es ist gleichsam ein kleines Araeometer, welches nur eine zirkelförmige Marke in der Mitte des weiten Theiles der Spindel hat. Eine wesentliche Bedingung besteht darin, dass der Schwimmer ganz vertical schwimmt, also seinen Schwerpunkt in der geometrischen Verticalaxe hat. Diese kleinen Spindelchen sind nicht ganz leicht anzufertigen. Zunächst muss man eine Glasröhre wählen, die bei vollkommener Rundung überall gleiche Wandstärke, im Ganzen aber dünne Wände hat. Man zieht sie vor der Lampe unter beständigem Drehen in eine längliche Spitze aus und bläst ein kleines Kügelchen daran; dann zieht man das obere Ende ebenfalls in eine lange Spitze aus. Der Schwimmer wird nun mit Quecksilber beschwert, bis er zum engen Theile des oberen Halses in Wasser oder einer beliebigen Titrirflüssigkeit, z. B. Normalsalpetersäure, einsinkt. Da die Titrirflüssigkeiten alle sehr verdünnt sind, so kann man die Ajustirung in gewöhnlichem Wasser vornehmen. Man erwärmt den Körper des Schwimmers über einer Flamme und taucht dann die Spitze in Quecksilber. Beim Abkühlen steigt das Quecksilber in den Schwimmer. Man setzt den gefüllten Schwimmer in Wasser, um seine Eintauchung zu beobachten. Nach dem Erhitzen lässt man entweder noch mehr Quecksilber hinein oder schüttelt einiges heraus, wobei man zu beobachten hat, dass kein Wasser zu dem noch offenen Ende hineinlaufe. Dasselbe beschlägt nämlich die innere Seite des Schwimmers und lässt den Strich nicht in der Runde erkennen. Wenn man dem auf dem Wasser sitzenden Schwimmer an der Spitze eine Drehung giebt, so erkennt man ob er gerade schwimmt, oder ob er schlägt. Im letzteren Falle ist er nicht zu gebrauchen. Nach gehöriger Belastung mit Quecksilber schmilzt man das obere Ende zu, nachdem man durch Erwärmung etwas Luft ausgetrieben hat, und biegt das Ende zu einem Ringelchen. Die Eintauchung bis an den dünnen Theil des Halses ist nothwendig, um jede Capillarität zwi-

Fig. 17.

Erdmann's Schwimmer.

schen Schwimmer und Bürette zu beseitigen. Der freie Zwischenraum zwischen dem Körper des Schwimmers und der Bürette kann 1 Millimeter betragen. Man hat nun noch den Kreisstrich anzubringen. Auch dieser muss senkrecht auf der Verticalaxe stehen. Man spannt den Schwimmer in einen gebohrten Kork, der in der Spindel der Drehbank steckt, und das freie Ende mit Tuch geschützt in das conische Loch des Reitnagels an der Drehbank. Beim Herumdrehen der Spindel der Drehbank sieht man, ob der Schwimmer central läuft, was in jedem Falle erreicht werden muss. Man hält nun den Diamant, der in einem Charnier beweglich ist, an den Schwimmer, während man denselben mit der Spindel der Drehbank herumdreht. Der Strich muss äusserst zart sein. Beim Gebrauch lässt man den Schwimmer ein- für allemal in der für ihn bestimmten Bürette. Beim Ablesen beachtet man gar nicht den Stand der Flüssigkeit, sondern nur die ringförmige Marke. Die Bürette steht auf 0, wenn der Ring bei 0 steht, in welchem Falle die Flüssigkeit noch ziemlich über 0 steht. Da dies für alle Lagen des Schwimmers gleich bleibt, so ist die Ablesung richtig. Die Schwimmer sind mit Sicherheit nur bei sehr calibrischen Büretten zu gebrauchen: sind die Büretten conisch, so stimmen seine Anzeigen in dem engen und weiten Theile der Röhre nicht mit den directen Ablesungen ohne Schwimmer. Bei engen Röhren ist er entbehrlich, bei weiten leistet er aber wesentliche Dienste.

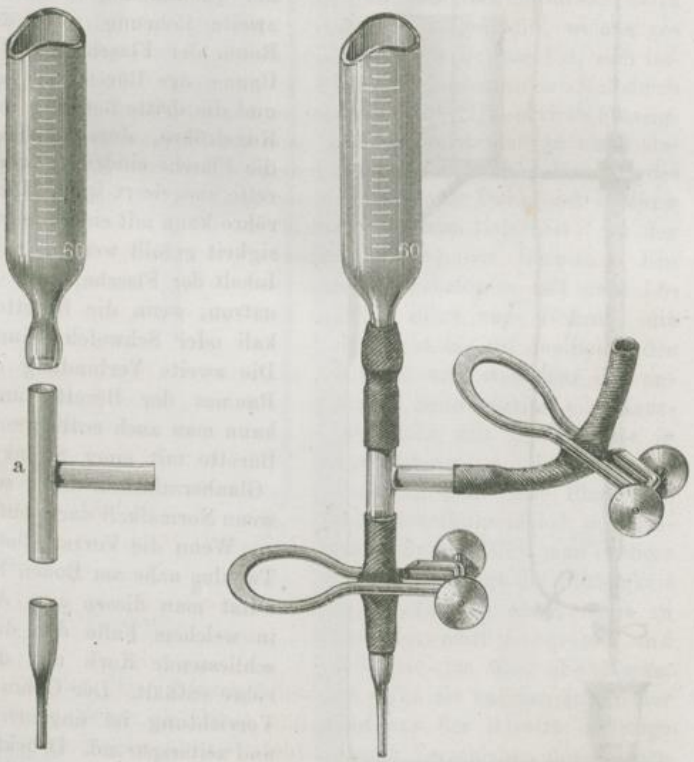
Diese Schwimmer werden meistens bald durch Oxydation des Quecksilbers im Innern mit einer grauen oder gelben Schicht belegt und dadurch undurchsichtig, in welchem Falle sie unbrauchbar sind, da man nicht mehr den hinteren Theil des Kreisstriches sehen kann. Luftleer kann man sie nicht darstellen und schliessen. Nachdem ich viele Dutzende aus diesem Grunde wegwerfen musste, habe ich auf ihren Gebrauch verzichtet.

Ab- und Zuflussbüretten.

§. 3. Bei technischen Operationen, wie bei der Sodafabrikation, in Essigfabriken, in den Controlebureaus der Münzen, bei den landwirthschaftlichen Versuchsstationen und in vielen anderen Fällen wiederholen sich Arbeiten derselben Art unzählige Mal, und es werden meistens nur wenige Titrirflüssigkeiten und Büretten angewendet. In diesen Fällen bietet es eine grosse Bequemlichkeit dar und sichert nöthigenfalls den Vorsteher der Anstalt gegen freiwillige Veränderungen der Titrirflüssigkeit, wenn man sich der sogenannten Ab- und Zuflussbüretten bedient. Es ist dies eine einzelne Bürette, welche mit dem höher stehenden Vorrathsgefässe der titrirten Flüssigkeit in der Art in Verbindung steht, dass sich die Bürette durch das blosse Drücken eines Quetschhahns von selbst von unten nach oben füllt. Es ist wesentlich, dass dies Einfüllen nicht von

oben durch einen Trichter geschehe, indem hierbei die Flüssigkeit bei dem Herabrinnen an den Wänden der Bürette reichlich mit Luft in Berührung kommt, wodurch sie Veränderungen durch Verdunstung und Oxydation erleiden kann, und auch leicht Blasen wirft. Bei dem Einfüllen von unten steigt die Flüssigkeit mit ebener Oberfläche in die Höhe, die neu hinzukommende Flüssigkeit berührt die Luft gar nicht und der leere Theil der Bürette befindet sich immer im gleichen Zustande von Benetzung. Man kann jede Auslaufbürette zu diesem Zwecke durch die hinzukommende Einrichtung umwandeln. Die getrennten Theile aus Glas sind in Fig. 18 und in ihrer Vereinigung durch Kautschukröhrchen in Fig. 19, beide in etwas verkleinertem Maassstabe dargestellt. Zwischen

Fig. 18. Fig. 19.



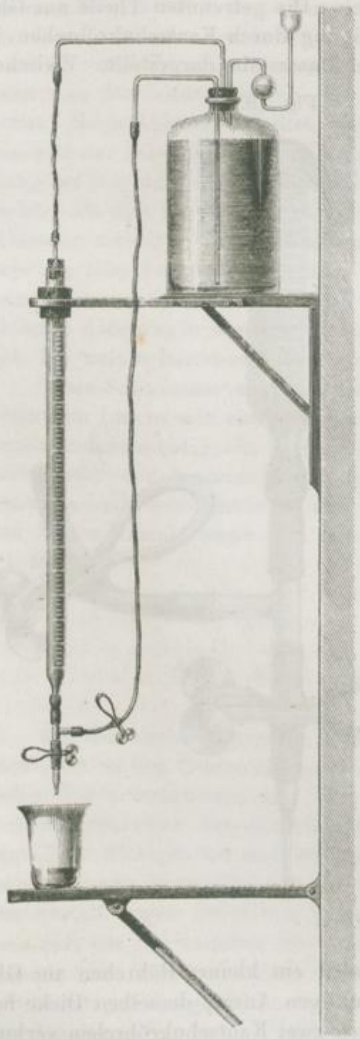
Ab- und Zuflussbüretten.

die Bürette und ihre Ausflussröhre wird ein kleines Röhrchen aus Glas *a*, welches in der Mitte einen rechtwinkligen Ansatz derselben Dicke hat, eingeschaltet und alle drei Theile durch zwei Kautschukröhrchen verbunden. Auf den seitlichen Ansatz der Röhre *a* wird eine lange Kautschuk-

röhre aufgeschoben, welche die Vorrichtung mit dem Vorrathsgefässe verbindet. Die beiden Quetschhähne werden wie in Fig. 19 angebracht.

Das Vorrathsgefäss steht mit seinem Boden etwas höher als das oberste Ende der Bürette, Fig. 20. Es ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen drei Bohrungen gehen. Eine derselben, durch eine bis auf den Boden gehende Glasröhre geschlossen, steht mit der Kautschukröhre in Verbindung, welche sich an den seitlichen Theil des Zwischenröhrchens *a* in Fig. 18 anschliesst. Ist diese Röhre einmal mit Flüssigkeit gefüllt, so wirkt sie wie ein Heber, welcher die Vorrathsflasche ganz ausleeren würde, wenn nicht der Quetschhahn es hinderte. Die zweite Bohrung setzt den leeren Raum der Flasche mit dem leeren Raume der Bürette in Verbindung, und die dritte Bohrung enthält eine Kugelröhre, durch welche Luft in die Flasche eindringt, wenn die Bürette ausgeleert wird. Diese Kugelröhre kann mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt werden, je nach dem Inhalt der Flasche, z. B. mit Aetznatron, wenn die Bürette Normalkali oder Schwefelnatrium enthält. Die zweite Verbindung des leeren Raumes der Bürette und Flasche kann man auch entbehren, und die Bürette mit einer Steinkugel oder Glaubersalzkalkröhre schliessen, wenn Normalkali darin enthalten ist.

Fig. 20.



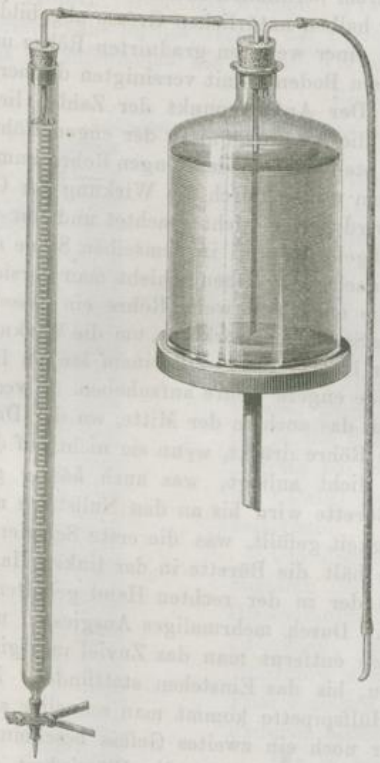
Aufstellung der Ab- und Zuflussbürette.

Wenn die Vorrathsflasche einen Tubulus nahe am Boden hat, so benutzt man diesen zum Ausfliessen, in welchem Falle der die Flasche schliessende Kork nur die Kugelröhre enthält. Der Gebrauch dieser Vorrichtung ist ungemein bequem und zeitersparend. Drückt man den Quetschhahn an der langen Kautschukröhre, so füllt sich die Bürette. Man lässt bis etwas über Null einlaufen und dann mittelst des Quetschhahns unter der Bürette concav bis an 0 auslaufen. Nun kommt der

Versuch selbst, indem man den unteren Quetschhahn gebraucht. Man muss sich überzeugen, dass alle Quetschhähne vollkommen schliessen, und dass die Flüssigkeit bei fast ausgeleerter Bürette nicht von selbst steigt, oder der untere Hahn tröpfelt.

Die Vorrathsflasche kann man in einem verschlossenen Schranke aufstellen, wodurch neben der grösseren Gleichmässigkeit der Temperatur auch die Sicherheit gegeben ist, dass die Titrirflüssigkeit nicht verändert werden kann.

Fig. 21.



Nachfüllbürette.

Eine andere sehr handliche Form der Nachfüllbürette ist in Fig. 21 abgebildet, welche zugleich den Vorzug hat, sich immer genau bis an den Nullstrich zu füllen. Die titrirte Flüssigkeit befindet sich in einer daneben aufgestellten Flasche, deren höchster Punkt der Füllung noch etwas tiefer ist, als der Nullpunkt der Bürette. Ein Kautschukstopfen mit zwei Löchern führt zwei Röhren; die eine geht bis auf den Boden der Flasche und steht auf der anderen Seite durch ein Kautschukrohr mit der Bürette in Verbindung, durch die zweite Oeffnung geht eine Blaseröhre mit Kautschukschlauch und gläserner Spitze. Bläst man in diese Röhre, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette über, rinnt an derselben seitlich herunter und füllt sie bis über die Marke. Lässt man nun den Blaseschlauch fahren, so wirkt die auf den Boden der Flasche gehende Röhre als Heber und zieht aus der Bürette diejenige Flüssigkeit weg, welche über 0 steht. Durch Verschieben der in dem Kork der Bürette steckenden umgebogenen Glasröhre kann man diesen Punkt ein- für allemal feststellen. Um Verdunstung zu verhüten, kann man auch hier eine Schichte Petroleum aufgiessen.

Gay-Lussac's Bürette.

§. 4. Das verbreitetste Instrument, welches zu Titriroperationen gebraucht wurde und noch hier und dort gebraucht wird, ist Gay-Lussac's Bürette, in der ursprünglichen, von ihrem berühmten Erfinder herrührenden Gestalt. Sie ist in Fig. 22 in ihrer halben natürlichen Grösse abgebildet.

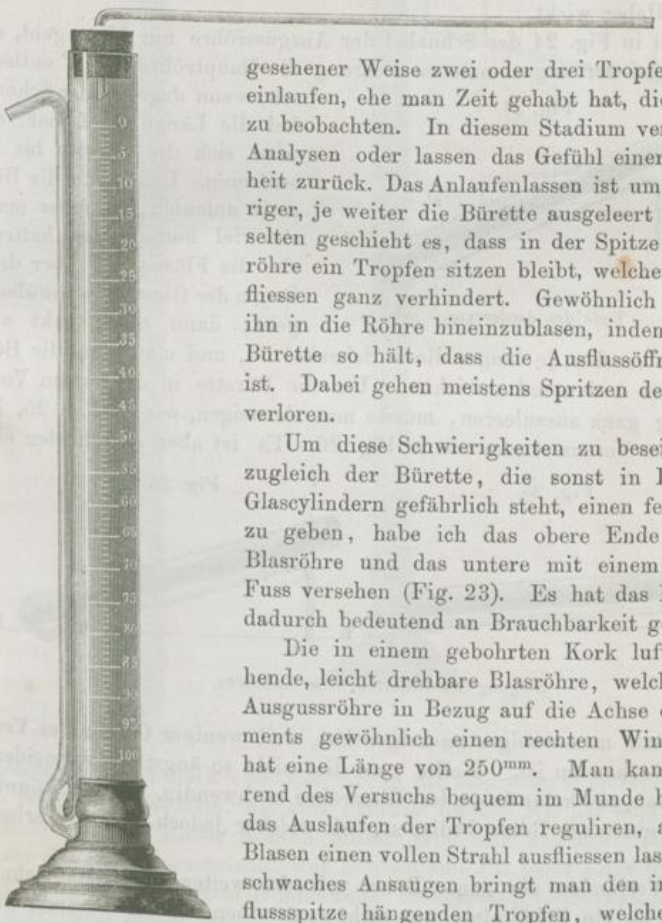
Fig. 22.

Gay-Lussac's Bürette.

Sie besteht aus einer weiteren graduirten Röhre und einer engeren am Boden damit vereinigten dünneren Ausgussröhre. Der Anfangspunkt der Zahlen liegt noch tiefer als die Ausgussöffnung der engen Röhre. Die Flüssigkeit stellt sich in dem engen Rohre immer höher als in dem weiten durch die Wirkung der Capillarität. Es wird darauf nicht geachtet und nur im weiten Rohre abgelesen, weil in demselben Sinne die Graduirung gemacht ist. Oben schiebt man vorsichtig zwischen die enge und weite Röhre ein passend ausgeschnittenes Stückchen Korkholz, um die Wirkung des Druckes der Hand auf die mit einem langen Hebelarme wirkende engere Röhre aufzuheben. Zweckmässig thut man das auch in der Mitte, wo der Daumen die engere Röhre drückt, wenn sie nicht auf der ganzen Länge dicht anliegt, was auch häufig geschieht. Die Bürette wird bis an den Nullstrich mit der Probeflüssigkeit gefüllt, was die erste Schwierigkeit ist. Man hält die Bürette in der linken Hand, und giesst aus der in der rechten Hand gehaltenen Flasche hinein. Durch mehrmaliges Ausgiessen und Wiedereingiessen entfernt man das Zuviel und giebt das Zuwenig zu, bis das Einstehen stattfindet. Mit einer kleinen Hülfspipette kommt man schneller zum Ziele, hat aber noch ein zweites Gefäss beschmutzt. Vielleicht ist es das Kürzeste, die Flüssigkeit aus einer genügend weiten Pipette zu füllen. Da diese Büretten meist nur 22 bis 25 CC. fassen, und auch nicht wohl mehr fassen können, wenn sie nicht zu dick werden und die Striche zu dicht kommen sollen, oder wenn sie nicht zu lang und dadurch unhandlich werden sollen, so ist das mehrmalige Wiederholen des Vollfüllens bei derselben Operation eine Mühe, für welche man kein Aequivalent hat. Man fasst nun die strichvolle Bürette in die rechte Hand in der Mitte ihrer Länge und neigt sie gegen das Glas, worin die zu prüfende Substanz ist. Man sieht nun bald die Flüssigkeit in dem engen Rohre wegen der Capillarität der engen Röhre höher steigen, den

Gipfel der Ausgussröhre übersteigen und mit Beschleunigung in die Spitze eilen und ausfliessen. Die ersten Tropfen fallen meist rasch hinter einander. Indem man mit der linken Hand das Glas schwenkt, fährt man fort, mit der rechten Hand die Bürette zu neigen und Tropfen einfliessen zu lassen. Ein nicht zu vermeidender Uebelstand ist es, dass man die Flüssigkeit und die Bürette nicht gut zugleich beobachten kann. Während man die Flüssigkeit scharf beachtet, kann die Bürette zurückfliessen oder ein Tropfen verschüttet werden. Fliesst die Bürette zurück und man ist bereits nahe an die Grenze der Zersetzung vorgeschritten, so erfordert das Anlaufenlassen die grösste Vorsicht und Uebung, dass nicht unvor-

Fig. 23.



Gay-Lussac's Bürette mit Fuss und Blaserohr.

gesehener Weise zwei oder drei Tropfen zugleich einlaufen, ehe man Zeit gehabt hat, die Wirkung zu beobachten. In diesem Stadium verunglücken Analysen oder lassen das Gefühl einer Unsicherheit zurück. Das Anlaufenlassen ist um so schwieriger, je weiter die Bürette ausgeleert ist. Nicht selten geschieht es, dass in der Spitze der Giessröhre ein Tropfen sitzen bleibt, welcher das Ausfliessen ganz verhindert. Gewöhnlich sucht man ihn in die Röhre hineinzublasen, indem man die Bürette so hält, dass die Ausflussöffnung oben ist. Dabei gehen meistens Spritzen des Tropfens verloren.

Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und zugleich der Bürette, die sonst in Ecken und Glascylindern gefährlich steht, einen festen Stand zu geben, habe ich das obere Ende mit einer Blasröhre und das untere mit einem hölzernen Fuss versehen (Fig. 23). Es hat das Instrument dadurch bedeutend an Brauchbarkeit gewonnen.

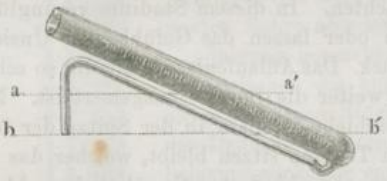
Die in einem gebohrten Kork luftdicht stehende, leicht drehbare Blasröhre, welche mit der Ausgussröhre in Bezug auf die Achse des Instruments gewöhnlich einen rechten Winkel bildet, hat eine Länge von 250^{mm}. Man kann sie während des Versuchs bequem im Munde halten, und das Auslaufen der Tropfen reguliren, auch durch Blasen einen vollen Strahl ausfliessen lassen. Durch schwaches Ansaugen bringt man den in der Ausflussspitze hängenden Tropfen, welcher die Beweglichkeit der Säule in der engen Röhre hindert, zurück in diese Röhre, wodurch die Mündung

frei wird, und das Anlaufenlassen hat nicht mehr die geringste Schwierigkeit, selbst wenn die Bürette schon weit entleert ist. Nebenbei ist die in der Bürette befindliche Flüssigkeit gegen Verdunstung und Staub geschützt.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Arbeit hat die Länge des frei herabgehenden Theiles der Giessröhre. Je kürzer derselbe ist, desto mehr muss man die ganze Röhre neigen, ehe man ihren Inhalt ausgeleert hat, desto grössere Gefahr ist vorhanden, dass man Flüssigkeit aus dem weiten Theile der Röhre verschütte. Je länger dieser Theil ist, desto weniger Gefahr des Verschüttens, allein mit desto grösserer Beschleunigung sinkt die Flüssigkeit beim Anlaufenlassen, indem dieser herabgehende Theil als Heber wirkt.

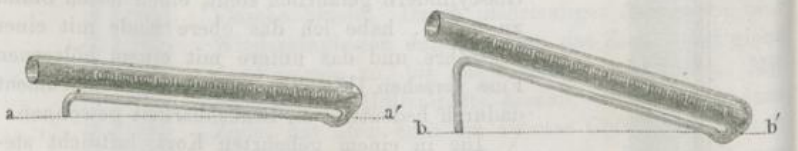
Wenn in Fig. 24 der Schnabel der Ausgussröhre nur bis *a* geht, so wird sich bei der angenommenen Neigung die Hauptröhre bis *a'* entleeren; wenn dagegen der Schnabel die Länge bis *b* hat, so wird sich die Bürette bis *b'* ausleeren. Lässt man die Bürette anlaufen, so muss man sie viel horizontaler halten, ehe die Flüssigkeit über den Bogen der Giessröhre hinübergeht; dann aber senkt sie sich um so rascher, je länger dieser Schenkel ist, und man muss die Bürette wieder bedeutend aufrichten. Um die Bürette in der ersten Voraussetzung ganz auszuleeren, müsste man sie neigen, wie in Fig. 25, in der zweiten Voraussetzung wie in Fig. 26. Es ist aber entschieden ein

Fig. 24.



Tiefe des Ausleerens.

Fig. 25. Fig. 26.



Neigung der Büretten beim Entleeren.

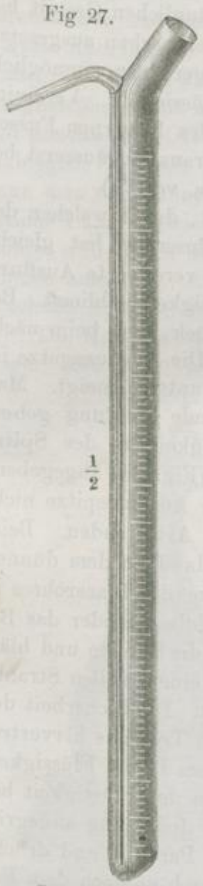
Vorzug, wenn man weniger zu neigen hat, weil weniger Gefahr des Verschüttens vorhanden ist. Wollte man dies nicht so ängstlich vermeiden, so hätte man gar keine besondere Giessröhre nothwendig, sondern könnte sich einer einfachen Röhre bedienen, mit welcher jedoch Niemand arbeiten möchte.

Das Verbinden der engen Röhre mit der weiten durch Kautschuk oder Kork ist ein Behülfniss, was nicht anzurathen ist. In diesem Falle ist es zweckmässiger, die Quetschhahnbürette anzuwenden, da der Gebrauch von übermangansaurem Kali ebenfalls ausgeschlossen ist.

Die Zerbrechlichkeit der äusseren dünnen Giessröhre hat Geisler in Bonn veranlasst, diese Röhre in die weite hineinzulegen (Fig. 27).

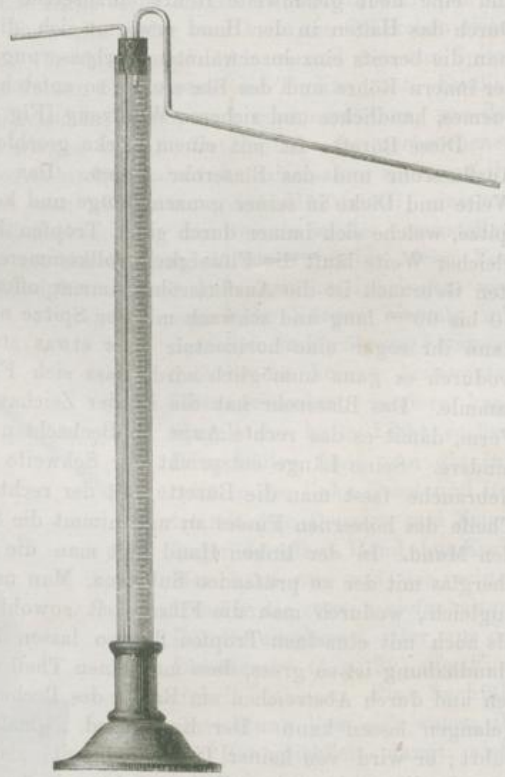
Die Hauptröhre ist verengert und seitlich in einen Hals aufgebogen. An dem Buge zwischen Hals und Röhre geht die Giessröhre durch. Das

Fig 27.



Geisler's Bürette.

Fig. 28.



Handbürette mit Blaserohr.

äussere Stück ist stark von Glas, das in die Röhre hineingebrachte Stück ist sehr dünn von Glas, hat aber dasselbe Lumen wie das äussere Stück. Die Anfertigung dieser Röhren fordert eine sehr geschickte Hand. Die Enge der Giessröhre erlaubt, mit Leichtigkeit aus jeder Lage und bei jeder Füllung der Bürette tropfenweise anzugiessen, allein das Ausgiessen dauert dann etwas lange. Es wird vorgeschlagen, die Hauptmasse der Flüssigkeit aus dem schiefen Halse der Röhre auszugiessen und den Schluss der Arbeit mit Tröpfeln zu machen. Die Giessröhre geht bis nahe auf den Boden in das schief abgestutzte Ende der Bürette. Man kann

sehr vollständig ausgiessen; da aber die Theilung nicht bis auf den Boden der Röhre gehen kann, so muss man früher mit Ausgiessen aufhören, das Verbrauchte notiren und frisch auf Null anfüllen.

Ohne Blaserohr ist auch diese Bürette sehr unbequem im Gebrauch.

Die Gay-Lussac'sche Bürette in ihrer ursprünglichen Gestalt hat mehrere Mängel. Die äussere Röhre ist sehr dem Zerbrechen ausgesetzt, und eine neue gleichweite Röhre anzusetzen ist geradezu unmöglich. Durch das Halten in der Hand erwärmt sich die Flüssigkeit. Vereinigt man die bereits einzeln erwähnten Verbesserungen des hölzernen Fusses, der innern Röhre und des Blaserohrs, so entsteht daraus ein äusserst bequemes, handliches und sicheres Werkzeug (Fig. 28 a. vor. S.).

Diese Bürette ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen das Ausflussrohr und das Blaserohr gehen. Das Ausflussrohr hat gleiche Weite und Dicke in seiner ganzen Länge und keine verengerte Ausflussspitze, welche sich immer durch einen Tropfen Flüssigkeit schliesst. Bei gleicher Weite läuft die Flüssigkeit vollkommen zurück, und beim nächsten Gebrauch ist die Ausflussröhre immer offen. Die Ausflussspitze ist 50 bis 60^{mm} lang und schwach mit der Spitze nach unten geneigt. Man kann ihr sogar eine horizontale oder etwas steigende Richtung geben, wodurch es ganz unmöglich wird, dass sich Flüssigkeit an der Spitze sammle. Das Blaserohr hat die in der Zeichnung (Fig. 28) angegebene Form, damit es das rechte Auge im Beobachten der Ausflussspitze nicht hindere. Seine Länge entspricht der Sehweite des Arbeitenden. Beim Gebrauche fasst man die Bürette mit der rechten Hand an dem dünnen Theile des hölzernen Fusses an und nimmt die Spitze des Blaserohres in den Mund. In der linken Hand hält man die Kochflasche oder das Becherglas mit der zu prüfenden Substanz. Man neigt die Bürette und bläst zugleich, wodurch man die Flüssigkeit sowohl in einem vollen Strahle, als auch mit einzelnen Tropfen fliessen lassen kann. Die Sicherheit der Handhabung ist so gross, dass man einen Theil eines Tropfens hervortreten und durch Abstreichen am Rande des Becherglases in die Flüssigkeit gelangen lassen kann. Der Kork wird niemals von der Flüssigkeit berührt; er wird von keiner Titrirflüssigkeit, als der Jodlösung angegriffen. In diesem besondern Falle tränkt man ihn mit Paraffin, und drückt ihn noch warm und weich in die Bürette ein, wodurch er nach dem Erkalten eine genau passende Gestalt angenommen hat. Die Körke können vier bis fünf Jahre und noch länger im Gebrauche bleiben, ohne gewechselt zu werden. Das Einsetzen der dünnen Röhren muss mit grosser Vorsicht geschehen, um sie nicht zu zerbrechen. Das Blaserohr kann beliebig gewechselt werden, da es auf die Theilung keinen Einfluss hat. Dagegen muss das Ausflussrohr möglichst conservirt werden, weil die Theilung damit aufs Innigste zusammenhängt. Das Ausflussrohr, im Innern der Röhre, ist an sich schon gegen äussere Verletzungen geschützt, nur seine freie Spitze kann abgebrochen werden. In diesem Falle bietet die hier beschriebene Construction vor der Gay-Lussac'schen Bürette folgende

Vorzüge dar. Man kann aus einer calibrischen dünnen Glasröhre sich ein oder zwei gleich grosse Stücke zum Ersatz auf Seite legen, wobei man die Bürette am Fuss mit einer Nummer bezeichnet, und die Glasröhren in gleicher Weise. Im Falle des Zerbrechens kann man ein- oder zweimal die Bürette wieder herstellen. Man kann aber auch die Blaseröhre etwas herausziehen und zur Spitze umbiegen, wobei nur der untere Theil der Bürette unbrauchbar würde, wo die Ausflussröhre nicht mehr hineinreicht. Dieser Theil kann aber auch nicht mehr ausgeleert werden, weil eben die Ausgussröhre nicht mehr eintaucht. Oder man kann ein Stückchen ziemlich gleichweiter Glasröhre vor der Lampe anblasen und dies zur Spitze umbiegen, da dieser Theil keinen Einfluss auf die Theilung hat. Endlich kann man aus dünnen calibrischen Röhren eine neue aussuchen, von der gleiche Längen gleichviel wiegen wie die Bruchstücke der zerbrochenen Röhre, weil es nur auf den cubischen Inhalt der Glasmasse, nicht auf ihr Lumen ankommt. So hat man vier verschiedene Hülfsmittel, eine zerbrochene Ausflussröhre mit Beibehaltung der Bürette wieder herzustellen.

Die Handbürette hat vor der Quetschhahnbürette einige kleine Vorzüge. Man kann alle Flüssigkeiten ohne Ausnahme hineinbringen, weil organische Körper niemals mit denselben in Berührung kommen; man ist an keinen bestimmten Platz gebunden, sondern kann überall das beste Licht suchen. Beim Füllen fasst man die Bürette in die linke Hand und lüftet mit dem Daumen und Zeigefinger derselben Hand den Kork. Man kann nun mit der rechten Hand in die etwas schiefgehaltene Bürette eingiessen, oder aus der Blaseflasche (Fig. 29) die Flüssigkeit einblasen. Eine Nachfüllvorrichtung lässt sich wegen ihrer Beweglichkeit damit nicht verbinden.

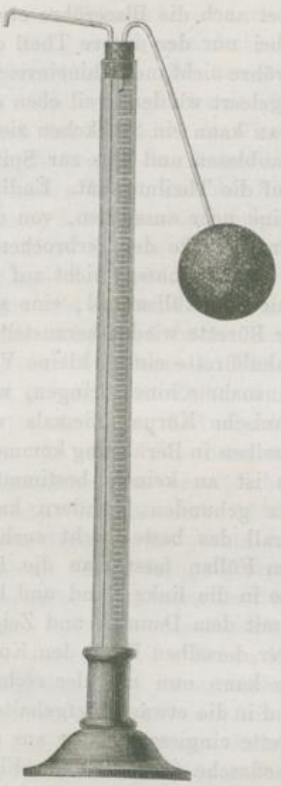
Fig. 29.

Blaseflasche.

Endlich lässt sich das Ausblasen der Flüssigkeit statt mit dem Munde auch durch die Hand verrichten, und es entsteht so eine immer ruhig auf ihrem Platze verbleibende und deshalb eigentliche Stehbürette (Fig. 28 a. f. S.). Das Ausflussrohr geht wie bei allen bis nahe auf den Boden der Bürette, jedoch nicht ganz, um etwa abgesetzte Stoffe, wie Manganoxyd in der Chamäleonflüssigkeit, nicht mit aufzutreiben. Der aus der Bürette hervorragende Theil des Ausflussrohres steigt etwas in die Höhe und dann mit einem kleinen Bug senkrecht nach unten. Die zurückfliessende Flüssig-

keit gelangt deshalb immer in die Bürette und verstopft niemals die Ausflussöffnung. Das Blaserohr geht luftdicht, wie die Ausflussröhre, durch einen Kork und ist am Ende mit einer elastischen Kugel, je nach der Grösse der Bürette von 60 bis 80^{mm} Durchmesser, verbunden. Zu solchen Kugeln benutzt man die den Kindern als Spielzeug dienenden Kautschukbälle. Es giebt solche, welche ganz geschlossen sind, und andere die eine Oeffnung haben. Man wählt die ersteren. An der Stelle, wo der Kautschukball geschlossen ist, hat er im Innern einen dicken Knopf von Kautschuk. Diesen benutzt man, um das Loch für die Glasröhre durchzubohren. Die Herstellung dieses Loches gelingt nicht leicht und kann nicht wohl ohne Drehbank ausgeführt werden. Man bringt eine dünne Blechröhre von der Dicke der Glasröhre auf der Drehbank zum centralen Umlaufen, und schärft ihren Rand mit der Feile wie einen Korkbohrer. Nun befeuchtet man die Röhre stark mit Speichel, lässt sie rasch umlaufen, und hält den dicken Kautschukknopf der Kugel central dagegen. Die Röhre schneidet so ein vollkommen rundes Loch in den Ballen und das ausgeschnittene Stück bleibt gewöhnlich in der Blechröhre sitzen. Nun bohrt man in gleicher Weise ein zweites Loch seitlich in den Ball, das auf der Kugel gerade 90 Grad von dem ersten Loche entfernt liegt. Die Kugel kittet man mit Schellack an die Glasröhre, indem man das seitliche Loch so richtet, dass es am vordern Theile der Kugel sich befindet. Beim Gebrauche stellt man die Bürette, wie in der Zeichnung, mit der Kugel rechts, fasst diese mit der rechten Hand und schliesst mit dem Daumen das seitliche Loch. Drückt man nun die Kugel zusammen, so dringt die in ihr enthaltene Luft in die Bürette, und die Flüssigkeit steigt in die Ausflussröhre. Das Becherglas mit dem Versuche hält man in der linken Hand.

Fig. 30.



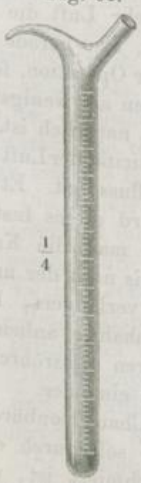
Stehbürette.

Man kann eben sowohl einen vollen Strahl als einzelne Tropfen hervortreiben, ja man kann auch hier Theile eines Tropfens hervordrängen und an dem Becherglase abstreichen. Sobald man die Kugel loslässt, so

sinkt die Flüssigkeit in dem Ausflussrohre zurück, die Kugel dehnt sich durch ihre Elasticität wieder aus, und saugt nun so viel Luft von aussen ein, als Flüssigkeit herausgetrieben wurde. Das seitliche Loch in der Kugel dient also eigentlich zum Luftschöpfen und um schliesslich alle Flüssigkeit aus der Bürette auszutreiben, und ferner, damit keinerlei Druck auf die Flüssigkeit der Bürette beim Ablesen stattfinde. Diese Bürette ist ungemein bequem. Nicht selten trennt sich die Flüssigkeit in der Ausflussröhre beim Zurücksinken. Dies hat aber auf die Ablesung keinen Einfluss, weil die Summe der getrennten Theile nicht grösser ist, als wenn sie zusammenhängend wegen ihrer Capillarität 10 bis 15^{mm} höher stände als in der Bürette selbst; denn unter diesem Umstande ist die Bürette auch graduirt worden. Bei längerem Stehenlassen kann man die beiden Oeffnungen auch verschliessen. Zu grossen Büretten ist diese Modification vorzuziehen, zu kleinen Büretten scheint die Blasebürette bequemer. Alle Theile beider Büretten sind vollkommen zugänglich; man kann die Röhren mechanisch und chemisch reinigen, was bei der Chamäleonlösung durchaus nothwendig ist. Die Stehbürette hat den Vorzug, dass man gleich nach beendigtem Versuche ablesen kann, weil die Flüssigkeit an ihren Wänden immer abläuft, und nicht etwa nach dem Aufrichten der schiefgehaltenen Bürette die anfängliche Ablesung sich durch Zusammenlaufen um 0,1 bis 0,2 CC. vermindert.

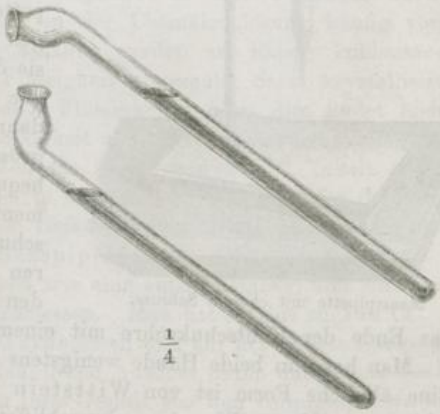
Die sogenannte englische Bürette, Fig. 31, ist ganz schlecht und unbrauchbar, weil sie zum Ausfliessen zuletzt horizontal gehalten werden

Fig. 31.



Englische Bürette.

Fig. 32.



Kersting's Bürette.

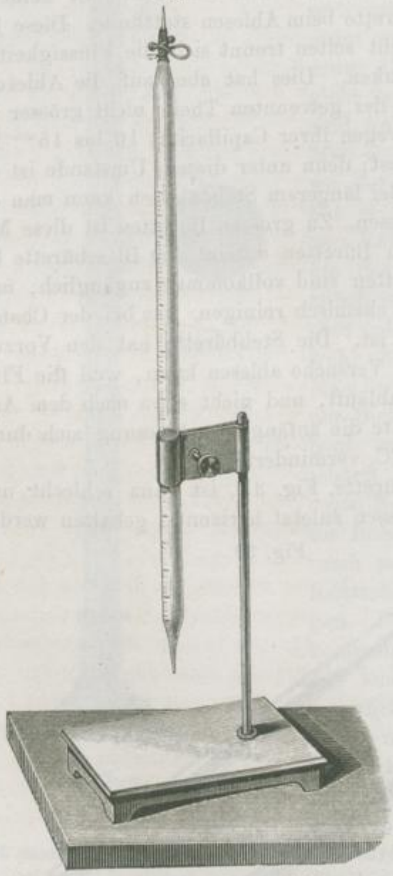
muss, und weil man sie am Kopfe mit der vollen Hand halten muss, um mit dem Daumen das weite Ende zu verschliessen.

Auch die Bürette von Kersting, Fig. 32, hat keinen Beifall gefun-

den. Sie kann weder mit der Blasebürette noch Stehbürette entfernt verglichen werden.

Eine Pipette oder Bürette mit Quetschhahnschluss am oberen Ende ist Fig. 33 abgebildet. Sie hat den Zweck, die Berührung der Flüssigkeit mit dem Kautschuk zu vermeiden, was bei Chamäleon von Wichtigkeit ist. Durch leises Drücken des Quetschhahns geht Luft ein und Flüssigkeit fliesst aus. Ich habe diese Form nicht bequem finden können. Es ist schwer, so leise zu drücken, dass nur Tropfen ausfliessen, und wider Willen kommt oft ein Strahl. Man kann diese Pipette nicht gefüllt stehen lassen, weil bei dem besten Schlusse durch Temperatur- und Luftdruckveränderungen Tropfen fallen. Bei Erschütterungen fliessen Tropfen aus und Luftblasen steigen auf, die gerade im Chamäleon lange stehen bleiben. Je mehr Luft die Pipette enthält, also gerade gegen Ende der Operation, folgt sie dem Willen am wenigsten, wie das ganz natürlich ist, da dann die Elasticität der Luft den grössten Einfluss hat. Etwas bequemer wird dieses Instrument, wenn man die Kautschukröhre bis nach der unteren Spitze verlängert, hier den Quetschhahn anbringt, und das Ende der Kautschukröhre mit einem capillaren Glasröhrchen endigt. Man hat nun beide Hände wenigstens dicht bei einander.

Fig. 33.



Maasspipette mit oberem Schluss.

Eine ähnliche Form ist von Wittstein für die Chamäleonbürette vorgeschlagen worden. Die oben abgeschliffene Röhre soll durch eine Glasröhre geschlossen werden, welche mit Butter beschmiert ist, und durch Verschieben der Glasplatte soll man so viel Luft eintreten lassen, als Flüssigkeit herauskommen soll. Das wird wohl Niemand gelingen, und aus der Beschreibung Wittstein's selbst sieht man, dass ihm diese Bürette auch nicht parirt hat.

Die Pipetten.

Unentbehrlich und sehr die Arbeit abkürzend sind die Pipetten oder §. 5.
Saugröhren. Die Flüssigkeit wird aus den Gefässen unmittelbar in die Pipetten gesaugt, und durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand auslaufen gelassen. Die Pipetten müssen in einer bestimmten Beziehung zu den Standgefässen der titrirten Flüssigkeit stehen, nämlich dass sie alle in dieselben bis nahe an den Boden eintauchen können. Nichts ist unbequemer, als wenn die Pipetten unten weite Gefässe haben. Man muss dann die Flüssigkeit jedesmal in ein weiteres Gefäss ausgiessen, woraus Verdunstung und grössere Concentration, Absorption von Kohlensäure, Verlust von Ammoniak, in jedem Falle aber unnütze Mühe entsteht. Ich möchte also voraus annehmen, dass die Weite des Halses der zum Aufbewahren der titrirten Flüssigkeiten bestimmten Flaschen 18 bis 20^{mm} betrage, und dass die Pipette höchstens 15^{mm} dick sei, oder wenigstens eine untere Saugspitze habe, die bei einer Länge von 170 bis 180^{mm} nicht dicker als 15^{mm} ist. Man wird alsdann die Flüssigkeiten aus allen Flaschen in der grössten Reinheit herausziehen können. Dies bietet die grössten Vortheile dar.

Beim Ausgiessen der Flüssigkeiten in weitere Gefässe werden Niederschläge (wie ein solcher in der Chamäleonlösung häufig vorhanden ist), aufgerührt, ätzende Alkalien werden am Rande kohlensauer und von der vorbeilaufenden Flüssigkeit abgespült, Salze krystallisiren und verstärken die vorbeirinnende Flüssigkeit. Alles dies findet nicht statt, wenn man die ruhende Flüssigkeit aus der stillstehenden Flasche aufsaugt.

Die kleineren Pipetten bis zu 20 und 25 CC. Inhalt gehen ohne Weiteres mit ihrem Körper in die Flaschen und bedürfen deshalb keiner dünneren Röhre unter dem Gefässe. Man unterscheidet auch unter diesen Vollpipetten und Messpipetten.

Die Vollpipetten haben nur eine einzige Marke, und sind bestimmt, ein bestimmtes Volum abzumessen. Man hat sie bis zu 150 CC.

Die Messpipetten sind cylindrisch und auf der ganzen Länge getheilt. Sie sind eigentlich Büretten, deren Ausfluss durch den Druck des Fingers regulirt wird. Sie sind in ihrer Gestalt von den Vollpipetten verschieden.

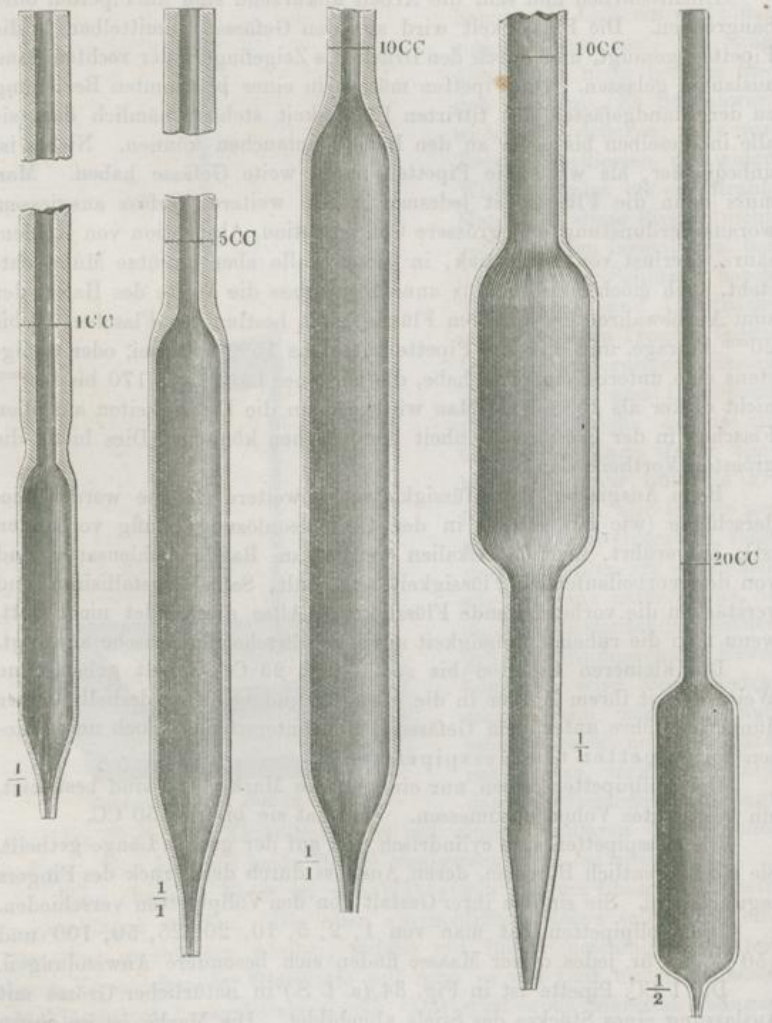
Die Vollpipetten hat man von 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 und 150 CC. Für jedes dieser Maasse finden sich besondere Anwendungen.

Die 1 CC. Pipette ist in Fig. 34 (a. f. S.) in natürlicher Grösse mit Auslassung eines Stückes des Stiels abgebildet. Die Marke ist im engen Theil der Röhre, wie bei allen Pipetten. Diese Pipette wird gebraucht, kleine Mengen concentrirter Flüssigkeiten, Eisessig, Essigäther, Säuren,

Ammoniak, deren specif. Gewicht man kennt, statt zu wägen, zu messen, und dann das absolute Gewicht daraus zu berechnen.

Die 5 CC. Pipette, Fig. 35, hat dieselbe Form; sie wird zum selben Zwecke bei verdünnteren Flüssigkeiten angewendet, wie bei gemeinem Essig.

Fig. 34. 240 Mm. lang. Fig. 35. 265 Mm. lang. Fig. 36. 295 Mm. lang. Fig. 37. Fig. 38.



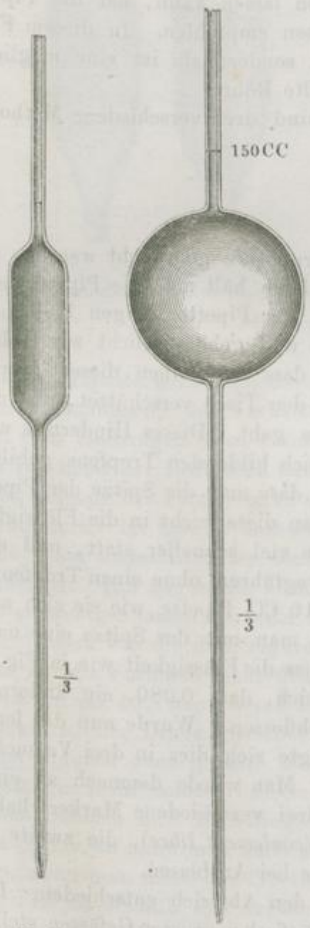
1 CC. Pipette. 5 CC. Pipette. 10 CC. Pipette. 10 CC. Pipette. 20 CC. Pipette.

Die 10 CC. Pipette (Fig. 36) dient schon zum Richtigstellen von Probeflüssigkeiten. Man muss davon mindestens zwei Stück ganz gleiche haben.

Die 20 CC. Pipette kann bei gleicher Dicke die doppelte Länge von Fig. 36 haben.

Eine schlechte Form, welche die thüringischen Glasbläser viel anfertigen, ist in Fig. 37 dargestellt. Das Gefäss ist schon zu dick, um in die meisten Flaschen hineinzukommen, und die Eintauchspitze zu kurz.

Fig. 39. Fig. 40.



25 CC. Pipette. Grosse Pipette.

Eine ebenfalls fehlerhafte Form der 20 CC. Pipette ist in Fig. 38 in $^1/_2$ der natürlichen Grösse dargestellt. Das Gefäss ist schon 23^{mm} dick und kann in keine gewöhnliche Flasche mehr eingebracht werden.

Von hier an müssen die Pipetten mit langer Eintauchspitze verfertigt werden.

Die 25 CC. Pipette, welche in Fig. 39 in $^1/_3$ der natürlichen Grösse abgebildet ist, hat ein 26^{mm} weites Gefäss und eine 190^{mm} lange Tauchspitze.

Die 50 CC. Pipette hat die Tauchspitze ebenso lang, dagegen das Gefäss ungefähr 37^{mm} dick und 60^{mm} lang.

Die 100 CC. Pipette hat das Gefäss entsprechend weiter und länger.

Die 150 CC. Pipette, welche man zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern anwendet, hat eine 70^{mm} dicke Kugel aus starkem Glase geblasen und mit Röhren an beiden Seiten verlängert (Fig. 40).

Alle diese Pipetten dienen dazu, ein ganzes bestimmtes Maass von einer Flüssigkeit herauszunehmen. Dadurch ist in vielen Fällen eine grosse Abkürzung der Arbeit erreicht. Gesetzt, man wolle in einer Flüssigkeit mehrere Bestandtheile in einzelnen Operationen bestimmen. Man bringt dann die Flüssigkeit in eine Messflasche, welche z. B. 500 CC. bis an eine Marke fasst. Man ergänzt das Volum mit destillirtem Wasser bis zur Marke; saugt man nun mit einer Pipette 100 CC. heraus, so hat man darin genau den fünften Theil der in der ganzen Flüssigkeit

enthaltenen Stoffe; man kann darin den einen Bestandtheil bestimmen, und behält noch genau $^4/_5$ der Flüssigkeit zu anderen Versuchen übrig. Um dasselbe zu erreichen, hätte man mindestens zwei Wägungen mit schweren Glasgefässen machen müssen, und dann doch den herausgenommenen Theil nur in einem bekannten, aber nicht einfachen Verhältniss erhalten. Regelmässige Verdünnungen bei Prüfung von Reactionserscheinungen werden am sichersten und leichtesten mit Pipetten bewirkt.

Die Leichtigkeit, womit man aus einer Flasche Flüssigkeit, ohne sie zu bewegen, herausnehmen kann, die Schärfe, womit man diese Flüssigkeit aus der Pipette tropfenweise rinnen lassen kann, hat die Pipette schon lange zur Ausführung von Analysen empfohlen. In diesem Falle hat die Pipette kein erweitertes Gefäss, sondern sie ist eine möglichst cylindrische, von oben nach unten getheilte Röhre.

Bei Handhabung der Vollpipetten sind drei verschiedene Methoden des Auslaufenlassens im Gebrauch.

1) Freies Auslaufen,
2) Auslaufen mit Abstrich,
3) Ausblasen.

Die Pipette muss nach demselben Grundsatz gebraucht werden, wonach sie geaicht ist. Bei der ersten Methode hält man die Pipette senkrecht und lässt ruhig ablaufen. Die in der Pipette hängen bleibenden Tropfen werden mit ihr zurückgezogen und gehören nicht zur Arbeit. Diese Methode hat das Unangenehme, dass man einen dieser Tropfen leicht beim Entfernen der Pipette über den Tisch verschüttet, und dass das Ausfliessen gegen Ende sehr langsam geht. Dieses Hinderniss wird durch die Cohäsion des an der Spitze sich bildenden Tropfens gebildet. Nimmt man diese Cohäsion dadurch weg, dass man die Spitze der Pipette an die nasse Wand anhält, oder dass man diese leicht in die Flüssigkeit eintaucht, so findet das letzte Ausrinnen viel schneller statt, und man kann die gut entleerte Pipette beliebig wegführen, ohne einen Tropfen zu verlieren. Fig. 41 zeigt die Spitze der 10 CC. Pipette, wie sie sich nach dem freien Abfliessen gestaltet. Berührt man mit der Spitze eine nasse Glasfläche, so rinnt so viel Wasser aus, dass die Flüssigkeit wie in Fig. 42 erscheint. Bei einem Versuche zeigte sich, dass 0,080, ein andermal, dass 0,0825 Grm. Wasser von 14° R. nachflossen. Wurde nun das letzte Wasser aus Fig. 42 ausgeblasen, so zeigte sich dies in drei Versuchen 0,0205, 0,0175 und 0,017 Grm. schwer. Man würde demnach an einer Pipette für dieselbe Menge Flüssigkeit drei verschiedene Marken haben können; die oberste bei freiem Ausfluss (*écoulement libre*), die zweite bei Abstrich an eine nasse Wand, die unterste bei Ausblasen.

Ich habe mich in allen Fällen für den Abstrich entschieden. Das Ausblasen ist unbequem, weil man sich häufig bei grossen Gefässen stellen müsste, um mit dem Munde an die Pipetten zu kommen, und das freie Ausfliessen geht zu langsam vor sich. Man halte deshalb die Spitze der im Auslaufen begriffenen Pipette in die Flüssigkeit hinein, und ziehe sie

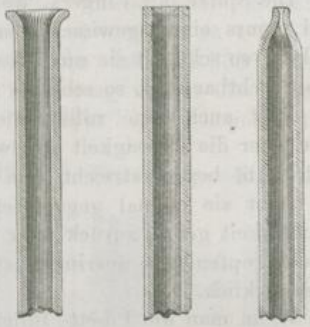
nachher langsam heraus; oder bei grösserer Eile blase man den Inhalt aus, und tupfe die Spitze noch einmal ein, wenn keine andere als die ausfliessende Substanz in der Flasche vorhanden ist.

Es ist nun auch noch die Gestalt der Saugespitze näher zu betrachten. Man hat dafür drei verschiedene Formen angenommen: 1) erweitert, Fig. 43, 2) cylindrisch, Fig. 44 und 3) eingezogen, Fig. 45.

Fig. 41. Fig. 42.

Freies Ausfliessen. Ausfliessen mit Abstrich.

Fig. 43. Fig. 44. Fig. 45.



Oberes Ende der Pipette.

Die Pipette wird oben durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand geschlossen. Im Verhältniss, als man Luft zwischen Zeigefinger und Glas eindringen lässt, rinnt unten die Flüssigkeit ab. Bei der grossen Dünnheit der Luft wird ausser in dem Falle, dass man voll ablaufen lässt, niemals der Finger ganz aufgehoben, sondern nur der Druck etwas vermindert. Es kommt deshalb darauf an, dass man den Druck so stark gebe, dass ungeachtet der senkrecht hängenden Wassersäule keine Luft eindringe. Ein gegebener Druck wird aber auf jedem einzelnen Punkte um so weniger lasten, je mehr Punkte es sind, worauf er sich vertheilt. Vergleichen wir die drei Figuren 43 bis 45, so sehen wir deutlich, dass man auf die Form 43 mehr drücken müsse als auf 44, und darauf wieder mehr als auf 45, wenn keine Luft eindringen soll. An jedem einzelnen Punkte ist der Druck, welcher das Eindringen der Luft verhindert, bei allen Figuren ganz gleich, allein bei Fig. 43 sind wegen des grösseren Umfanges mehr solcher Punkte zu belasten. Man hält die Pipette zwischen Daumen und Mittelfinger. Drückt man mit dem Zeigefinger auf die Spitze, so muss man auch mit Daumen und Mittelfinger stärker pressen, wenn man nicht die Pipette durch die Hand durchschieben will.

Es ist deshalb das Arbeiten mit weit geöffneten Pipetten sehr anstrengend, da man an zwei Stellen mehr Kraft anwenden muss. Ich habe in allen Fällen an meinen Pipetten die obere Spitze nach Fig. 45 verengert und finde, dass die Leichtigkeit der Handhabung damit wesentlich gewinnt. Selbst hohe Pipetten schliessen dadurch ganz luftdicht, und

halten ohne Anstrengung der rechten Hand die Flüssigkeit vollkommen zurück. Wenn die Hand durch starkes Arbeiten rissig geworden ist, so gelingt es gar nicht, auf einer weitrandigen Pipette einen Schluss zu gewinnen. Es sind alsdann so viele Risse über dem Glasrande, dass unvermeidlich immer Luft eindringt. Bei einem engeren Rande findet sich noch eine genügend grosse glatte Stelle der Oberhaut. Die eingezogene Spitze ist auch zum Ansaugen bequemer.

Die Spitze des Fingers, welche auf die Spitze der Pipette aufgelegt wird, muss einen gewissen Feuchtigkeitszustand haben. Ist sie ganz trocken, so schliesst sie nur bei sehr starkem und anstrengendem Druck; ist sie sichtbar nass, so schliesst sie bei der leisesten Berührung luftdicht und lässt auch ohne vollkommenes Lüften keine Luft ein, in welchem Falle aber die Flüssigkeit stossweise und im vollkommenen Strahle ausläuft. Am besten streicht man die Fingerspitze über die feuchte Lippe und reibt sie einmal gegen den Daumen. Es bleibt alsdann gerade Feuchtigkeit genug zurück, um mit leichtem Drucke nach Willkür Flüssigkeit tropfenweise ausrinnen zu lassen. Wenige Versuche zeigen dies augenblicklich.

Wenn man die Pipette füllen will, so taucht man in die Flüssigkeit ein und saugt sanft in die Höhe. Hält man die Pipette zu wenig in die Flüssigkeit, so steigen Luftblasen mit auf, welche nachher hinderlich sind. Saugt man zu rasch, so reisst sich Luft aus der Flüssigkeit los und bildet oben einen hinderlichen Schaum; auch kann Flüssigkeit bis in den Mund gelangen. Namentlich kann in der Kugelpipette (Fig. 40) der aufspritzende Strahl in das Mundrohr dringen. Ist das Gefäss zum Theil gefüllt, so ist diese Gefahr beseitigt. Man saugt nun bis über die Marke auf und fährt augenblicklich, während man den Mund abzieht, mit der Spitze des Zeigefingers auf die Pipette; man hält sie gerade vor sich und lässt die Flüssigkeit langsam bis an die Marke herabsinken. Die Art des Haltens ist in Fig. 46 versinnlicht. Was man dabei mit dem Zeigefinger machen muss, kann man nicht sagen, denn es ist gleichsam nur ein Wollen, ein Denken, so leise ist die Bewegung des Fingers. Soll nur ein Tropfen fallen, wie es immer bei Vollendung einer Analyse stattfindet, so braucht man

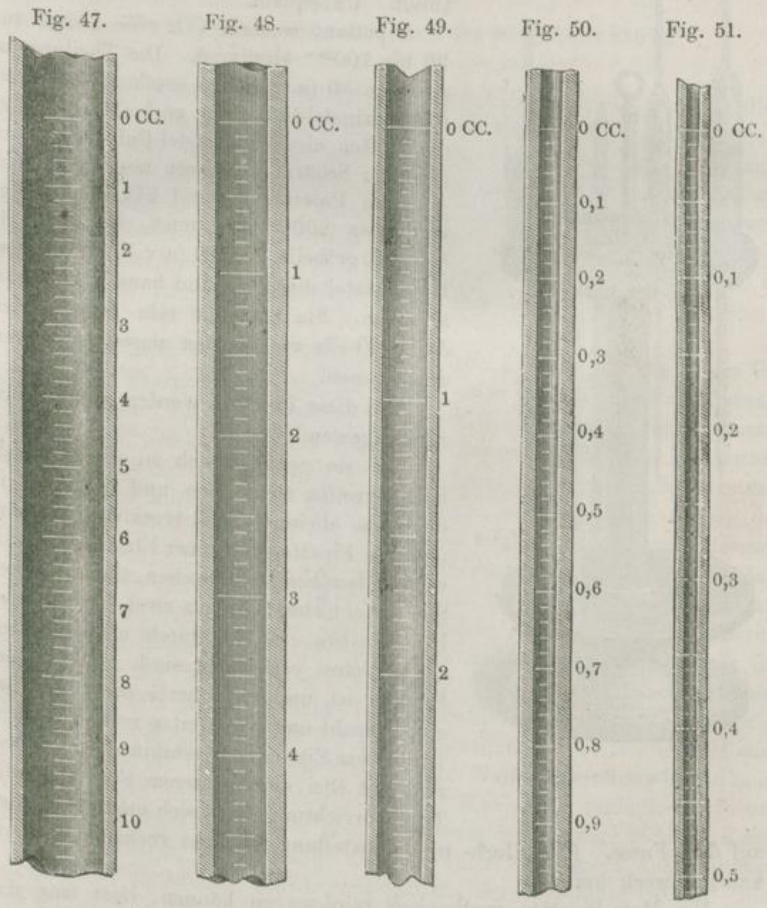
Fig. 46.

Halten der Pipetten.

es nur zu denken und er kommt schon. Allenfalls schiebt man den Finger leise vorwärts, gelüftet wird er aber dazu niemals. Die Uebung, einzelne Tropfen ganz nach Willkür fallen lassen zu können, muss vorher vollkommen erlangt werden, und man macht Versuche mit Wasser, bis man sicher ist. Es ist nichts unangenehmer, als eine fast vollendete Arbeit durch einen unerwarteten Guss ganz zu verderben.

Die Messpipetten sind cylindrische Röhren, welche oben und unten in Spitzen auslaufen. Man hat sie von 20 CC. abwärts bis zu 1 CC.

Eine Pipette von 20 CC. Inhalt, abgestrichen, ist etwa 330^{mm} lang, und 205^{mm} lang getheilt. Jeder CC. ist 10^{mm} lang und in fünf Theile getheilt. Die Theilung ist in natürlicher Grösse in Fig. 47 abgebildet.



Pipettenröhren in natürlicher Erscheinung der Theilung.

Zwei Pipetten von 10 CC. Inhalt, abgestrichen, 390^{mm} lang, und 255^{mm} lang getheilt. 1 CC. ist 24^{mm} lang, in 10 Theile getheilt, und lässt sehr gut noch halbe Zehntel schätzen. Diese beiden Pipetten, welche einander ganz gleich sein müssen, dienen zu sehr vielen Arbeiten. Man vollendet damit alkalimetrische Operationen, man gebraucht sie zum Stellen der Normalflüssigkeiten.

Die Theilung ist aus Fig. 48 (a. v. S.) zu ersehen.

Fig. 52.

Drehbares Pipettenstativ.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 27^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 49 (a. v. S.) zu ersehen. Die Zehntel-Cub.-Cent. sind noch einmal in halbe getheilt. Unbequem.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 99 bis 100^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 50 (a. v. S.) zu ersehen. Ist direct in Funfzigstel-Cub.-Cent. getheilt, von denen die Hälften, also Hundertstel-Cub.-Cent., noch mit aller Schärfe abgelesen werden können.

Eine Pipette, worin 1 CC. eine Länge von etwa 200^{mm} einnimmt, ist direct in $^1/_{100}$ CC. getheilt, Fig. 51 (a. v. S.). Man liest Hundertstel direct ab und kann Tausendstel schätzen. Sie hat eine sehr feine Spitze, damit Theile von Tropfen abgestrichen werden können.

Alle diese Pipetten werden nach Bedürfniss angewendet.

Um sie gegen Bruch zu schützen, sie leicht greifen zu können und damit sie in der Ruhe abrinnen und trocknen, bewahrt man die Pipetten auf einer Etagère, Fig. 52, worin dieselben theils stehen, theils hängen. Sie besteht ebenfalls aus zwei horizontalen Holzscheiben, welche durch eine hölzerne hohle Röhre verbunden sind. Die untere Scheibe ist undurchlöchert, die obere hat eine Anzahl ungleich weiter runder Löcher. Die innere Eisenstange sitzt in einem schweren, mit Blei ausgegossenen Fusse und die Tragevorrichtung dreht sich um diese Stange auf dem Fusse. Eine Hoch- und Tiefstellung ist nicht vorhanden, da sie keinen Zweck hat.

Um Mess-Pipetten mechanisch reinigen zu können, lässt man das obere Ende in natürlicher Weite und schliesst es durch einen Kork mit dünner Glasröhre.

Alle Pipetten und Ausflussspitzen bestreiche man, nachdem sie trocken und etwas erwärmt sind, mit Paraffin oder Talg. Die ausfliessenden Tropfen werden kleiner und die Flüssigkeit steigt niemals an der äusseren Wand durch Capillarität in die Höhe.

Maassflaschen.

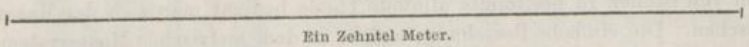
Metrisches Maass- und Gewichtssystem.

Zur Herstellung der Normalprobeflüssigkeiten, sowie zur schnellen §. 6.
Abmessung bestimmter grösserer Maasse, zur Vertheilung gegebener Mengen von Stoffen in bestimmte aliquote Theile bedient man sich der Maassflaschen. Die einfache Beziehung, welche in dem metrischen Maasssysteme der Franzosen obwaltet, hat dieses Maass- und Gewichtssystem allgemein zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht. Da die ganze Titrirmethode sich auf eine Anwendung dieses Maasses und Gewichtes gründet, so ist es am Orte, über das metrische Maass- und Gewichtssystem hier etwas zu sagen.

Bekanntlich hat die Commission, welche die Bearbeitung dieses Gegenstandes übernommen hatte, die Grösse eines Erdmeridians als Urmaass angenommen. Es sollte nämlich ein natürliches Urmaass angenommen werden, an welches jederzeit wieder die davon abgeleiteten Maassstäbe (*étalons*) angelegt werden könnten. Ein solches uns zugängliches Urmaass ist aber auf unserer Erde nicht vorhanden, als gerade die Grösse der Erde selbst, und diese kann nur durch eine sehr schwierige, zeitraubende und kostspielige Operation, nämlich eine Gradmessung, gefunden werden. Eine andere, viel leichter zugängliche und leicht bestimmbare absolute Grösse war in der Länge des Secundenpendels gegeben. Es ist nämlich aus inneren mechanischen Gründen nicht anders möglich, als dass die Umwälzung der Erde um ihre ideale Achse, der Sternentag, absolut immer gleich lang sein müsse. Sobald diese Gleichheit der Zeit gegeben ist und die Attractionskraft der Erde unter einer bestimmten Breite ebenfalls constant ist, was sie bei ihrer gleichbleibenden Masse sein muss, so ist auch die Länge des Secundenpendels gegeben. Wenn man deshalb ein Secundenpendel so regulirt, dass es genau in einem Sternentage 86400 Schwingungen macht, so ist die Länge dieses Pendels von seinem Aufhängungspunkte bis zu seinem Schwingungspunkte eine constante Grösse. Dies zu erreichen bietet aber das Kater'sche Reversionspendel ein sehr genaues Mittel, und es erscheint darin die Länge des Secundenpendels als die absolute Entfernung zweier sehr harter und scharfer Stahlschneiden.

Man konnte also dabei eine wirklich messbare Grösse mit unseren Maassstäben vergleichen. Die Commission hat aber in der Ueberschwänglichkeit jener Zeit dieses Mittel verworfen, weil es noch einen Factor, nämlich die Zeit, einschloss, und hat dafür ein Urmaass genommen, welches keinem einzelnen Menschen zugänglich ist und dessen Bestimmung unendlich vielen Veranlassungen zu Fehlern unterworfen ist. In der That hat auch Bessel später nachgewiesen, dass das Meter nicht genau der zehnmillionste Theil eines Meridianquadranten ist. Es ist dabei Niemandem eingefallen, das abgeleitete Maass jetzt nach dem genauer festgestellten Urmaasse corrigiren zu wollen, und das Meter wird seine angenommene Länge behalten, selbst wenn sich herausstellen sollte, dass es um mehrere Zolle falsch wäre. Das Meter ist uns also ein absolutes Maass, dessen Urmodell in den Staatsarchiven zu Paris niedergelegt ist. Von diesem Urmaas ist nun das Gewicht abgeleitet. Das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $^1/_{10}$ Meter ist, wie der schwarze Strich, Fig. 51, bei seiner

Fig. 53.



Ein Zehntel Meter.

grössten Dichtigkeit, bei 4° C., im luftleeren Raume, soll heissen Kilogramm und sein Volum Liter. Theilt man dieses Gewicht in 1000 gleiche Theile, so heisst ein solcher Theil ein Gramm. Dieses ist also das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $^1/_{10}$ von der obigen Länge, Fig. 53, ist, denn ein Würfel, dessen Seite 10 Längeneinheiten hat, hat einen Inhalt von 1000 Cubikeinheiten. Die Fläche eines solchen Würfels ist in Fig. 54 in natürlicher Grösse abgebildet. Da Fig. 53 schon $^1/_{10}$ Meter ist, so ist die Kante dieses kleinen Würfels $^1/_{100}$ Meter oder ein Centimeter, und sein Würfel heisst Cubikcentimeter (Fig. 55). Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei 4° C. ist nun das Gramm. Dies ist der einfache Zusammenhang zwischen Maass und Gewicht bei allen hier angewendeten Werkzeugen. Die Temperatur von 4° C. ist für uns von keiner Bedeutung und wir wählen constant eine andere Temperatur, bei welcher das Wasser eine eben so bestimmte Ausdehnung hat als bei dem Punkte seiner grössten Dichtigkeit. Die Temperatur von 4° C. könnte man nur eine kurze Zeit des Jahres haben und müsste alsdann in einer unbehaglichen Umgebung arbeiten. Im Werke ist überall die Temperatur von 14° Réaumur = $17^1/_2$° Centesimal angenommen. Man kann sie im höchsten Sommer durch Einsetzen der Flaschen in frisches Brunnenwasser leicht herstellen; im Winter haben in einer wohlgeheizten Stube (15° R.) die meisten Gegenstände die Temperatur von 14° R., und ihm Frühjahr und Herbst stellt sich in geschlossenen Räumen ebenfalls die Temperatur nicht weit davon. Uebrigens ist auch eine Abweichung um einige Grade von der

Fig. 54.

Quadratcentimeter.

Fig. 55.

Cubikcentimeter.

Normaltemperatur von geringer Bedeutung. Betrachten wir die Tabelle der wahren Volumina des Wassers von Despretz (Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 3. Aufl. 2 Bd. S. 313), so finden wir, dass das Volum des Wassers, welches bei 17° C. 1,0012, bei 20° C. 1,00179 ist. Die Differenz ist 0,00059 = $^1/_{1700}$. Die Flüssigkeit wäre also für eine Vernachlässigung von 3 Graden um $^1/_{1700}$ zu viel ausgedehnt. Dies würde auf 1700 CC. einen ganzen CC. ausmachen. Da aber die meisten Versuche unter 100 CC. bleiben, so würde selbst für 100 CC. der Fehler nur $^1/_{17}$ CC. betragen. Wollte man solche Wärmecorrectionen anbringen, so bietet uns die erwähnte Tafel von Despretz dazu die Grundlage, unter der Voraussetzung, dass sich alle die sehr verdünnten Salzlösungen wie reines Wasser verhielten. Wir haben nämlich hier:

	Wahres Volum des Wassers, das bei 4° C. als 1 gesetzt.	Wahres Volum, das bei 17° C. als Einheit gesetzt.	Correction der Flüssigkeit für m Cub.-Cent.
12° C.	1,00047	0,99927	+ 0,00073 m
13° C.	1,00058	0,99938	+ 0,00062 m
14° C.	1,00071	0,99951	+ 0,00049 m
15° C.	1,00087	0,99967	+ 0,00033 m
16° C.	1,00102	0,99982	+ 0,00018 m
17° C.	1,00120	1	
18° C.	1,00139	1,00018	— 0,00018 m
19° C.	1,00158	1,00037	— 0,00037 m
20° C.	1,00179	1,00058	— 0,00058 m
21° C.	1,00200	1,00080	— 0,00080 m

Man ersieht aus dieser Tafel, wie klein die Correctionswerthe sind, und dass, wenn man die Normaltemperatur nicht in zu schreiender Weise überschreitet, man keinen grossen Fehler zu begehen in Gefahr ist. Auch müsste bei Anbringung der Correction die Reactionserscheinung ungemein scharf und hervorspringend sein, indem ein Tropfen mehr oder weniger auf 100 CC. schon die Grösse dieser Correction übersteigt. Es würde nun doch unbegründet sein, eine so scharfe Correction anzubringen, wenn man in der Beobachtung der Erscheinung nicht bis auf diese Grösse hin sicher wäre. Auf der anderen Seite kann man sich durch den Anblick der obigen Tafel beruhigen, wenn man bisher eine solche Correction noch nicht anzubringen für nöthig gefunden hat.

Bei Graduirung der Flaschen und Pipetten beobachtet man die Normaltemperatur ganz genau, weil dies nur eine einmalige Mühe von dauerndem Nutzen ist.

Die am meisten gebrauchte Maassflasche ist die Literflasche. Ihr Inhalt ist ein Würfel von $^1/_{10}$ Meter Seite (Fig. 53, a. v. S.). Für uns ist ihr Inhalt das Volum von 1 Kilogramm Wasser bei 14° R.

Die Literflasche muss die Marke im engen Theile des Halses haben, damit eine Haarbreite höher oder tiefer wenig ausmacht. Es muss noch über der Marke ein ansehnlicher Luftraum bleiben, damit man gut umschütteln kann.

Um eine Literflasche machen oder controliren zu können, muss man eine grosse und gute Wage und ein richtiges Kilogramm haben. Die Wage, welche ich zu diesen Arbeiten benutzte, ist stark genug, um auf jeder Seite 5 Kilogramm zu tragen und doch noch einen Ausschlag bei 5 Milligramm Uebergewicht zu geben.

Um ein richtiges Kilogramm zu erhalten, habe ich mir lange Mühe gegeben. Ein solches, welches ich aus der Münze zu Paris mitgebracht hatte, war bedeutend unrichtig, da es sich im Inneren oxydirt hatte. Durch die Gefälligkeit der Herren Repsold in Hamburg erhielt ich ein massives Kilogramm, welches eine genaue Copie des Platinkilogramms des verstorbenen Etatsrathes Schumacher in Altona ist. Schumacher hatte sein Platinkilogramm durch ein sehr mühsames, aber zuverlässiges Verfahren mit dem gesetzlichen Kilogramm der Archive in Paris verglichen. Dieses Urkilogramm, welches ein Cylinder von Platina ist, wurde von einer Commission, an deren Spitze Laplace stand, am 22. Juni 1799 in den Archiven der französischen Republik deponirt, dort von dem *Garde des Archives*, Herrn Camus, in Empfang genommen, sogleich in einen doppelten eisernen Schrank gelegt und unter vier Schlössern eingeschlossen. Mit diesem Kilogramm wurde dasjenige des Herrn Etatsrathes Schumacher unter Mitwirkung von Arago verglichen und als Mittel von 51 Wägungen gefunden, dass seines 0,41 Milligramm leichter sei als das gesetzliche Kilogramm der Archive. Mit diesem Kilogramm Schumacher's ist das in meinem Besitze befindliche Kilogramm von Repsold verglichen und nach dem vom 8. April 1851 datirten Briefe von A. und G. Repsold in Hamburg bis auf 0,000001 (1 Milliontheil) seines Gewichtes als richtig anzusehen, indem es sich bei der Vergleichung um 1,1 Milligramm zu leicht erwies. Dieses Kilogramm gebrauche ich nur alle paar Jahre einmal, um meine übrigen Gewichte, von oben anfangend, darnach zu reguliren. Ein direct und möglichst genau davon copirtes Kilogramm mit Zulegung der fehlenden 1,5 Milligramm dient zur Anfertigung der Literflaschen.

Man kann jetzt leichter zu einem richtigen Kilogramm gelangen, da auch ein solches in Berlin vorhanden ist, welches als Urgewicht für den norddeutschen Bund gilt. Im Artikel 7 der Gesetzvorlage an das Zollparlament heisst es: „Als Urgewicht gilt das im Besitze der königl. preussischen Regierung befindliche Platinkilogramm, welches mit Nro. 1 bezeichnet im Jahre 1860 durch eine von der Königl. Preussischen und Kaiserl. Französischen Regierung niedergesetzte Commission mit dem in

dem Kaiserlichen Archive zu Paris aufbewahrten Kilogramm prototype verglichen und gleich 0,999999842 Kilogramm befunden worden ist.

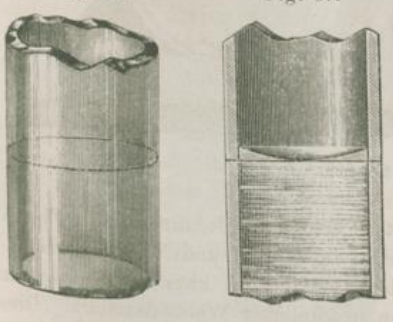
Es ist also um 0,000158 Gramm, d. h. anderthalb Zehntel Milligramm zu leicht. Diese Angabe ist das Resultat und Mittel vieler Wägungen, denn es giebt keine Wage in der Welt, welche bei Belastung von 1 Kilogramm auf jeder Schale noch $^1/_5$ Milligramm mit Bestimmtheit anzeigt.

Man bringe zunächst eine vorläufig durch Wasser probirte und gut gefundene ganz trockene Flasche mit dem Kilogramm auf eine Schale der Wage und stelle das Gleichgewicht durch eine leere Flasche und Sand her. Wenn dies geschehen ist und die Wage scharf einsteht, so nehme man das Kilogramm von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. hinein. Das letzte scharfe Einstehen wird durch eine sehr spitze Pipette hervorgebracht.

Sobald dies geschehen, wird ein dünnes Thermometer, welches in einem die Flasche genau schliessenden Korke sitzt, Kork und Thermometer mit destillirtem Wasser benetzt, in die Flasche gesetzt, so dass die Kugel im Wasser hängt. Die Flasche ist nun geschlossen und wird geschüttelt, bis das Thermometer 14° R. zeigt, zu welchem Zwecke man sie entweder in kaltes oder warmes Wasser setzt, bis dieser Erfolg eingetreten ist. Man kann sie dann nach Entfernung des Thermometers und sorgfältigem Abtrocknen noch einmal auf die Wage setzen, um zu sehen, ob sich nichts geändert habe.

Die Flasche wird jetzt auf einen horizontalen Tisch gestellt, und ein schmales Stückchen Gummipapier, welches einen zarten Strich von Tinte hat, so aufgeklebt, dass bei horizontalem Anschauen der Strich den untersten Theil des Flüssigkeitsmeniscus berührt. Das Uebertragen dieser Marke auf das Glas selbst geschieht mit einem Schreibediamant. Es ist ein grosser Vorzug, wenn dieser Strich rund um den Hals der Flasche läuft. Dies mag jedoch nicht gut ohne eine Drehbank geschehen. Auf dieser befindet sich ein hohles Futter, um den runden Boden der Flasche aufzunehmen. Im Halse der Flasche ist ein durchbohrter Kork, gegen dessen Bohrung die conische Spitze des Reitnagels der Drehbank eingespannt wird. Man lässt nun die Flasche sanft umlaufen, um zu sehen, ob sie central eingespannt sei, und erreicht dies zuletzt durch Drücken auf den Kork. Sobald die Flasche central läuft, richtet man auf den Strich der Marke einen Schreibediamant, der mit einem Charnier auf der

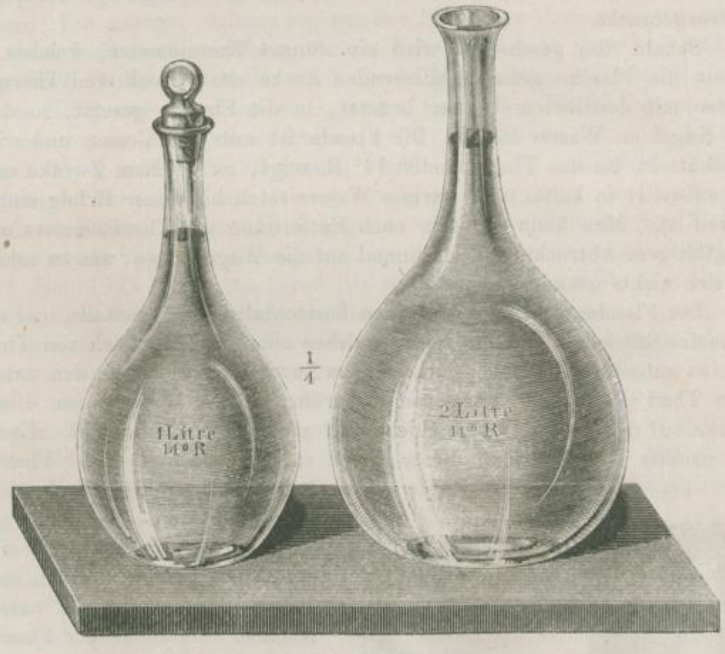
Fig. 56. Fig. 57.



Ablesung in der Literflasche.

Auflage der Drehbank befestigt ist. Man rückt diesen so lange, bis er genau auf dem schwarzen Striche liegt. Nun macht man einen zarten Probestrich, um mit der Loupe zu sehen, ob der Diamantstrich genau in die Verlängerung der Marke fällt. Sobald dies eintrifft, benetzt man die Stelle des Halses mit Speichel, legt den Diamant sanft auf und lässt die Flasche einigemal umlaufen. Es schneidet sich dadurch ein sehr zarter vollkommen in einer Ebene liegender Schnitt auf den Hals der Flasche ein, wie in Fig. 56 (a. v. S.). Beim Gebrauche der Literflasche fasst man dieselbe schwebend an dem Rande des Halses, und hält das Auge so, dass der kreisförmige Strich als eine gerade Linie erscheint, und der vordere Theil der Linie den hinteren genau deckt. Es ist dadurch jede

Fig. 58. Fig. 59.



Literflaschen.

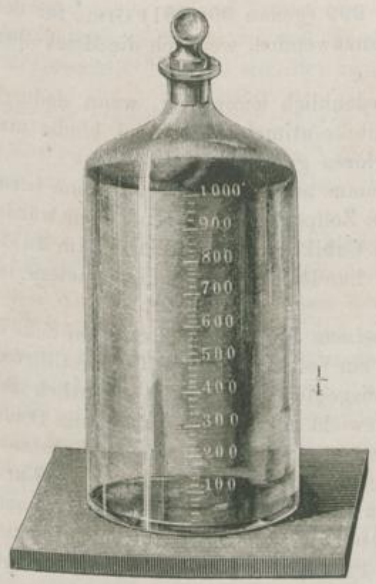
Parallaxe vermieden. Die Flüssigkeit erscheint alsdann wie in Fig. 57 (a v. S.). Die 1 und 2 Literflasche ist in Fig. 58 und 59 abgebildet.

Ausser diesen Flaschen gebraucht man noch kleinere Flaschen zu 100, 200, 300, 500 CC., welche man in ähnlicher Weise darstellt. Diese Flaschen dienen dazu, um kleine Mengen Substanz in beliebige aliquote Theile zu theilen. Es giebt keine andere so genaue Methode der Eintheilung als diese, oder um sehr kleine Mengen einer Substanz allein herauszunehmen. Gesetzt, man wolle 1 Milligramm Jodkalium allein haben,

so nehme man 0,5 Grm. Jodkalium, löse es in destillirtem Wasser und ergänze das Volum zu 500 CC. Ein mit der Pipette herausgezogenes CC. Flüssigkeit enthält alsdann genau 0,001 Grm. Jodkalium. Oder man wolle das kohlensaure Natron bestimmen, welches in einer gegebenen Flüssigkeit, die man nicht ganz verwenden dürfe, enthalten ist, so verdünne man die Flüssigkeit auf 300 oder 500 CC., steche mit der Pipette 100 CC. heraus, titrire sie und multiplicire das Resultat mit 3 oder 5. Man hat alsdann noch Flüssigkeit genug übrig, um andere Bestandtheile darin zu bestimmen.

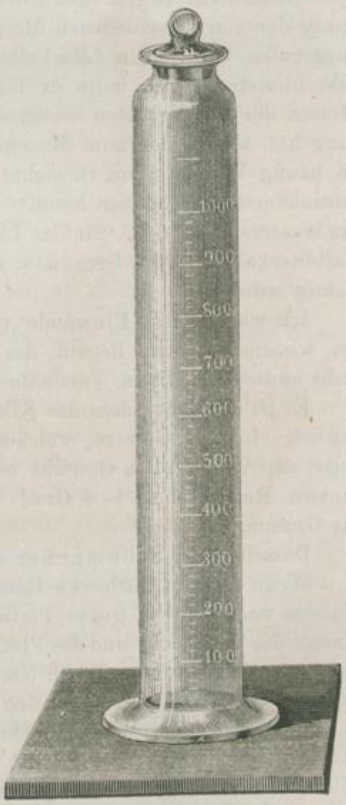
Die Literflaschen dienen zur Herstellung titrirter Flüssigkeiten mit chemisch reinen gewogenen Substanzen, wie z. B. mit kohlensaurem Natron, Kleesäure, saurem chromsauren Kali, arseniger Säure und ähnlichen. Um dagegen eine andere diesen Flüssigkeiten entgegenstehende und äquivalente Flüssigkeit darzustellen, bedient man sich der Mischflaschen und

Fig. 60.



Mischflasche.

Fig. 61.



Mischcylinder.

Mischcylinder (Fig. 60 und 61 a. v. S.). Die Mischflasche ist eine möglichst cylindrische Flasche von 1000 bis 1200 CC. Inhalt und in Theile von 10 zu 10 CC. graduirt. Man kann daraus immer die Menge der vorhandenen Flüssigkeit ablesen und die Zusätze berechnen. Einen ganz gleichen Zweck hat der Mischcylinder, der sich nur durch eine länger gestreckte Gestalt und grössere Abtheilungen auszeichnet. Er ist ebenfalls von 10 zu 10 CC. graduirt und wird in gleicher Art wie die Mischflasche angewendet. Das Specielle seines Gebrauches wird in der Alkalimetrie an bestimmten Fällen gezeigt werden.

Gegen diese Art der Aichung mit Wasser von 14° R. hat Fresenius in der 5. Aufl. seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (S. 33) einige Einwendungen gemacht. Er sagt dort: „Literflaschen und überhaupt Messgefässe so anzufertigen, wie es F. Mohr vorschlägt, dass ein Literkolben nicht 1000 Grm. Wasser von + 4° C., sondern 1000 Grm. Wasser von + 17,5° C. fasst, kann ich nicht rathen, indem dadurch der wissenschaftliche Begriff des Liter vernachlässigt und Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Mechanikern angefertigten Messgefässe hervorgerufen wird. Ein Literkolben nach Mohr fasst 1001,2 wahre Cubikcentimeter. Ich halte es für unzweckmässig, wenn bei den zum Messen der Flüssigkeiten bestimmten Gefässen 1 CC. eine andere Bedeutung hat, als bei den zum Messen der Gase dienenden, bei welchen man, da häufig Volumina auf Gewichte umzurechnen sind, vom wahren Cubikcentimeter nicht abgehen kann.“ Er räth deshalb bei einer Temperatur des Wassers von 16° C. für das Liter 999 (genau 998,981) Grm., für den Halbliterkolben 499,5 Grm. u. s. w. anzuwenden, wodurch die Messkolben richtig würden.

Ich würde diese Einwände unbedenklich acceptiren, wenn dadurch der wissenschaftliche Begriff des Cubikcentimeters erhalten bliebe und nicht andere praktische Vortheile verloren gingen.

Es ist bekannt, dass das Kilogramm auf den luftleeren Raum bezogen ist. In dem Gesetze, welches im Zollparlament angenommen wurde, heisst es: Art. 5. „Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser im luftleeren Raume bei + 4 Grad des hunderttheiligen Thermometers ist das Gramm.“

Dasselbe sagt Schumacher in seinem Jahrbuch für 1836 auf S. 237.

Wenn also im luftleeren Raume ein Volum von 1000 CC. destillirten Wassers von + 4° C. gegen Platin ausgeglichen ist, so ist eigentlich das Wasser das Urgewicht und das Platingewicht nur die Copie desselben. Beide Massen enthalten unter diesen Umständen gleichviel ponderable Substanz. Kommt aber diese Wage mit den gleichschwebenden Stoffen in die Luft, so verliert das Liter Wasser mehr an Gewicht als das Platinkilogramm, und das Gleichgewicht ist gestört. Das Liter trockne Luft von 0° C. und 760^{mm} Druck wiegt nach Regnault 1,293187 Grm. Bei + 4° C. wiegt dasselbe $\frac{1,293187}{1,01464} = 1,274$ Grm., und 1 CC. wiegt 0,001274 Grm.

Das Platinkilogramm der Archive zu Paris hat, wie wir gleich sehen werden, das specif. Gewicht 20,644, und es nimmt dadurch einen Raum ein von $\frac{1000}{20,644} = 48,4$ CC., vermöge dieses Volums verliert es $48,4 \times 0,001274 = 0,0616$ Grm. an Gewicht in der Luft. Das ganze Liter verliert aber das volle Gewicht eines Liters Luft bei dieser Temperatur oder 1,274 Grm. Die Störung des Gleichgewichts beträgt also in der Luft $1,274 - 0,0616 = 1,2124$ Grm., um die das Liter Wasser zu leicht erscheint. Man müsste also dieses Gewicht an Wasser dem Liter in der Luft zufügen, um das Gleichgewicht herzustellen, hätte aber dann nicht 1000 CC., sondern 1001,2124 CC. Es bewirken also 1001,2124 Grm. Wasser von + 4° C. in der Luft ebenso das Gleichgewicht, wie 1000 Grm. Wasser von + 4° C. im luftleeren Raume. Um also das richtige Volum von 1000 CC. durch Wasser von + 4° C. in der Luft herzustellen, muss man nicht 1000 Grm., sondern 998,788 Grm. Gewicht auflegen, oder einfacher, man muss den Gewichtsverlust des Liters Wasser in der Luft, nämlich 1,2124 Grm., neben die Literflasche legen und dann erst den Rest des Gewichtes von 1000 Grm. Platin durch Wasser von + 4° C. ausgleichen.

Nach Fresenius' Verfahren würde es genügen, wenn man 1000 Grm. Wasser von + 4° C. auswöge, dann aber würde die Literflasche um 1,2124 CC. zu gross ausfallen.

In der Wirklichkeit wird nun nicht mit Platinkilogrammen, deren Metallwerth schon tausend Francs oder $266^2/_3$ Thaler beträgt, abgewogen, sondern mit Gewichtsstücken von Messing von gewöhnlich unbekanntem specif. Gewicht. Nehmen wir dies zu 8,1 an, so nimmt ein Messingkilogramm ein Volum von $\frac{1000}{8,1} = 121$ CC. ein. Mit Erwärmung des Wassers über + 4° C. nimmt dessen Volum zu und seine Dichtheit ab; beide stehen im umgekehrten Verhältniss. Nimmt man bei irgend einer Temperatur diejenige Menge Wasser an Gewicht, welche seine Dichtheit oder specifisches Gewicht anzeigt, so bleibt das Volum ungeändert dasselbe wie bei + 4° C. Es werden also bei jeder Temperatur die Gewichtsmengen Wasser, welche bei dieser Temperatur sein specif. Gewicht anzeigt, immer das Volum des vollen Gewichtes (1000 Grm.) bei + 4° C. besitzen. Die Dichtigkeit des Wassers gegen jene bei + 4° C. als Einheit ist bei 17° C. nach Hallstroem 0,998973; nach Stampfer 0,998763; nach Kopp 0,99887. Nehmen wir letztere Zahl als die zuverlässigere an, so haben 998,870 Grm. Wasser bei + 17° C. dasselbe Volum, wie 1000 Grm. bei + 4° C. Das Volum der Luft bei + 17° C. beträgt 1,06222, jenes bei 0° als Einheit genommen; das Gewicht eines Liters Luft bei + 17° C. beträgt also $\frac{1,293187}{1,06222} = 1,217$ Grm., also 1 CC. ist gleich 0,001217 Grm. Das Messingkilogramm verliert in der Luft $121 \times 0,001217 = 0,146257$ Grm. an Gewicht, das Liter Luft aber

1,217 Grm, folglich verliert das Liter Luft 1,217 — 0,1462 = 1,0708 mehr als das Messinggewicht. Beim Gleichgewicht in der Luft enthält also das Liter Wasser von 17° C. diese Menge zuviel, und man muss sie ihm noch wegnehmen, um die Bedingungen der Wägung im leeren Raum herzustellen. Es müssen also noch den

998,870 Grm., welche das Liter Wasser bei 17° C. wiegt,
1,0708 Grm. abgezogen werden, und dies

lässt 997,7992 Grm.,

oder 997,8 Grm. als diejenige Menge Wasser von 17° C., welche in der Luft gewogen, denselben Raum einnehmen, wie 1000 Grm. Wasser von + 4° C. im luftleeren Raume. Einfacher legt man die entsprechenden Gewichte neben die Literflasche und das volle Kilogramm von Messing auf die andere Schale und zwar

für 1	Liter	2,2	Grm.	
„ 0,5	„	1,2	„	
„ 0,1	„	0,22	„	
„ 0,01	„	0,022	„	u. s. w.

Wenn man nach Borda auf derselben Schale wiegt, so hat man nach Wegnahme des tarirten Kilogramms 2,2 Grm. an seine Stelle zu legen und dann den Rest mit Wasser von 17° C. auszugleichen. Es entsteht diese Correction aus der Addition von zwei Grössen, nämlich 1) jener Gewichtsmenge, um welche bei gleichem Volum das wärmere Wasser leichter ist als das von + 4° C., und 2) aus dem Gewichtsverlust, welchen bei der angenommenen Temperatur das Liter Wasser mehr erleidet, als das messingene Gewichtsstück. Hat man die Bestimmung der Maasse mit Wasser von 17° C. ohne Correction und in der Luft gemacht, so erhält man etwas zu grosse Cubikcentimeter, die aber durch Multiplication mit 1,0022 oder durch Division mit 0,9978 in wahre verwandelt werden. Bei alledem sind diese wahren Cubikcentimeter für die Maassanalyse nicht bequem anzuwenden, und dass von mir angenommene Verfahren, die Maasse in der Luft mit dem vollen Gewichte Wasser von 17° oder 17,5° C. darzustellen, hat immer noch gewisse praktische Vorzüge.

1) Man kann diese Maasse leicht einer Prüfung unterziehen, indem man das darin enthaltene Wasser oder das ausfliessende mit der darauf verzeichneten Zahl durch richtige Gewichte vergleicht. Bei einer vorgenommenen Reduction muss man zugleich die Ausdehnungstabelle des Wassers und das specif. Gewicht der Gewichtsstücke kennen, die aber niemals auf der Flasche verzeichnet sind. Jede fernere und schärfere Bestimmung der Ausdehnung des Wassers macht die vorhandenen reducirten Flaschen unrichtig.

2) Man kann mit den Flaschen und Pipetten sehr scharf das specif. Gewicht von Flüssigkeiten bei der angenommenen mittleren Temperatur bestimmen, indem man das absolute Gewicht der Flüssigkeit mit 1000 oder mit 100 dividirt, d. h. 3 oder 2 Stellen nach

links mit dem Komma abschneidet. Bei den reducirten Flaschen muss man mit 997,8 oder mit 99,78 dividiren, was jedenfalls unbequem ist, und es müssen auch diese Zahlen auf den Flaschen notirt sein.

3) Die von Fresenius befürchtete Verwechslung der verschiedenen CC. beim Messen von Flüssigkeiten und Gasen kann nicht vorkommen, denn die zur Maassanalyse bestimmten Flaschen, Pipetten und Büretten können gar nicht zum Messen von Gasen verwendet werden, weil sie oberhalb der Marke und die Büretten unterhalb der Theilung unbekannte und ungemessene Hohlräume enthalten, welche jede Verwendung zur Messung ausschliessen. Ebensowenig können Detonationsröhren, Gascylinder und Glocken zum Messen von Flüssigkeiten verwendet werden, weil sie keine Abflussvorrichtung haben, oben geschlossen sind und beim Umkehren die Zahlen auf dem Kopf stehend zeigen.

Detonationsröhren und Gascylinder fertige ich mit der vollen Correction an, und diese können auch ihrer Form nach mit den Messapparaten für Flüssigkeiten nicht verglichen werden, sind mit CC. bezeichnet, während die maassanalytischen Apparate, um jeden Zweifel auszuschliessen, mit „1000 Grm. Wasser bei 14° R.“ bezeichnet sind. Es ist mir noch kein Fall vorgekommen, wo eine Messung von Gasen mit einer maassanalytischen Operation zusammen hätte stattfinden müssen, und wenn ein solcher Fall vorkäme, so würden die Gase nicht in Büretten aus dem oben angeführten Grunde gesammelt und gemessen werden können. Ueberhaupt aber werden Gase nie bei normalen constanten von 0° C. und 760^{mm} Druck gemessen und müssen immer durch Rechnung darauf reducirt werden, und da wäre dann selbst die Anbringung der obigen Correction noch immer sehr leicht, und nicht mit der Unbequemlichkeit zu vergleichen, dass an der Bürette keine einzige Zahl direct mit Gewicht verglichen werden könnte.

Es liesse sich noch darüber streiten, ob die französische Maass- und Gewichtscommission richtig gegriffen hätte, als sie die Reduction auf den luftleeren Raum und nicht auf eine Luft von bekannten und leicht herzustellenden Constanten angenommen hat. Wägen im luftleeren Raum ist absolut unmöglich. Auch konnte man damals einen vollkommen luftleeren Raum noch nicht herstellen, und kannte auch nicht das Gewicht eines Liters Luft, wie es jetzt aus den Versuchen von Regnault hervorgegangen ist; endlich ist es sogar fraglich, ob die Reduction auf den luftleeren Raum wirklich richtig ausgeführt worden ist, da das specif. Gewicht des Platinkilogramms der Archive gar nicht bestimmt worden war.

Als der Etatsrath H. C. Schumacher in Altona im Jahre 1835 sein Platinkilogramm mit jenem der Archive in Paris vergleichen wollte, zeigte sich, als das gesetzliche Kilogramm der Archive aus Schrank und Kasten herausgenommen war, beim blossen Anblick, dass der Cubikinhalt des Kilogramms der Archive grösser war, als der von seinem von Gambey

angefertigten Kilogramm, obgleich beide aus Platin und in gleicher Gestalt gearbeitet waren. Einen Vergleich durch Wägung in der Luft vorzunehmen, konnte zu nichts führen, da sie ein ungleiches Volum hatten, also ungleiche Gewichtsverluste in der Luft erlitten. Merkwürdigerweise war das specif. Gewicht des Kilogramms der Archive gar nicht bestimmt worden, und durfte auch jetzt nicht wegen der Wichtigkeit des Stückes durch Wägen in Wasser bestimmt werden. Es blieb also nichts übrig, als das Volum desselben durch trockne Messungen zu bestimmen, wozu ein von Gambey angefertigter mikrometrischer Apparat benutzt wurde. Aus einer grossen Anzahl von Messungen an verschiedenen Stellen ergab sich der Cubikinhalt des Kilogramms des Archivs zu 48615,4 Cubikmillimeter und jenes von Schumacher zu 47314,4 Cubikmillimeter, und durch Division dieser mit 1000 multiplicirten Zahlen, also von 48,6154 und 47,3144 in 1000 ergab sich das specif. Gewicht

des Kilogramms der Archive = 20,644
" " von Schumacher = 21,212

Jetzt erst war eine Vergleichung auf der Wage möglich. Es bestand nämlich das Kilogramm der Archive aus Jeannette'schem mit Arsenik dargestelltem etwas porösem Platin, jenes von Schumacher aus geschweisstem Wollaston'schen Platin, und wahrscheinlich würde ein solches aus geschmolzenem Deville'schen Platin eine noch höhere Zahl ergeben haben.

Das erste dargestellte Liter war kein Hohlmaass, sondern ein körperliches Liter, ein Cylinder von 0,1 Meter Höhe und 0,1 Meter Quadrat Grundfläche; diese wurde durch einen Kreis von 112,838 Millimeter Durchmesser erhalten, dessen Messung durch einen mikrometrischen Apparat geschah. Dieses Liter ist unmittelbar von dem Urmaass des Meters abgenommen und hat noch keine bestimmte Beziehung zu Gewicht; dagegen hat umgekehrt das Gewicht eine bestimmte Beziehung zum Meter, und zwar gerade diejenige, welche man absichtlich hineingelegt hat. Es lag bloss an der Unmöglichkeit, ein Hohlmaass von 0,1 Meter Würfel mit derselben Genauigkeit anzufertigen, als man ein massives Liter auf der Drehbank als Cylinder herstellen konnte, dass man den ersten Weg gewählt hat. Indem man dieses massive Liter in Wasser von + 4° C. eintauchte, bestimmte man seinen Gewichtsverlust, der dem absoluten Gewichte des verdrängten Wassers gleich war, durch das aufzulegende Gewicht von Platin und nannte dies Kilogramm. Hierbei wurde das massive Liter erst in der Luft, dann in Wasser von + 4° C. gewogen, das Platingewicht schwebte in jedem Falle in der Luft und verlor dadurch die oben berechneten 0,0616 Grm. an Gewicht. Diese musste man ihm zulegen, ohne sie damit zu einem Stücke zu vereinigen, wenn das blosse Gewichtsstück für den leeren Raum gelten sollte. Das war jedoch unmöglich, denn man hatte noch kein Grammgewicht, welches erst aus dem fertigen und richtigen Kilogramm durch Unterabtheilung gewonnen werden konnte; da aber das specif. Gewicht des Platinkilogramms gar nicht

bestimmt worden ist, so war auch diese Correction unmöglich, weil man sein Volum nicht kannte, was erst später durch Schumacher festgestellt wurde. Man sieht also, in welche Schwierigkeiten man sich durch die Reduction auf den luftleeren Raum verstrickte und dass man zugleich jede spätere Verification auf diesem Wege ausschloss. Das wahre Kilogramm wäre viel zugänglicher geworden, wenn man den Gewichtsverlust des Liters in Wasser von + 4° C. in Messing von einer bestimmten Zusammensetzung und festgestelltem specifischen Gewicht bei + 4° C. und 760^{mm} Druck festgestellt, und dann dieses Messingkilogramm bei derselben Constanten der Dauerhaftigkeit wegen in Platin copirt hätte. Da wir nur in der Luft wägen können, so wiegt das Platinkilogramm der Archive gar nicht 1000 Grm., sondern 1000 — 0,0616 = 999,9384 Grm., oder die Reduction auf den luftleeren Raum ist eine Täuschung. Will man nun das Platinkilogramm in Messing von dem specif. Gewicht 8,1 copiren, so muss man auf die Schale, worauf das Messing liegt, erst ein Gewicht von 0,092554 Grm. legen und dann das Messing dem Platin gleich machen. Es verliert nämlich das Kilogramm von Messing mit seinem 121 CC. Volum 0,154154 Grm. an Gewicht, das Platin aber 0,0616; also das Messing verliert durch die Gegenwart der Luft mehr an Gewicht 0,154154 — 0,0616 = 0,092554 Grm. Legen wir diese in besonderen Stücken neben das Messing, so ist die Wägung auf den luftleeren Raum gestellt und beide Gewichtsstücke enthalten absolut gleichviel wägbare Substanz, indem wir den Auftrieb der Luft durch das zugelegte Gewicht ausgeglichen hatten. Ob das aber jemals geschehen ist, bleibt sehr fraglich, und mit dem neuen Messinggewichte kann man doch immer nur in der Luft wägen. Ueberhaupt ist die Beziehung der ponderablen Substanz in 1 Liter Wasser von + 4° C. zu einem Stück Metall eine rein praktische und keine wissenschaftliche, wie etwa die Verhältnisse der Atomgewichte, die specifische Wärme u. a., die sich natürlich nur auf den leeren Raum beziehen können. Ein so dargestelltes Messingkilogramm, welches ersichtlich 92$^1/_2$ Milligramm leichter wäre als das Platinkilogramm, würde kein Physiker oder Chemiker annehmen, denn damit wäre er verurtheilt immer auf den luftleeren Raum zu reduciren. Es ist aber selbst bei wissenschaftlichen Arbeiten als eine Ausnahme anzusehen, dass man diese Reduction vornimmt, und häufig ist es nur Ostentation und Scheingelehrsamkeit. Im lufterfüllten Raume kann und muss man wägen, und alle diese Wägungen sind mit den kleinen Fehlern behaftet, welche aus dem ungleichen specifischen Gewichte von dem zu wägenden Stoffe und den Gewichtsstücken und aus den wechselnden Constanten der Luft entspringen; aber darüber kommen wir nicht hinaus, und müssen es als eine absolute Nothwendigkeit betrachten, wie das Athmen im lufterfüllten Raume.

Das titrimetrische System.

§. 7. Ursprünglich stellte man die titrirten Flüssigkeiten in solchen Stärken dar, dass sie bei Anwendung ganzer Grammen Substanz Procente eines bestimmten Körpers anzeigten. Man hatte deshalb für kohlensaures Natron eine andere Flüssigkeit als für kohlensaures Kali, und ebenso für Kalk und Ammoniak wieder andere. So viel mir bekannt ist, war John Joseph Griffin in London der Erste, welcher das atomistische System in die Maassanalyse einführte. Nach demselben enthält jede Titrirflüssigkeit in einem Litre ein Ganzes oder ein Zehntel Atom in Grammen ausgedrückt. Diejenigen Flüssigkeiten, welche 1 Atom im Liter enthalten, heissen normale, und die, welche $^1/_{10}$ Atom im Liter enthalten, heissen Zehntelnormale. Zu den empfindlichsten Reactionen wählt man die Zehntelnormalen und zu den minder empfindlichen die normalen Lösungen.

Ein specieller Fall wird dies deutlicher machen. Die krystallisirte Kleesäure ($C_2O_3 + 3$ Aeq.) hat das Atomgewicht 63. Löst man 63 Grm. krystallisirte Kleesäure zu einem Liter auf, so sättigt dieses Liter Flüssigkeit 1 Atom von jedem alkalischen Körper, und 100 CC. normale Kleesäurelösung sättigen $^1/_{10}$ Atom eines solchen. Es werden also von 100 CC. Normalkleesäure 6,911 Grm. kohlensaures Kali, 5,3 Grm. kohlensaures Natron, 2,8 Grm. Aetzkalk, 1,7 Grm. reines Ammoniak gesättigt. Wägt man nun die zu prüfenden Körper zu $^1/_{10}$ Atom ab, und bedient man sich einer 100 CC. enthaltenden Bürette, so werden die zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter, die im Verlaufe des Werkes immer mit CC. bezeichnet werden, genau die Procente desjenigen Körpers angeben, dessen Atomgewicht man abgewogen hat. Wollte man bei kohlensaurem Kali die Procente dieses Salzes erfahren, so würde man 6,911 Grm. abwägen; wollte man das reine Kali erfahren, so würde man 4,711 Grm. abwägen und wollte man endlich die Procente Kohlensäure messen, so würde man 2,2 Grm. abwägen, weil das Atomgewicht der Kohlensäure 22 ist.

Würde man andererseits eine alkalische Lösung von 53 Grm. reinen kohlensauren Natrons, zu 1 Liter verdünnt, bereiten, so würden 100 CC. dieser Lösung $^1/_{10}$ Atom einer jeden Säure sättigen. Man müsste alsdann von den zu messenden Säuren die Schwefelsäure zu 4 Grm. abwägen, wenn man Procente von wasserleerer Schwefelsäure erfahren wollte; zu 4,9 Grm., wenn man Procente des Monohydrats suchte. Ebenso müsste man von Salpetersäure 5,4 Grm., von Salzsäure 3,646 Grm. abwägen, um die Procente dieser Körper zu erfahren. In dieser Art bestimmt man mit einer normalen Säure sämmtliche Alkalien und Erden, und mit einem normalen Alkali sämmtliche Säuren.

Es gilt deshalb die folgende Regel:

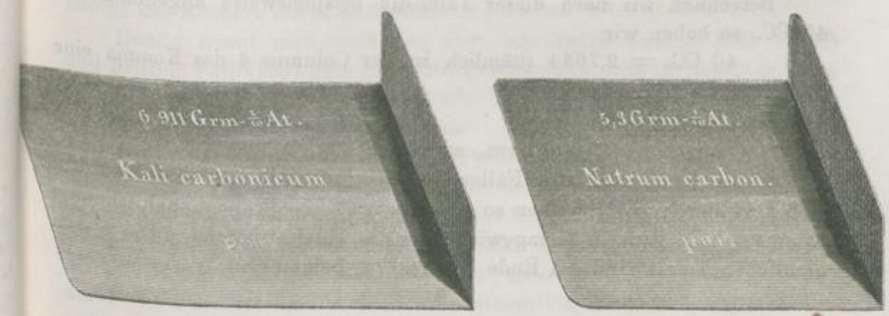
1) Bei normalen Flüssigkeiten wägt man $^1/_{10}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten CC. zeigen unmittelbar Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.

2) Bei Zehntelflüssigkeiten wägt man $^1/_{100}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten CC. zeigen die Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.

Durch dieses System wird die Anzahl der Titrirflüssigkeiten auf die kleinste Zahl beschränkt, und es entsteht eine Klarheit in der Beurtheilung des Zusammenhanges der Erscheinungen mit ihren Berechnungen, die nichts zu wünschen übrig lässt.

Für Fabrikanten und für solche Geschäfte, wo dieselbe Arbeit sich häufig wiederholt, ist es zweckmässig, die Atomgewichte in eigens zu-

Fig. 62. Fig. 63.



Atomgewichte zum Abwägen.

rechtgemachten Gewichtsstücken zu besitzen, die man ohne Weiteres auf die im Gleichgewichte stehende Wage zu legen hat. Man stellt sie am besten aus Argentanblech dar, welches sich durch seine Härte, Politur und Indifferenz gegen Feuchtigkeit besonders dazu eignet, weit besser als Silberblech. Diese Platten geben auch einen anschaulichen Begriff von der relativen Grösse der Atomgewichte.

Es giebt aber auch viele Fälle, wo man nicht gerade ein bestimmtes Gewicht nehmen kann, sondern den Gehalt an einem gegebenen Objecte finden will. In diesem Falle findet eine einfache Berechnung statt nach den ursprünglichen Zahlen der Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zu einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis 45 CC. Säure verbraucht, so hat man ganz einfach den Ansatz: 100 CC. : 6,911 kohlensaurem Kali $= 45$ CC. : x kohlensaurem Kali, woraus $x = \frac{6{,}911 \,.\, 45}{100} = 3{,}109$ Grm. kohlensaurem Kali gefunden wird.

Um diese Proportionalrechnung in eine einfache Addition zu verwandeln, kann man im Voraus die Berechnung auf die neun Ziffern ausführen. Wir wissen, dass 1000 CC. Probesäure 69,11 Grm. kohlensaures Kali anzeigen: jeder CC. zeigt also $\frac{69,11}{1000} = 0,06911$ Grm. kohlensaures Kali an. Wir erhalten also eine Tafel von folgender Gestalt:

	Cubikcentimeter								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlensaur. Kali	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199

Berechnen wir nach dieser Tafel die beispielsweise angenommenen 45 CC., so haben wir

40 CC. = 2,7644 (nämlich in der Columne 4 das Komma eine Stelle rechts)

\+ 5 CC. = 0,3455

macht 3,1099 Grm., wie oben.

Es ist demnach in allen Fällen die Berechnung in eine einfache Addition verwandelt, welche eben so genau ist wie die Proportionalrechnung, wenn man die ganzen Atomgewichte in die Tafel aufnimmt. Die hierzu dienlichen Tafeln sind am Ende des Werkes beigefügt.

Ueber die verschiedenen Arten der Maassanalyse.

§. 8. Im Verlaufe des Werkes wird man leicht die Beobachtung machen, dass nicht alle Bestimmungen in derselben Art ausgeführt werden.

Zunächst unterscheiden wir die

directe Bestimmung und diejenige durch die Restmethode.

Die directe Bestimmung ermittelt die Menge des zu suchenden Körpers durch die Wirkung auf ihn selbst oder eine äquivalente Menge eines durch ihn ausgeschiedenen andern Körpers. Die sichtbare Erscheinung tritt ein, wenn diese Wirkung vollendet ist. So tritt z. B. die rothe Farbe des Chamäleons auf, wenn das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist; es tritt die rothe Farbe der Lackmustinctur ein, wenn das Alkali gesättigt und ein kleiner Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Die directe Methode ist theoretisch die sicherste und man muss ihr a priori den Vorzug

vor anderen Methoden geben. Bei der directen Methode steigt die Menge der zu verbrauchenden Maassflüssigkeit in gleichem Verhältniss mit dem zu bestimmenden Körper selbst. Der zweite Fall, dass man nicht auf den Körper selbst wirkt, sondern auf eine äquivalente Menge eines anderen Körpers, tritt ein, wenn ein Körper wegen seiner Unlöslichkeit direct nicht gemessen werden kann. Alle Hyperoxyde, viele Säuren (Chromsäure, Chlorsäure, Jodsäure) entwickeln mit starker Salzsäure gekocht eine zu ihrem Sauerstoffgehalt in einem gewissen Verhältniss stehende Menge Chlorgas. Bestimmt man dieses Chlor durch eine directe Methode, so muss auch die Bestimmung des Körpers, von welchem das Chlor in Freiheit gesetzt worden, noch als direct angesehen werden, obgleich das Resultat auf einem Umwege erhalten wurde. Das Chlor lässt sich aber nicht so scharf bestimmen wie das Jod, und man kann im vorliegenden Falle das Chlor von Jodkalium absorbiren lassen, und dann das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmen. Auch diese Bestimmung muss noch für direct in Bezug auf den ursprünglichen Körper angesehen werden, weil die Menge der Maassflüssigkeit mit der Menge des Körpers steigt und fällt.

Häufig nennt man auch den eben erwähnten zweiten Fall (Chlor) und dritten Fall (Jod) eine indirecte Bestimmung, was in Bezug auf den Körper sprachrichtig ist, während wir hier den Ausdruck direct nur im Gegensatze zur Restanalyse anwenden.

Bei der Restanalyse wird der Körper nicht selbst gemessen, sondern nur der Rest eines andern Körpers, der in einer bestimmten Menge zugesetzt nicht ganz von dem zu messenden Körper verändert oder zerstört worden ist. Z. B. Braunstein kann nicht durch eine eben genügende Menge Kleesäure oder Eisenoxydulsalz zersetzt werden, sondern nur durch einen Ueberschuss. Misst man diesen Ueberschuss zurück, so erhält man durch Abzug des Restes das Maass des zu bestimmenden Körpers.

Nach der Zerstörung des Manganhyperoxyds durch Kleesäure oder Eisenoxydulsalz hat man es nicht mehr mit einem Sauerstoff abgebenden, sondern mit einem Sauerstoff aufnehmenden Körper zu thun, dessen Menge durch einen oxydirenden Körper, hier Chamäleon, bestimmt wird. Kalkspath, Strontianit, Witherit können nicht durch eine eben genügende Menge Salpetersäure gelöst werden, sondern nur durch Erhitzen mit einer überschüssigen, aber gemessenen Menge Salpetersäure. Bestimmt man nun den überschüssigen Antheil der Säure durch Ammoniak oder Kali, so erhält man das Maass des Körpers in der angewandten Säure, weniger dem zugesetzten Alkali. Die Restmethode gestattet, wie der zweite und dritte Fall der directen Bestimmung, die Bestimmung einer grossen Menge verschiedenartiger Körper durch die Wechselwirkung zweier Körper, die immer dieselben bleiben, auszuführen. Alle Sauerstoff oder Chlor abgebenden Körper, welche im Stande sind Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, können durch Messung des Restes an Eisenoxydulsalz in ganz gleicher Art bestimmt werden.

Sehr häufig kann man eine Bestimmung sowohl auf dem einen als dem andern Wege vornehmen. Kocht man Braunstein mit Salzsäure und bestimmt das ausgeschiedene Chlor oder Jod, so ist die Bestimmung eine directe; zersetzt man den Braunstein durch eine gemessene oder gewogene Menge von Kleesäure oder Eisenoxydulsalz und bestimmt den Rest eines dieser Stoffe durch Chamäleon, so hat man eine Restanalyse.

Die schönsten maassanalytischen Arbeiten werden durch eine Erscheinung geschlossen, welche in der Flüssigkeit selbst eintritt. Man hat deshalb nach jedem Zusatze nur zu beobachten, aber keine besondere Handlung auszuführen.

Sobald alles Eisenoxydul oder alle Kleesäure oxydirt ist, bleibt die rothe Farbe des Chamäleon sichtbar und die Operation ist beendigt.

In den meisten Fällen muss man einen Körper zusetzen, der durch seine sichtbare Veränderung das Ende der Operation anzeigt. Die Sättigung von Säuren und Alkalien bietet keine den Sinnen wahrnehmbare Erscheinung dar. Setzt man aber Lackmustinctur zu, so giebt diese durch ihre Farbe Anzeige über den Stand und das Ende der Operation. Einen solchen Körper nennt man Indicator.

Jodlösung ist zwar gelblich gefärbt, allein bei sehr starker Verdünnung kaum mehr sichtbar. Giebt man Stärkelösung hinzu, so erhält man ein viel lebhafteres Farbenspiel als ohne dieselbe, und die Stärke ist hier der Indicator.

Wenn Chlormetalle durch Silberlösung gefällt werden, ist einfach chromsaures Kali der Indicator.

In der Regel soll die Erscheinung, welche das Ende anzeigt, in der Flüssigkeit selbst eintreten. Es giebt aber viele Fälle, wo dies nicht thunlich ist. In diesem Falle bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einen Porzellanteller, und setzt nun von einem anderen Körper mit einem Glasstabe etwas hinzu, um das Ende der Erscheinung zu beurtheilen. Eigentlich ist dies ein Reactionsversuch in kleinem Maassstabe.

Chromsäure oxydirt Eisenoxydul in saurer Lösung, und man bestimmt mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali das Eisenoxydul. Das Ende der Erscheinung, dass nämlich kein Eisenoxydul mehr vorhanden sei, kann man nicht mit den Augen wahrnehmen.

Nun giebt rothes Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen eine blaue Fällung, allein man kann von vornherein zu dem Versuche kein rothes Blutlaugensalz setzen, weil man ja nur den Zeitpunkt erkennen will, wo die Flüssigkeit keine blaue Färbung mehr giebt, und sie im Beginne auf jeden Fall eine sehr starke Reaction giebt.

Man muss also die Probe ausserhalb des Versuches auf einem Teller vornehmen. Dieser Fall ist noch günstig. Es giebt aber Fälle, wo man zu jedem Versuche eine Filtration vornehmen muss, wenn nämlich ein in der Flüssigkeit befindlicher Niederschlag selbst von dem Indicator verändert wird.

Man wolle Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd bestimmen.

Das Ende der Operation ist eingetreten, wenn alle Phosphorsäure gefällt und etwas Eisenoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das Eisenoxyd kann durch gewöhnliches Blutlaugensalz angezeigt werden, allein man kann dieses nicht in die Flüssigkeit selbst bringen, weil auch das phosphorsaure Eisenoxyd davon blau gefärbt wird. Man wendet die Betupfung mit Filtration an.

Die Tüpfelanalysen sind mühsamer und unsicherer, als jene mit Beobachtung in der Flüssigkeit selbst. Man verliert immer einen Theil der Substanz, den man nicht in Rechnung bringen kann; man ist leicht dem Falle ausgesetzt, dass man den richtigen Punkt übersprungen hat. Wenn ein kleiner Theil der Flüssigkeit schon die Erscheinung zeigt, so ist in der ganzen Flüssigkeit schon eine grössere Menge des messenden Körpers vorhanden, und dieser Ueberschuss beträgt absolut um so mehr, je mehr man Flüssigkeit hat. Bei der Betupfungsanalyse thut Uebung und Aufmerksamkeit sehr viel, durch welche man die Mängel der Methode ausgleichen muss, während eine gute Methode, wie die Bestimmungen durch Jod mittelst Stärke, oder von Chlor durch Silber mittelst chromsauren Kalis als Indicator, selbst in den Händen eines Neulings richtige Zahlen geben.

In Bezug auf die Natur der Maassflüssigkeiten unterscheidet man die Flüssigkeiten im System und die empirischen Flüssigkeiten. Die nach dem System dargestellten Maassflüssigkeiten enthalten 1 Atom oder $^1/_{10}$ Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Litre Raum. Jedes Cubikcentimeter enthält $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ Atom Substanz und zeigt ebenfalls $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ Atom, in Grammen ausgedrückt, von der zu bestimmenden Substanz an. Die systematischen Flüssigkeiten werden aus reinen Substanzen dem Gewichte nach bereitet und bedürfen keiner Prüfung, wenn die Substanz rein war. Im Allgemeinen kann man leichter bestimmen, ob eine Substanz rein ist, als ob sie eine äquivalente Menge einer anderen sättigt. Prüft man eine frisch bereitete Normal- oder Zehentnormalflüssigkeit, so stellt man die Reinheit der Substanz in Zweifel, die doch eigentlich ausser allem Zweifel stehen sollte. Prüft man die Stärke einer frisch bereiteten Maassflüssigkeit mit gewogenen Mengen einer anderen Substanz, und erhält man Resultate, die im System nicht möglich sind, so war eine Substanz unrein. Welche es war, kann man nicht durch die Maassanalyse bestimmen, sondern muss anderweitig durch chemische Versuche festgestellt werden. Hat eine systematische Flüssigkeit längere Zeit gestanden, so dass sie durch Verdunstung, Oxydation oder Entmischung verändert sein kann, so prüft man sie gegen gewogene chemisch reine Stoffe. Man verzichtet dann auf den Vortheil der ersten Darstellung aus reinen Stoffen und bestimmt in der weiter unten beschriebenen Weise den Factor, mit dem ihre Mengen multiplicirt werden müssen, um normal oder zehentnormal zu geben.

Empirische Flüssigkeiten nennt man solche, welche im Liter 10 Gramm, also im Cubikcentimeter 10 Milligramm Substanz enthalten,

oder von denen 1 Cubikcentimeter 10 Milligramm eines anderen Stoffes anzeigt. Man bedient sich dieser Flüssigkeiten in technischen Etablissements, Fabriken, Hütten, wo nur einerlei Stoffe oder nur wenige bestimmt werden. Man umgeht dadurch die Anwendung der Tafeln, hat die Substanzen nicht nach dem Atomgewicht, sondern in ganzen Grammen abzuwägen, und kann dennoch Procente des zu bestimmenden Körpers ablesen. Hat man eine Säure, von welcher 100 Cubikcentimeter genau 1 Gramm reines kohlensaures Natron sättigen, und wägt man nun 1 Gramm einer Soda von unbekanntem Gehalte ab, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure die Procente an reinem kohlensauren Natron. Man kann diese Flüssigkeit aber nicht für kohlensaures Kali gebrauchen, oder muss die abzuwägende Menge desselben berechnen, wodurch man unbemerkt wieder in das System einrückt. Das System erlaubt eine Säure für alle Basen und ein Alkali für alle Säuren zu haben. Von empirischer Flüssigkeit gehört zu jedem Alkali und zu jeder Säure eine besondere Flüssigkeit. Die empirische Flüssigkeit ist also anwendbar, wo man nur mit einer Substanz zu arbeiten hat. In der Sodafabrik kommt kein Kali vor und deshalb kann man sich der empirischen Lösung bedienen.

Ganz unbestimmte Flüssigkeiten sind solche, von deren Zusammensetzung dem Gewichte nach man nichts weiss, oder die weder im System, noch empirisch richtig sind. Man bestimmt ihren Werth mit abgewogenen Mengen einer reinen Titresubstanz und berechnet den Factor, wornach sie normal oder zehentnormal werden. Hat man nur immer einen und denselben Körper zu bestimmen, so berechnet man den Werth eines CC. auf diesen Körper, und bemerkt ihn an der Flasche. Man nennt dies den Titre nehmen. Aendert man den Werth der Flüssigkeit durch Verdünnen oder Zusatz von Substanz, bis er einer bestimmten Bedingung entspricht, so nennt man dies den Titre stellen.

Analysen ohne Büretten.

§. 9. Man kann alle Analysen ohne Büretten, Literflaschen und Pipetten machen, wenn man die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit abwägt statt abliest.

Die ganze Operation und Erscheinung bleibt dieselbe, nur wägt man die Maassflüssigkeit ab. Man bedarf dazu eines Gefässes, aus dem man die Maassflüssigkeit im Strahl und tropfenweise ausgiessen kann, ohne etwas zu verlieren.

Man bedient sich dazu am besten eines dünnwandigen Glases von etwa 300 CC. Inhalt, welches mit einem Korke versehen ist, durch welchen die Ausflussröhre und die Röhre mit der Blasekugel geht (Fig. 64). Drückt man auf die Kautschukkugel, so fliesst Flüssigkeit aus, und zwar

so genau nach dem Willen des Arbeitenden, dass man Theile eines Tropfens abstreichen kann. Titrenehmung und Analyse geschehen nach derselben Art. Man bestimmt das Gewicht der Flasche mit Inhalt auf einer etwas grösseren empfindlichen Wage, ruft dann die Enderscheinung hervor und wägt wieder. Die Differenz beider Zahlen ist die verbrauchte Menge, und zwar sehr genau. Man ist dabei unabhängig von der Veränderung, welche die Flüssigkeit durch Erwärmung oder Abkühlung, aber nicht durch Verdunstung, Oxydation und Zersetzung erleidet. Bei Anwendung der Methode wird man sich bald überzeugen, dass man einen wesentlichen Vortheil der Maassanalyse, nämlich den Gewinn an Zeit, ganz aus der Hand giebt. So viel Zeit eine Wägung mehr als eine Ablesung an der Bürette in Anspruch nimmt, so viel verliert man bei jeder Operation, und dies addirt sich, wenn man viel arbeitet.

Fig. 64.

Flaschenbürette.

Es soll hier nur die Möglichkeit in einem besonderen Falle beschrieben, aber nicht empfohlen werden.

Analysen ohne Gewichte.

§. 10. Eine Bestimmung dem Gewichte nach, ohne Anwendung von Gewichten, erscheint sonderbar und ist dennoch ganz einfach, ja eben so genau als mit Anwendung der genauesten Gewichte. Man bedarf nur einer guten Wage und reiner Titresubstanzen.

Man lege auf die beiden Schalen einer gleicharmigen Wage auf die linke Seite eine beliebige Menge einer reinen Titresubstanz und auf die rechte Seite die gleiche Menge der zu prüfenden Substanz. Dann rufe man die Enderscheinungen mit einer beliebig starken Maassflüssigkeit hervor. Die CC. für die zu untersuchende Substanz, dividirt durch die CC. der reinen Substanz, stellen den Gehalt der zu untersuchenden Substanz an der reinen in Gestalt eines Bruches dar, den man leicht in Procente verwandeln kann.

Gesetzt, man habe gleichviel von chemisch reinem kohlensauren Natron und von einer käuflichen Soda abgewogen; die chemisch reine Substanz habe 48 CC. einer beliebigen Säure, die Soda 36 CC. derselben Säure aus derselben Bürette verbraucht, so ist der Gehalt der Soda an reinem kohlensauren Natron $\frac{36}{48} = 75$ Procent.

Folgender Versuch wurde ausgeführt. Ein kleiner Ring von Eisendraht wurde auf die Wage gelegt und sein Gewicht auf der anderen

Seite mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak ausgeglichen. Der Eisendraht wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali oxydirt, bis die Betupfung mit Kaliumeisencyanid keine Bläuung mehr erzeugte.

Es wurden 59,4 CC. Chromlösung verbraucht. Zu dem gleichen Gewichte Eisendoppelsalz wurden 8,5 CC. Chromlösung verbraucht. Der Eisengehalt des Eisendoppelsalzes wäre demnach $\frac{8,5}{59,4}$ oder 14,309 Procent; nach der Formel 14,286. Der Zusammenhang ist einleuchtend.

Die Menge der Maassflüssigkeit für die reine Substanz stellt 100 Procent vor; eine gleiche Menge unreiner Substanz muss so viel weniger Maassflüssigkeit gebrauchen, als sie weniger von der reinen Substanz enthält. Man ist von der Stärke der Maassflüssigkeit ganz unabhängig und vermeidet auch die Fehler der Eintheilung eines Gewichtssatzes. Es kommt nur darauf an, zwei ganz gleiche Mengen abzuwägen, was durch doppelte Wägung auf derselben Schale geschehen kann. In diesem Falle braucht die Wage nicht einmal gleicharmig, sondern nur empfindlich zu sein.

Wenn man so verfährt, wie eben beschrieben wurde, so setzt jeder Versuch eine besondere Titrenahme voraus. Allein auch dies lässt sich vermeiden, wenn man die linke Seite der Wage mit einem beliebigen bleibenden Stücke, z. B. einem Silbergroschen oder $^1/_2$ Frank, belastet, und nun auf der rechten Schale einmal die reine Titresubstanz, das andere Mal die zu prüfende Substanz ins Gleichgewicht bringt. Die für das Gewicht der reinen Substanz gefundene Zahl CC. gilt für die ganze Menge der ihrer Stärke nach ganz unbekannten Maassflüssigkeit und für die Substanz, die als Titre gedient hat. Man hat also auf der Flasche nur zu bemerken, was für eine Flüssigkeit darin ist, dann die Natur der Titresubstanz und die Anzahl der CC., die dem constanten Gewichte entsprechen. Diese Zahl ist immer der Divisor zu den CC. für ein gleiches Gewicht einer unreinen Substanz, worin man die Procente der reinen Titresubstanz sucht.

Die Anwendung dieser Methode setzt bis hierher den Besitz reiner Titresubstanzen voraus, die sich abwägen lassen. Kann man solche nicht darstellen, so kann man sich anderer reiner Stoffe bedienen, die zu den zu bestimmenden in einem bekannten Verhältniss stehen.

Wenn man reines wasserleeres Manganhyperoxyd besässe, so würde es die Titresubstanz zu den Braunsteinanalysen sein, und man könnte aus der Abmessung gleicher Mengen MnO_2 und Braunsteinpulvers den Gehalt des letzteren an ersterem finden. Es lässt sich aber MnO_2 im reinen Zustande und wasserfrei nicht darstellen. An dessen Stelle nehme man z. B. saures chromsaures Kali, weil sich dieser Körper durch eine gemeinschaftliche Substanz, Eisenoxydulsalze, zersetzen lässt, oder weil beide mit Salzsäure erhitzt Chlor entwickeln, welches durch Aufnahme in Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Es

ist gleichgültig, welche Methode man anwende, nur für beide Stoffe dieselbe Methode. Die für das chromsaure Kali erhaltenen CC. bedürfen aber noch einer Correction, ehe man sie anwenden kann. Dazu leitet uns folgende Betrachtung. 1 At. doppeltchromsaures Kali (147,59) giebt bei der Zersetzung 3 At. = 24 Sauerstoff ab; dagegen 1 At. MnO_2 (43,57) giebt nur 1 At. Sauerstoff = 8 ab. Wir müssen aber wissen, wie viel Sauerstoff ein dem chromsauren Kali gleich grosses Gewicht Manganhyperoxyd abgeben würde, weil wir das doppelt-chromsaure Kali statt des nicht zu habenden reinen MnO_2 abgewogen haben. Die Proportion 43,57 : 8 = 147,59 : 27,099 zeigt, dass 147,59 Manganhyperoxyd 27,099 Sauerstoff abgeben würden, während ein gleiches Gewicht doppelt chromsaures Kali nur 24 abgiebt. Die zur Reduction verwendeten CC. von Eisenoxydullösung oder unterschwefligsaurem Natron müssen in demselben Verhältniss stehen, wie die abzuwägenden Mengen Sauerstoff. Ein gleiches Gewicht reines MnO_2 würde 27,099 CC. erfordern, während das doppelt chromsaure Kali nur 24 CC.; es ist also:

$$24 \,.\, x = 27{,}099$$

$$x = \frac{27{,}099}{24} = 1{,}129.$$

Man hat demnach die für das doppelt chromsaure Kali gefundenen CC. mit 1,129 zu multipliciren und erhält dann dieselbe Zahl, als wenn man ein gleiches Gewicht reines MnO_2 abgewogen und in gleicher Art gemessen hätte. Hätte man Jod gegen Braunstein abgewogen, so würde man die CC. des unterschwefligsauren Natrons für das Jod mit $\frac{127}{43{,}57} = 2{,}915$ zu multipliciren haben.

Wenn man kohlensaures Natron mit kohlensaurem Kalk mässe, so hätte man mit $\frac{50}{53}$ d. h. $\frac{\text{1. At. kohlens. Kalk}}{\text{1. At. kohlens. Natron}}$ zu multipliciren.

Man wolle das gebundene Chlor in einer neutralen Verbindung bestimmen, so wäge man gleiche Mengen reines Kochsalz und der zu untersuchenden Substanz ab, und titrire beide mit chromsaurem Kali als Indicator und salpetersaurem Silberoxyd. Man erhält alsdann den Procentgehalt der Substanz an Kochsalz, woraus man das Chlor berechnet. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Chlor in der Substanz als Chlornatrium oder als sonstige Chlorverbindung enthalten war.

So hätten wir uns so weit des Irdischen entäussert, dass wir zu Anstellung einer jeden maassanalytischen Bestimmung nur

1. einer Wage,
2. reiner Titresubstanzen,
3. einer in gleiche Volumina (gleichgültig ob CC. oder nicht) getheilten Bürette und
4. eines Silbergroschens

bedürfen.

Ich hatte im Jahre 1860 in den Annalen der Chem. u. Pharm. 116, 128 diese Aufgabe öffentlich gestellt und eine schöne Bürette als Preis ausgesetzt. Die Aufgabe war: Analytische Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung von Gewichten, mit Maassflüssigkeiten von unbekanntem Titre, der auch nicht untersucht und festgestellt werden darf, auszuführen." Es gingen eine grosse Anzahl Versuche ein, welche die Lösung nicht richtig trafen. Die erste Lösung kam von Hrn. Ph. Pauli, einem deutschen Chemiker auf den Union Alkali works, St. Helens, Lancashire in England, und nachher gingen noch zwei richtige Lösungen ein. Es hatten alle und ich selbst übersehen, dass dis Lösung bereits in der ersten Auflage des Titrirbuches I, S. 212 gegeben war, und ich würde, wenn ich dessen bewusst gewesen wäre, die Aufgabe nicht gestellt haben. Der Bericht über die Lösungen befindet sich in den Annalen der Chem. u. Pharm. 117, 386.

Analysen ohne Hülfe von Wage und Gewichten können nur in äusserst seltenen Fällen ausgeführt werden. Man muss erst wissen, dass eine Substanz nur zwei Bestandtheile habe, und dann müssen sich diese Bestandtheile analytisch trennen und mit derselben Titreflüssigkeit bestimmen lassen; z. B. man wisse, dass Messing nur Kupfer und Zink enthalte. Man löst in Salpetersalzsäure auf und scheidet das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus. Das Schwefelkupfer löse man wieder in Salpetersäure und übersättige mit Ammoniak. Die ammoniakalische Kupferlösung kann man mit Schwefelnatrium fällen und die verbrauchten CC. notiren. Das Zink ist im Filtrat. Man kocht den Schwefelwasserstoff weg, fällt und löst mit Ammoniak und bestimmt ebenfalls mit Schwefelnatrium. Die beiderseitig verwendeten CC. Schwefelnatrium mit dem Atomgewicht des betreffenden Metalls multiplicirt, geben Zahlen, die das relative Verhältniss beider Metalle bezeichnen, also auf Procente berechnet werden können. Diese letzte Auflösung war von dem verstorbenen Grafen Franz von Schaffgotsch eingesandt. Man sieht leicht ein, dass sie eigentlich nur ein Kunststück ist ohne allen Werth, während die vorherige Methode der Analyse ohne Gewichte sehr sichere und genaue Resultate geben muss und ungemein einfach ist.

Zweiter Abschnitt.

Alkalimetrie.

Allgemeines.

Die Alkalimetrie umfasst alle Aufgaben, welche sich auf die Operation des Sättigens von Alkalien und Säuren gründen. Es wird also die Acidimetrie ebenfalls dahin gerechnet, da man durch Uebersättigen mit einer bestimmten Menge Alkali jede acidimetrische Aufgabe in eine alkalimetrische verwandeln kann. §. 11.

Die alkalimetrische Probe wird meistens nach der sichtbaren Farbenveränderung beurtheilt, welche gewisse organische Farbstoffe durch Alkalien oder Säuren erleiden. Als solche sind allgemein angewendet: Lackmus, Cochenille, Curcuma und Campechenholz. Lackmus scheint in den meisten Fällen den Vorzug zu verdienen. Es giebt zwei verschiedene Arten von Grundlagen der Alkalimetrie, nämlich 1. chemisch reines, wasserleeres kohlensaures Natron und 2. krystallisirte Kleesäure mit 3 At. Wasser. Die erste Grundlage wurde von Gay-Lussac angenommen, die zweite von dem Verfasser in der ersten Auflage dieses Lehrbuches. Beide Methoden geben dieselben Resultate.

Erste Methode. Nach Gay-Lussac.

Kohlensaures Natron als Grundlage der Alkalimetrie.

Da die Alkalimetrie zuerst zur Prüfung der Stärke der Soda angewendet wurde, so war es natürlich, dass man sich des kohlensauren Natrons als Grundlage bediente. Aber auch abgesehen von diesem Umstande besitzt das kohlensaure Natron vor dem kohlensauren Kali gewisse Vorzüge, die seine Wahl besonders rechtfertigen. Das kohlensaure Natron krystallisirt sehr leicht und lässt sich dadurch von allen fremden Stoffen vollkommen rein darstellen; das doppelt kohlensaure Natron ist schwerlöslich, und es lassen sich aus demselben alle fremden Stoffe §. 12.

durch Wasser ausziehen. Durch ein blosses Glühen geht es in einfach kohlensaures Natron über. Das reine kohlensaure Natron zieht mit mässiger Begierde Feuchtigkeit an und lässt sich in gut verschlossenen Gefässen wasserfrei aufbewahren. Dagegen krystallisirt das kohlensaure Kali fast gar nicht; sein Bicarbonat ist zu löslich, um fremde Salze mit Wasser ausziehen zu können, im wasserleeren Zustande zieht ersteres bis zum Zerfliessen Wasser mit grosser Begierde an. Die Normalflüssigkeit von kohlensaurem Natron wird durch Lösen von 1 Atom frisch erhitzten kohlensauren Natrons in der Literflasche bei 14° R. bereitet. Nach dieser Normalflüssigkeit wird eine Säure bereitet, welche die erstere zu gleichen Volumen mit einigen Tropfen übersättigt. Ehe wir uns aber dieser Operation bedienen, müssen wir die Vorgänge und Erscheinungen bei Sättigung kohlensaurer Alkalien durch Säuren unter Mitwirkung der Lackmustinctur, und zunächt die Bereitung dieser Tinctur etwas genauer betrachten.

Die Pflanzenpigmente.

§. 13. Man hat verschiedene Pflanzenstoffe, welche durch ihre Farbenveränderung das Vorwalten von Alkali oder Säure anzeigen, immer zur Alkalimetrie angewendet. Der wichtigste und brauchbarste darunter ist der Lackmus. Er stellt bekanntlich kleine blaue, würfelförmige Körper dar, in denen der eigentliche Farbstoff mit einer grossen Menge kohlensauren Kalkes vermischt ist. Man bereitet die Lackmustinctur am besten aus den ganzen Stücken, welche man in ein Glas bringt und mit destillirtem Wasser übergiesst. Den ersten schwachen Auszug gebraucht man lieber nicht, weil er das freie Alkali des Lackmus enthält und dadurch weniger empfindlich ist; oder man fügt dem Lackmuskuchen sogleich eine kleine Menge gepulverten Gypses hinzu, wodurch das kohlensaure Alkali in neutrales schwefelsaures umgewandelt wird. Da es ausserdem von Wichtigkeit ist, bei gewissen Arbeiten eine von Schwefelsäure und Chlor freie Lackmustinctur zu haben, so benutzt man diesen ersten Auszug, um kleine Spuren dieser Körper, die nicht einmal immer vorhanden sind, vollkommen zu entfernen. Man giesst nun wieder destillirtes Wasser auf, lässt über Nacht stehen und giesst die klare Flüssigkeit am anderen Tage ab. So kann man durch wiederholte Auszüge die Lackmuskuchen so erschöpfen, dass der kohlensaure Kalk, nur hellblau gefärbt, zurückbleibt. Die Lackmustinctur wird auf den höchsten Grad von Empfindlichkeit gebracht, wenn man ihr tropfenweise so lange verdünnte Salpetersäure zufügt, bis sie eine violette Färbung angenommen hat. Sie ist nun gleich bereit, mit Alkali die blaue und mit Säure die zwiebelrothe

Färbung zu zeigen. Berthelot und Fleurieu[1]) haben gesucht der Lackmuslösung die höchste Empfindlichkeit zu geben, indem sie den wässerigen Auszug mit reiner verdünnter Schwefelsäure sauer machten, die Kohlensäure durch Kochen vertrieben und durch Barytwasser die Schwefelsäure wieder bis zur alkalischen Reaction hinwegnahmen, endlich durch etwas Kohlensäure, Aufkochen und Filtriren den Baryt hinwegnahmen. Der Nutzen dieses Verfahrens scheint auf einer Täuschung zu beruhen, denn wenn man erst das freie Alkali durch Schwefelsäure gesättigt hat, so wird es doch durch den Aetzbaryt wieder in Freiheit gesetzt, und die Grösse der Empfindlichkeit hängt nicht von einem schützenden Verfahren ab, sondern von der Genauigkeit, womit der Laborant die alkalische Reaction eben wieder hervorruft. Dann kann man aber auch ganz einfach den wässerigen Lackmusauszug in zwei Theile theilen, den einen mit Schwefelsäure sauer machen, und dann vom anderen so lange zusetzen, bis dieselbe alkalische Reaction wieder eingetreten ist.

Einen anderen Theil, der zu den mit Röthung endenden Versuchen gebraucht wird, färbt man durch ferneren Zusatz von Salpetersäure bis zur zwiebelrothen Färbung. Diese Farbe verliert sich jedoch bald wieder, vielleicht durch Ammoniakbildung. Es muss also die rothe Färbung vor dem Versuche wieder hergestellt werden. Die Lackmustinctur stand bei den Chemikern im Rufe einer geringen Haltbarkeit. Das Geheimniss, dieselbe unbestimmt lange und ohne alle Verderbniss zu bewahren, besteht darin, sie in offenen, nur zum Theil gefüllten Flaschen zu bewahren. Den Staub kann man allenfalls durch einen Baumwollenpausch oder Papierkappe abhalten. Die Lackmustinctur in gut verschlossenen und ganz gefüllten, sogar in offenen bis in den engen Hals gefüllten Flaschen entmischt sich bald, verliert ihre blaue Farbe und wird übelriechend. Giesst man diese verdorbene Tinctur auf einen flachen Teller, so nimmt sie nach einiger Zeit ihre blaue Farbe wieder an. Man ersieht also, dass die blaue Farbe durch Reduction verändert, aber nicht zerstört war. Giebt man dem reducirenden Stoffe durch Luftzutritt Gelegenheit, Sauerstoff von Aussen aufzunehmen, so lässt er das blaue Pigment unangefochten. Erwärmung, Filtration und Zusatz von Weingeist sind ganz überflüssig.

Die Lackmusfarbe ist ursprünglich blau und nicht violett, wie Einige annehmen. Sie wird durch schwache Säuren, wie Kohlensäure, Boraxsäure, violett und durch starke Säuren hellzwiebelroth gefärbt. Wird kohlensaures Alkali mit Lackmustinctur versetzt, so bleibt die blaue Farbe derselben unverändert. Fügt man nun verdünnte Säure unter Umschütteln langsam hinzu, so bemerkt man lange Zeit keine Veränderung der Farbe. Erst nachdem 60 bis 64 Procent des kohlensauren Alkalis gesättigt sind, giebt sich die violette Farbe zu erkennen. So lange nämlich die von der starken Säure verdrängte Kohlensäure noch einfach koh-

[1]) Annal. chim. phys. (4) 5, 189; Fresenius' Zeitschr. 5, 100.

lensaures Alkali findet, um damit ein Bicarbonat zu bilden, findet keine Farbenveränderung statt. Man ersieht hieraus, dass die doppelt kohlensauren Alkalien vollkommen neutral auf Lackmuspigment reagiren, was man auch durch einen directen Versuch beweisen kann. Ist die Hälfte des Alkalis von der starken Säure gesättigt, so bemerkt man auch jetzt noch keine Farbenveränderung und wie man aus den obigen Zahlen ersieht, muss die in Freiheit gesetzte Kohlensäure eine gewisse Grösse erreicht haben, ehe sie sich durch Färbung zu erkennen giebt. Von nun an bleibt im Verlaufe der Sättigung die violette Färbung des Gemisches; bei einiger Concentration oder Erwärmung entwickelt sich Kohlensäure unter Aufbrausen, wenn die Normalsäure allmälig zugesetzt wird. An der Einfallstelle der Säure entsteht vorübergehend die zwiebelrothe Farbe, weil hier kurze Zeit die freie starke Säure vorwaltet. Durch Umschütteln verschwindet diese Farbe jedoch wieder, so lange doppelt kohlensaures Alkali vorhanden ist. Wenn man eine solche Flüssigkeit erwärmt und schüttelt, so reisst sich die Kohlensäure los und es tritt nun die rein blaue Farbe wieder auf. Man ersieht hieraus, dass, so lange sich die Flüssigkeit blau kochen lässt, noch nicht alles Alkali von der stärkeren Säure gesättigt ist. Bei fernerem tropfenweisen Zusatze von Säure werden die hellrothen Einfallstellen immer grösser, und wenn nun endlich die starke Säure in einem geringen Ueberschusse vorhanden ist, so nimmt die Flüssigkeit eine helle zwiebelrothe Farbe an, wird durch Kochen nicht mehr blau und beim ferneren Einfallen von Säure kann man die Einfallstelle nicht mehr unterscheiden. Diese letztere Erscheinung, dass man die Einfallstelle der Säure nicht mehr unterscheiden kann, ist das eigentliche Kennzeichen, wonach man das Ende der Operation beurtheilt.

Es kommt nun darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen man dies am leichtesten und sichersten unterscheiden kann.

1. Da die Lackmustinctur um so dunkler gefärbt ist, je blauer sie ist, also je weniger Kohlensäure vorhanden ist, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeit zu erwärmen, wenn sie kein flüchtiges Alkali enthält. Es wird durch anhaltendes Kochen und Umschütteln alle Kohlensäure vertrieben, und der Uebergang aus Blau oder schwachem Violett in die helle zwiebelrothe Farbe ist am sichtbarsten.

2. Man legt unter das Becherglas, welches einen ganz reinen Boden haben muss, ein weisses Papier oder einen Porzellanteller, wozu auch der Porzellanfuss der Etagere dient, und hält das Glas einige Zolle darüber. Setzt man das Glas unmittelbar auf die weisse Unterlage, so erscheint diese dunkler, weil sie von der Flüssigkeit beschattet wird. Oder man macht den Versuch in einer Porzellanschale, worin sich die Erscheinung sehr deutlich wahrnehmen lässt.

3. Da die Normalsäure im ungefärbten Zustande sich schon von der rothen Flüssigkeit etwas unterscheidet, so färbt man erstere beim Bereiten sogleich mit Lackmustinctur. Dasselbe thut man auch bei der

normal kohlensauren Natronlösung. Diese beiden Flüssigkeiten unterscheiden sich dann schon bei dem blossen Anblick durch die blaue und rothe Farbe, und es hat dies den Nebenvortheil, dass man beim Eingiessen in die Bürette sich nicht leicht irrt, indem es zu augenfällig ist, wenn man eine rothe Flüssigkeit in die blaue und umgekehrt giessen würde, was sonst leicht geschehen könnte. Durch diese unbedeutende Verbesserung wird das Unterscheiden der Einfallstelle ungemein erleichtert und die alkalimetrische Operation erhält die grösste auf diesem Wege überhaupt erreichbare Schärfe.

Da die Gay-Lussac'sche Probe mit einem kleinen Ueberschusse der Mineralsäure endigt, so müsste man demselben entweder Rechnung tragen oder ihn auf eine andere Weise beseitigen. Das letztere geschieht ganz leicht, wenn man die Lackmustinctur im Ganzen vorsichtig so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis sie verdünnt diejenige zwiebelrothe Färbung zeigt, die eine verdünnte Lackmustinctur mit einer sehr kleinen Menge freier Säure zeigt. Zu diesem Zwecke tröpfelt man zu der blauen Lackmustinctur aus einer Bürette verdünnte Schwefelsäure und giesst von Zeit zu Zeit etwas davon in eine Porzellanschale, um bei dem Abfliessen die Farbe einer dünnen Schicht erkennen zu können. Dieser gerötheten Lackmustinctur bedient man sich immer, wenn der Versuch mit Röthung der Lackmustinctur endigt, und der violetten Tinctur, wenn der Versuch mit Bläuung endigt.

Einen sehr schätzbaren Zuwachs haben die alkalianzeigenden Mittel in der von Luckow[1]) empfohlenen Cochenilletinctur erhalten. Man stellt sie nach Luckow aus etwa 3 Grm. gepulverter Cochenille mit $^1/_4$ Liter eines Gemenges von 3 bis 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist her. Auch lassen sich die Cochenillen ohne alle Verkleinerung durch längeres Maceriren mit verdünntem Weingeist ausziehen. Die Menge des Farbestoffs ist ungeheuer gross. Der frische Auszug mit destillirtem Wasser reagirt entschieden sauer auf Lackmuspapier und es hat deshalb auch den Namen Carminsäure erhalten. Die Farbe des mit reinem Wasser gemachten Auszuges ist gelbroth, und geht durch Alkalien und Erden in Violett über, und umgekehrt findet der Farbenwechsel beim Titriren mit Säuren aus Violett in Gelbroth statt. Da die Flüssigkeit beim Eintreten des Farbenwechsels aus Violett in Gelb entschieden sauer reagirt, so ist es richtig, dass sie auch schon vor dem Zusatz des zu messenden Alkalis dieselbe Reaction habe; es ist alsdann die zugesetzte Säure das genaue Maass des gesättigten Alkalis, weil die Reaction vor und nach dem Versuch dieselbe ist. Titrirt man dagegen Säuren mit Normalalkali oder Ammoniak, so giebt man der Cochenilltinctur durch Eintauchen eines mit Ammoniak befeuchteten und abgeschleuderten Glasstabes dieselbe violette Farbe, welche nach Beendigung des Messung wieder eintreten muss.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 84, 424; Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 386.

Die Cochenilltinctur hat vor Lackmus einige Vorzüge, dass sie nämlich kohlensaure Erden ganz deutlich anzeigt und zu messen erlaubt, was bei Lackmus unmöglich ist. Dies verdankt sie ihrer Eigenschaft als Säure, womit sie den ganzen Kalk bindet, ungeachtet der Gegenwart von Kohlensäure. In der Siedhitze treibt die Carminsäure Kohlensäure aus. Wenn man verdünnte Cochenilltinctur mit einem Tropfen Säure gelbroth macht und dann mit gestossenem Marmor schüttelt, so tritt nach einiger Zeit wieder die violette Farbe ein, und man hat so den schlagendsten Beweis von der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in blossem Wasser. Ebenso wird kohlensaure Bittererde, kohlensaurer Baryt und Strontian, rothes Quecksilberoxyd durch die violette Farbe anzeigt, und damit die Löslichkeit dieser Körper in Wasser erwiesen.

Das Messen kohlensaurer Alkalien mit Normalsäure geschieht passend warm, wenn auch nicht nothwendig. Es findet dabei das mehrmalige Wiedereintreten der violetten Farbe, nachdem schon Gelbroth sichtbar war, ebenso statt, wie der blauen beim Lackmuspigment. Dies geschieht in der Wärme rascher als in der Kälte. Die Gegenwart von Kohlensäure stört nicht so sehr, wie bei Lackmustinctur. Die Erscheinung bei reinen Alkalien und Erden ist sehr scharf und brillant. Einige Tropfen reines Kali oder Natron mit Cochenilletinctur violett gefärbt, werden durch eingeleitete Kohlensäure allerdings etwas entfärbt, aber nicht so stark, als wenn eine Spur Mineralsäure vorwaltet. Man kann die Operation der Alkalimetrie entweder in weissen Porzellanschalen vornehmen, und das Unsichtbarwerden der Einfallstelle als Ende annehmen, oder man arbeitet in Gläsern mit sehr verdünnten Flüssigkeiten und nimmt die gelbrothe Färbung ohne Stich ins Violette als Zeichen der Beendigung.

Die Cochenilltinctur lässt sich nicht bei schwachen Säuren anwenden. Essigsaures Kali und Natron ruft die violette Farbe hervor, wie kohlensaures Alkali, und bei Zusatz von Säure findet kein deutlicher Farbenwechsel statt.

Phosphorsaures Natron bringt die violette Farbe hervor, und diese kann mit $^1/_{10}$ Salpetersäure weggenommen werden. Dabei wird soviel $^1/_{10}$ NO_5 verbraucht, als wenn 1 At. Natron frei wäre. 1,474 Grm. phosphorsaures Natron erforderten 41 CC. $^1/_{10}$ NO_5. Der Werth eines CC. $^1/_{10}$ NO_5 ist also $\frac{1,474}{41} = 0,0359$. Im System wäre er 0,0358. Ebenso erforderten 1,140 Grm. phosphorsaures Natron 31,8 CC. $^1/_{10}$ NO_5, und dies giebt für 1 CC. genau $\frac{1,140}{31,8} = 0,0358$. Das pyrophosphorsaure Natron erforderte eben so viel Säure als das ungeglühte Salz. Ein ähnliches Verhalten zeigte phosphorsaures Kali vor und nach dem Glühen.

Fernambuc und Rhabarber bieten als alkalimetrische Pigmente keinerlei Vorzüge und können hier übergangen werden. Wilden-

stein[1]) empfiehlt lebhaft das Hämatoxylinpapier und die Hämatoxylinlösung. Statt des theuren Hämatoxylins wendet er eine weingeistige Lösung oder eine unmittelbar vor dem Gebrauche bereitete Abkochung von reinem Blauholz an. Es kann dazu nicht das im Handel vorkommende gemahlene *Lignum campechianum* verwendet werden, weil dasselbe beim Vermahlen mit kalkhaltigem Brunnenwasser befeuchtet wurde, wodurch es die im Handel gewünschte rothe Farbe angenommen hat. Man muss also ein massives Stück Blauholz ohne Risse und Spalten anwenden, und aus demselben, nachdem die äussere Schicht abgehobelt ist, sich reine Spähne von gelber, dem Mahagoni ähnlicher Farbe verschaffen. Der Farbstoff des Blauholzes ist sehr der Veränderung an Luft und Licht ausgesetzt, und es empfiehlt sich deshalb ein weingeistiger Auszug. Kocht man die Spähne mit Wasser, so erhält man selbst mit destillirtem Wasser eine violett gefärbte Flüssigkeit, welche durch Eintauchen eines mit verdünnter Säure benetzten Glasstabes sogleich ins Gelbe umschlägt. In alkalischer Lösung ist der Farbstoff so oxydirbar wie Gerb- und Gallussäure und das ist sein grösster Fehler. Färbt man ihn in starker Verdünnung mit Alkali blau oder blauschwarz, so verschwindet diese Farbe nach kurzer Zeit durch Oxydation und geht in eine schmutzige Missfarbe über. Die Empfindlichkeit dieses Farbstoffs gegen Ammoniak ist sehr gross und es gelingt kaum in einem Laboratorium ein schönes Hämatoxylinpapier darzustellen, weil es während des Trocknens schon eine bläuliche Farbe annimmt. Das Papier muss vorher mit Salzsäure und destillirtem Wasser von seinem kleinen Gehalte an kohlensaurem Kalk, aus der Fabrikation her, befreit werden. Gewöhnliches Filtrirpapier färbt sich blau, wenn man die wässerige Abkochung hindurch filtrirt.

Ueber fernere Anwendung dieser Tinctur, um kleine Mengen Metall zu erkennen und zu unterscheiden, sehe man die oben citirte Stelle der Zeitschrift für analytische Chemie. Der Farbstoff des Blauholzes ist ein modificirter Gerbstoff, wie auch seine tintenartige Färbung mit Eisenoxydsalzen beweist. Zur Alkalimetrie im eigentlichen Sinne ist er nicht gut zu verwenden, weil er sich während der Erwärmung mit dem kohlensauren Alkali in seiner Natur verändert, und nachher beim Neutralisiren eine ganz andere Farbe giebt, als er vorher gethan hat, wodurch eine gewisse Unsicherheit im Erkennen entsteht. Ueberhaupt sind alle Farbstoffe sehr empfindlich, wenn man nur wenige Tropfen in destillirtes Wasser giebt und dann mit Säuren und Alkalien darauf wirkt. Es kommt aber darauf an, wie sie sich bei Gegenwart grösserer Mengen neutraler Salze verhalten, wodurch ihre Empfindlichkeit wesentlich beeinträchtigt wird.

Cochenilletinctur und Blauholzabkochung werden durch reinen kohlensauren Kalk, Kreide, Marmorpulver sehr rasch ins Violette gefärbt; selbst gewöhnlicher Basalt, welcher kohlensauren Kalk als Bestandtheil

---

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 9.

enthält, färbt beim Erwärmen oder längerem Stehen die Cochenilletinctur violett. Diese Farbstoffe der Cochenille und des Blauholzes sind am haltbarsten in etwas angesäuerter Lösung, während sie in neutraler und alkalischer Lösung, wie alle Gerbsäuren, durch den atmosphärischer Sauerstoff oxydirt werden.

Böttger hat einen weingeistigen Auszug der rothen Blätter von *Coleus Verschaffelti* zu alkalimetrischen Arbeiten empfohlen. Der Farbstoff löst sich nicht in Wasser, kann also nur im weingeistigen Auszug auf Papier übertragen werden. Das passt schon nicht für die Titrirmethode. Vor Cochenille hat er keinen Vorzug.

Das Cyanin wird schon von Kohlensäure entfärbt, und ist deswegen in den meisten, man kann fast sagen in allen Fällen, nicht anwendbar.

Pettenkofer hat das Pigment der Curcumawurzel in einer besonderen Weise zur Bestimmung von Kohlensäure verwendet. Es ist harziger Natur und kann nur durch Weingeist vollkommen ausgezogen werden. Beim Vermischen mit Wasser entsteht eine Trübung. Die Empfindlichkeit ist nicht so gross als bei Cochenille und Blauholz, indem der Kalk im Brunnenwasser nicht davon angezeigt wird. Alkali färbt braungelb, Säure lichtgelb. Diese beiden Farben unterscheiden sich nicht so scharf als gelb und blau oder roth und blau; und aus diesem Grunde wird die Curcuma seltener zur Alkalimetrie verwendet. Einige Sodafabriken bedienen sich dennoch des Curcumaauszuges.

Pettenkofer wendet das Curcumapapier an, um das Verschwinden der alkalischen Reaction zu erkennen. Reines und etwas verdünntes Barytwasser wird mit der Pipette abgemessen und aus einer Bürette mit $^1/_{10}$ Kleesäure oder $^1/_{10}$ Salpetersäure (welche ich vorziehe) allmälig gesättigt. Von Zeit zu Zeit macht man mit einem Glasstab einen Tupf auf das Curcumapapier, wobei sich besonders der äussere Rand des Tropfens stark braun färbt. Es findet hier eine Art Filtration statt, wozu gerade die harzige Beschaffenheit des Farbstoffes günstig wirkt, da derselbe ungelöst bleibt, also seine Stelle nicht verändern kann. Es muss die ganze alkalische Flüssigkeit durch diesen Rand nach aussen dringen. Jenseits dieses Randes entsteht ein nasser Kranz ohne Färbung. Durch diesen Umstand wird die Farbenveränderung auf einen sehr schmalen Raum beschränkt, und erscheint dadurch um so deutlicher. Gegen Ende der Sättigung bleibt der mittlere Theil des Tropfens ganz ungefärbt und nur der Rand zeigt eine schmale braune Linie. Diese Reaction gehört zu den empfindlichsten, welche bekannt sind und hat das Eigenthümliche, dass sie mit keinem Ueberschuss der titrirten Flüssigkeit endigt, wie alle anderen alkalimetrischen Proben. Das Nähere wird im praktischen Theil berührt werden.

Um das Curcumapapier herzustellen, benutzt man ein vollkommen weisses Filtrirpapier von lockerer Consistenz und nicht zu dünn. Man giesst die weingeistige Tinctur in einen flachen Teller und zieht schmale Streifen des Papiers durch die Flüssigkeit hindurch, lässt etwas abtröpfeln

und das getränkte Papier in einem dunkeln Raume trocknen. Man zerschneidet es in kleine Stücke, die in einer Blechdose mit Charnierdeckel oder Schachtel gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

Das Curcumapapier ist nicht bei kohlensaurem Natron oder Kali zu gebrauchen, sondern nur bei ätzendem Alkali oder Erden. Wenn man 10 CC. normalkohlensaures Natron mit Normalsalpetersäure auf Curcumapapier prüft, so hört die Färbung schon bei 6,6 bis 7 CC. der Säure auf, während 10 CC. hatten sollen verbraucht werden. Setzt man Lackmustinctur zu, so tritt die Farbenveränderung erst bei Zusatz von 10 CC. Normalsalpetersäure ein. Lackmuspapier und Tinctur geben dieselbe Zahl, dagegen Curcumatinctur und Papier nicht.

Bereitung der normalen kohlensauren Natronlösung.

§. 14. Diese Lösung soll 53 Grm. chemisch reines wasserleeres kohlensaures Natron in einem Liter enthalten. Diese Bedingung ist nicht ganz leicht zu erfüllen. Zunächst muss man sich ein chemisch reines krystallisirtes kohlensaures Natron verschaffen. Man kann sich ein solches durch öfteres Umkrystallisiren des reinsten im Handel vorkommenden hohlensauren Natrons bereiten. Dies lässt man erst an der Luft verwittern, wodurch es zu einem feinen Mehl zerfällt. Man bringt dieses dann in einen Trockenraum und lässt es so weit austrocknen, als es hier geschehen kann. Das so getrocknete Pulver wird in einer Porzellan- oder Platinschale bei starkem Feuer erhitzt und mit einem Spatel so lange umgerührt, bis eine darauf gelegte kalte und trockne Glasplatte keinen Hauch von Feuchtigkeit mehr annimmt. Die ganze Schale lasse man mit einem Teller bedeckt, womöglich neben Chlorcalcium in einem geschlossenen Raume erkalten. Unterdessen hat man auf der Wage eine leere Porzellanschale und 53 Grm. auf der rechten Seite mit Tara auf der linken ins Gleichgewicht gebracht. Man nimmt nun die 53 Grm. weg und ersetzt das Gewicht rasch mit dem trocknen kohlensauren Natron.

Es muss nun dieses Salz ohne Verlust in die Literflasche gebracht werden, was bei dem unvermeidlichen Stauben nicht ganz leicht ist. Man wird deshalb besser thun, dasselbe in einem geräumigen Becherglase erst zu lösen und dann in die Literflasche mit Nachspülen einzugiessen. Man setzt etwa 150 bis 200 CC. Lackmustinctur hinzu und füllt bei 14° R. bis an die Marke. Die Flüssigkeit wird durch Schütteln innig gemischt.

Bei dieser Arbeit liegt eine kleine Unsicherheit darin, dass das kohlensaure Natron, in einer Porzellanschale erhitzt, wohl noch kleine Mengen Feuchtigkeit enthalten, und dann, dass es beim Wägen in der offenen Schale noch eine kleine Menge anziehen kann. In jedem Falle ist die Arbeit mühsam und giebt leicht zu Unrichtigkeit Veranlassung.

Die Anwendung des krystallisirten kohlensauren Natrons mit 10 At.

Wasser ist nicht anzurathen, da dasselbe immer Mutterlauge eingeschlossen hält, selbst wenn es chemisch rein ist. Man ist dadurch über die Menge des darin enthaltenen wasserleeren Salzes ungewiss. Auch lässt sich der Wassergehalt nicht leicht ohne Verlust bestimmen, weil das Salz in seinem Krystallwasser geschmolzen spritzt und Tröpfchen über den Rand der Schale wirft. Man versuche nicht, dasselbe in einem Platintiegel einzutrocknen und zu glühen, weil es sich beim Trockenwerden stark ausdehnt und den Boden des Platintiegels zersprengt, eine Erfahrung, die ich zu grossem Nachtheil an einem ganzen Tiegel gemacht habe.

Für den technischen Betrieb ist es zweckmässig, eine grosse vorräthige Menge reinen Salzes in verwittertem Zustande zu besitzen, aus welcher man sich in jedem Augenblick die normale Titrirflüssigkeit herstellen kann. Es wird also vorausgesetzt, man habe krystallisirtes, chemisch reines kohlensaures Natron. Man lasse dasselbe stark verwittern und siebe es durch ein eisernes Sieb auf einen reinen Bogen Papier und bringe es in diesem Zustande in eine weithalsige Flasche, in welcher man es durch Schütteln vollständig vermischen kann. In diesem Salze bestimmt man den Wassergehalt durch eine Glühung einer gewogenen Menge in einem Platintiegel. Da es in diesem Zustande nicht mehr in Wasser schmilzt, so ist keine Gefahr für den Platintiegel vorhanden. Gesetzt, das Salz enthielte noch 10 Procent Wasser, so hätte man für wasserleeres Salz $^1/_9$ mehr zu nehmen, also für 53 Grm. wasserleeres Salz $53 + \frac{53}{9} = 53 + 5{,}888 = 58{,}888$. Zieht man davon $^1/_{10}$ für Wasser ab, also

$$\begin{array}{r} 58{,}888 \\ -\ 5{,}888 \\ \hline 53 \end{array}$$

so bleiben 53 Grm. reines Salz, welche man haben wollte; oder allgemein, wenn m Grm. verwittertes Salz n wasserleeres geben, so hat man für 53 Grm. $\frac{53\,m}{n}$ zu nehmen.

Alle Unsicherheiten der Grundlage des Systems folgen in jedem einzelnen Versuch nach. Es war dies einer der Gründe, weshalb in der ersten Auflage dieses Werkes die krystallisirte Kleesäure als Ausgangspunkt der Alkalimetrie gewählt wurde. Es ist keine alkalische Verbindung bekannt, welche mit derselben Schärfe wie die Kleesäure abgewogen werden kann.

Das doppelt kohlensaure Natron kommt im Handel häufig chemisch rein vor. Man kann sich auch dieses Salzes bedienen, um durch Glühen ein reines, einfach kohlensaures Natron herzustellen. 84 Grm. doppelt kohlensaures Natron geben durch Glühen 53 Grm. einfach kohlensaures Natron. Wenn man also in einen gewogenen Platin- oder Silbertiegel $84^1/_2$ Grm. doppelt kohlensaures Natron einwägt und dasselbe durchglüht, dann neben Chlorcalcium erkalten lässt, so hat man nach dem Erkalten mit Hülfe der vorgerichteten Wage nur eine kleine Menge des Salzes herauszunehmen, um die richtige Menge von 53 Grm. übrig zu behalten.

Bereitung der Normalsäure.

Gay-Lussac wandte zur Sodaanalyse die Schwefelsäure an. Dieselbe ist auch zu dieser und vielen anderen Arbeiten vollkommen zweckdienlich. Die normale Salpetersäure, welche zum Messen der alkalischen Erden dient, gehört nicht hierhin, sondern in die folgende Methode, weil die Reaction mit Blau beendigt wird. §. 15.

Auf 1 Liter würden 49 Grm. Schwefelsäurehydrat kommen, und bei dem specif. Gewichte von 1,83 würden 49 Grm. ein Volum von $\frac{49}{1,83}$ oder 26,8 CC. einnehmen. Da jedoch die Schwefelsäure niemals die monohydratische Stärke besitzt, so muss man eine etwas grössere Menge nehmen. Es wird vorausgesetzt, dass man richtige normale kohlensaure Natronlösung besitzt, und dass man die Schwefelsäure derselben gleichwerthig machen wolle, das heisst, ihr diejenige Stärke geben, dass der letzte Tropfen eines gleichen Volums die Farbe der Lackmustinctur aus Violett in Zwiebelroth umwandle.

Man sauge in eine Pipette Schwefelsäure bis an die 0-Marke und lasse etwa 29 oder 30 CC. in einen Mischcylinder fliessen, der schon eine gewisse Menge Wasser enthält. Man färbe die Säure mit 50 bis 100 CC. Lackmustinctur und fülle bis zur 1000-CC.-Marke an. Man schüttele um und lasse auf nahe 14° R. erkalten. Jetzt macht man die erste Probe. Man pipettirt 10 CC. gebläuete normale kohlensaure Natronlösung in ein weites Becherglas; dann sauge man in eine etwa 12 CC. haltende, in 10tel CC. getheilte Pipette die eben bereitete Schwefelsäure bis an die 0-Marke. Indem man nun die Natronlösung in der linken Hand schwenkt, lässt man mit der rechten die geröthete Schwefelsäure einfallen und zwar rasch bis zum Violetten, dann tropfenweise bis zum Umschlag der Farbe. Hat man mehr als 10 CC. gebraucht, so ist die Säure zu schwach und man muss noch etwas Schwefelsäurehydrat zusetzen; hat man weniger als 10 CC. gebraucht, so ist die Säure zu stark und man muss Wasser zusetze . Beide Fälle berechnet man nach dem Resultate der ersten Probe, führt die Correction durch die entsprechenden Zusätze aus und wiederholt die Probe, bis auf 10 CC. Normalnatronlösung genau 10 CC. Schwefelsäure gebraucht werden.

Am deutlichsten erhellt diese Operation aus einem bestimmten Falle.

Es wurden 27,5 CC. englische Schwefelsäure in einen Mischcylinder gebracht, der schon etwa 500 CC. Wasser enthielt, mit Lackmus gefärbt, bis 1000 CC. angefüllt und erkalten gelassen. Die erste Probe ergab:

10 CC. Natronlösung waren gleich 10,7 CC. Schwefelsäure.

Da die verbrauchten CC. in einem umgekehrten Verhältnisse zu der Stärke der Flüssigkeit stehen, so kann man berechnen, wie viel Schwefelsäure

man hätte nehmen müssen, damit gerade 10 CC. verbraucht worden wären. Es ist demnach $10 : 10{,}7 = 27{,}5 : x$.

In dieser Proportion stehen die den 27,5 CC. Schwefelsäure entsprechenden 10,7 CC. an den ungleichen Stellen, was das umgekehrte Verhältniss bedingt. Danach ist $x = \frac{10{,}7 \times 27{,}5}{10} = 29{,}425$ CC. Wir hätten also 29,4 CC. Schwefelsäure nehmen sollen statt der 27,5 CC., welche genommen wurden. Es fehlten also noch 1,9 CC. Schwefelsäure, abgesehen von den in dem Mischcylinder jetzt fehlenden 10 CC. Es wurden nun 1,9 CC. Schwefelsäure zugefügt, umgeschüttelt und eine neue Probe gemacht.

10 CC. normale Natronlösung waren jetzt = 9,9 CC. Schwefelsäure, also etwas zu stark. Zu 9,9 CC. der Säure musste 0,1 CC. Wasser kommen, um 10 CC. auszumachen, also zu den im Mischcylinder noch vorhandenen 980 CC. mussten 9,9 CC. Wasser gesetzt werden. Dies geschah und nun zeigten sich 10 CC. Natronlösung = 10 CC. Schwefelsäure.

In ganz gleicher Art wird Salpetersäure, Salzsäure und jede andere Säure zuerst gestellt. Allein da hier nur kleine Volumen von 10 CC. angewendet wurden, so kann man diese Säure noch nicht für richtig genug halten, weil man beim Verbrauch grösserer Mengen Säure den Fehler multipliciren würde. Es verlangt dehalb diese Säure, sowie auch die Natronlösung, noch eine fernere Prüfung, zu deren Ausführung wir erst die alkalimetrische Operation genauer betrachten müssen.

Die alkalimetrische Operation nach der ersten Methode.

§. 16. Man bringt das zu prüfende Alkali, nachdem es gewogen, in Lösung, wobei nur im Falle eines unlöslichen Rückstandes eine Filtration und Auswaschung vorzunehmen ist. Die Flüssigkeit färbt man mit Lackmustinctur möglichst gleich stark blau und lässt nun aus der Bürette die Normalsäure zufliessen, bis nach dem Eintritte der violetten Farbe das lebhafte Aufbrausen etwas nachgelassen hat. Nun erwärmt man bis nahe zum Kochen, schüttelt um, lässt die Blasen etwas platzen und führt dann die Operation mit Aufmerksamkeit zu Ende. Das Darüberschwimmen der von der Kohlensäure herrührenden Blasen verhindert sehr das richtige Erkennen, weil man den Boden der Schale nicht sehen kann. Ein kleines Stückchen Paraffin oder frische Butter, welches man in die Schale wirft, befördert sehr das Platzen der Blasen und giebt eine reine Oberfläche.

Gay-Lussac färbte zwar seine Flüssigkeiten mit Lackmustinctur,

allein er beendete die Operation selbst mit Lackmuspapier. Die freie Kohlensäure der Flüssigkeit wirkt röthend auf das Lackmuspapier; lässt man aber den Strich trocknen, so wird er wieder blau, wenn Kohlensäure die Ursache der Röthung war, dagegen bleibt der Strich geröthet, wenn die Säure der Maassflüssigkeit vorwaltet. Mit Anwendung dieses Kennzeichens wird die alkalimetrische Operation zeitraubend, indem sie dadurch eine Tüpfeloperation wird, und man auch das Abtrocknen der Striche abwarten muss. Ausserdem ist die Wirkung der sehr dünn aufgestrichenen Flüssigkeit ungleich auf ein stark blaues oder schwach geröthetes Lackmuspapier, weil eine so kleine Menge der Probeflüssigkeit damit in Berührung kommt. In einem besonderen Falle blieb ein rein blaues Lackmuspapier nach dem Trocknen blau, dagegen ein violettes Lackmuspapier wurde deutlich geröthet. Der Punkt der Neutralität nach dem Erkennen der Einfallstelle war schon um mehrere Tropfen Normalsäure überschritten. Es ist in jedem Falle wünschenswerth, eine Tüpfeloperation in eine glatte Zusatzmethode zu verwandeln. Durch den Zusatz der Lackmustinctur zur Säure und dem Alkali ist diese Schärfe erreicht. Gay-Lussac operirte mit ungefärbter Schwefelsäure; er sah also den einfallenden farblosen Tropfen an der Einfallstelle als schwächer gefärbt. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, wandte er das Trocknen des Lackmuspapieres an.

Es ist jedoch auch hier gut, das Urtheil durch den Augenschein zu unterstützen. Um dies bei allen Versuchen durch denselben Körper zu thun, bereite man drei kleine Flaschen, welche in 100 CC. Wasser 2 CC. Lackmustinctur enthalten. Das eine Glas bleibt unverändert blau, das zweite wird durch hineingeleitete Kohlensäure violett und das dritte durch einen Tropfen Normalsäure zwiebelroth gefärbt. Stellt man diese Gläser vor sich auf, so hat man im Verlauf der Operation immer einen Gegenstand des Vergleiches vor sich, nach welchem man beurtheilen kann, in welchem Zeitpunkte der Arbeit man sich befindet. Zuletzt geht die Farbe bei kleinen Mengen durch einen Tropfen Normalsäure, bei grösseren durch zwei oder drei Tropfen aus der violetten Kohlensäure-Färbung in die zwiebelrothe über. Sobald die Probe dem dritten Glase ähnlich wird, beobachtet man die Einfallstelle genau und beendigt danach die Operation.

Richtigstellung der Normalflüssigkeiten und Urprüfung derselben.

§. 17. Wir haben oben gesehen, wie man mit der 10 CC.-Vollpipette und einer gleich grossen, in 10tel CC. getheilten Pipette der Normalsäure eine annähernde Richtigkeit geben kann. Diese Flüssigkeit ist aber wahr-

scheinlich noch mit einem Fehler behaftet, der erst gefunden wird, wenn man grössere Mengen derselben gebraucht. Man könnte diese Flüssigkeit mit der normalen kohlensauren Natronflüssigkeit durch die alkalimetrische Operation vergleichen, wenn man beide aus grösseren in 5tel CC. getheilten Büretten auslaufen liesse und die zusammengehörigen Zahlen notirte. Dies setzt die Richtigkeit der Natronflüssigkeit voraus. Wenn aber diese auch schon längere Zeit bereitet ist und ihre Richtigkeit selbst bezweifelt wird, so mus man zur Wage zurückkehren. Man kann diese Operation die Urprüfung nennen, weil man damit auf die ursprüngliche Substanz zurückgeht. Sie sollte bei genauen Analysen jedesmal vorgenommen werden, wenn die titrirten Flüssigkeiten längere Zeit bereitet waren. Die Urprüfung gestattet, jede fehlerhafte Flüssigkeit ohne irgend einen Zusatz durch eine einfache Berechnung in eine richtig normale zu verwandeln; sie corrigirt den absoluten Fehler der Bürette und den Fehler der Temperatur für den Tag.

Die Urprüfung wird zuerst mit der Säure vorgenommen, und dann mit der richtig gestellten Säure auf das kohlensaure Natron übertragen. Man bedarf dazu absolut chemisch reiner Substanzen. Diese können in jeder beliebigen, aber genau durch die Wage bestimmten Menge angewendet werden.

Am besten lassen wir hier einen bestimmten Fall vortreten.

Es ist eine mit Normalsalpetersäure bezeichnete Säure vorhanden, deren Gehalt mit der grössten Schärfe festgestellt werden soll.

Chemisch reines doppelt kohlensaures Natron wurde in einen Platintiegel gebracht und geglüht. Es bedarf hier eigentlich nur der Wägung nach dem Glühen, allein der Belehrung wegen wurde es auch vor dem Glühen gewogen und 4,1015 Grm. schwer gefunden. Nach dem Glühen wog es 2,590 Grm. Da 84 doppelt kohlensaures Natron 53 wasserleeres einfach kohlensaures Natron enthalten, so würden 4,1015 Grm. doppelt kohlensaures Natron 2,588 Grm. einfach kohlensaures geben müssen, während der Versuch 2,59 Grm. ergeben hat. Das doppelt kohlensaure Natron hat also genau die Zusammensetzung, welche die Atomzahl 84 ergab. Die 2,59 Grm. einfach kohlensaures Natron alkalimetrisch gesättigt, erforderten 49,1 CC. der zu prüfenden Säure. Im System müssten 2,59 Grm. kohlensaures Natron, nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2{,}59 : x, \text{ woraus}$$

$$x = 48{,}87$$

48,87 CC. Normalsäure sättigen; in Wirklichkeit wurden aber 49,1 CC. gebraucht. Wir suchen also, mit welcher Zahl man die gebrauchten 49,1 CC. multipliciren müsse, damit die richtige Zahl 48,87 herauskomme, oder

$$x \,.\, 49{,}1 = 48{,}87$$

$$x = \frac{48{,}87}{49{,}1} = 0{,}9953.$$

In gleicher Art wurden zur Controle und Beurtheilung der Schärfe der Bestimmung 4,6725 Grm. doppelt kohlensaures Natron geglüht und

2,947 Grm. Rest erhalten. Die Berechnung nach der Formel ergiebt 2,948 Grm. Dazu wurden alkalimetrisch verbraucht 55,9 CC. derselben Säure. Nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2{,}947 : x$$

würden 55,6 CC. haben verbraucht werden müssen. Der corrigirende Factor ist also

$$\frac{55{,}6}{55{,}9} = 0{,}9946.$$

Das Mittel beider Factoren ist 0,9949, oder abgerundet:

$$0{,}995.$$

Man hat also die verbrauchten CC. dieser Säure mit 0,995 zu multipliciren, um sie in normale zu verwandeln und ihre Angaben nach den systematischen Tafeln berechnen zu können. Die obige Säure war demnach um $^1/_2$ Procent zu schwach und man würde alle alkalimetrischen Bestimmungen um $^1/_2$ Procent zu hoch gefunden haben. Da es sehr schwer ist, einen so kleinen Fehler in Wirklichkeit zu verbessern, so bleibt es gerathener, den Fehler genau zu bestimmen und ihm Rechnung zu tragen, gerade wie man bei einer astronomischen Uhr nicht die Zeiger stellt, sondern nur den Fehler durch Berechnung beseitigt.

Man wird sich leicht überzeugen können, dass unter den Umständen, wo die Urprüfung gemacht worden ist, der Fehler der Temperatur ebenfalls beseitigt ist, wenn man bei gleichgebliebener Temperatur wirkliche Bestimmungen vornimmt. Endlich ist auch noch der absolute Fehler der Bürette corrigirt. Unter absolutem Fehler der Bürette versteht man die Abweichung der Zahlen der Bürette gegen die Literflasche. Es ist sehr leicht, die Theile der Bürette unter sich richtig und proportional zu machen, dagegen ist es sehr schwierig, den absoluten Inhalt der Bürette zu dem Liter richtig darzustellen. Dass der Inhalt einer Bürette, wo sie z. B. 50 CC. zeigt, gerade zwanzigmal in die Literflasche gehe, ist schwieriger zu erreichen, als dass die Abtheilungen von 0 bis 10, von 10 bis 20 u. s. w. einander ganz gleich seien. So wie man mit Gewichten, welche unter sich richtig sind, aber zum Kilogramm in keinem richtigen Verhältnisse stehen, genaue Analysen machen kann, ebenso kann man mit einer Bürette, deren Theile unter sich richtig, zum Liter aber in keinem richtigen Verhältnisse stehen, richtige Analysen machen. Man muss dazu die Urprüfung der Säure mit derselben Bürette vornehmen, womit man die Analysen machen will. Dies heisst den absoluten Fehler der Bürette corrigiren.

Mit der richtig gestellten Säure wird nun die kohlensaure Natronlösung festgestellt. Man füllt diese Lösung in eine Bürette und lässt 50 CC. in ein Becherglas einlaufen, oder man fasst 50 CC. in einer Vollpipette ab und bestimmt alkalimetrisch mit der bereits festgestellten Säure.

Es war eine grössere Menge ursprünglich als normalkohlensaures Natron bereitete Flüssigkeit vereinigt worden, und sollte nun der alkali-

metrische Werth genau ermittelt werden. 50 CC. dieser Flüssigkeit waren in zwei Versuchen = 48,5 CC. Salpetersäure gefunden worden. Da die Salpetersäure erst mit 0,995 musste multiplicirt werden, so stellen die 48,5 CC. nur 48,26 CC. Normalsalpetersäure vor.

Nach der Gleichung $x \,.\, 50 = 48{,}26$ ist der Factor für die vorliegende Natronlösung

$$= \frac{48{,}26}{50} = 0{,}965.$$

Diese Zahl giebt nun auch zugleich die Stärke der Flüssigkeit, die normale = 1 gesetzt, an. Wollte man die Flüssigkeit wirklich richtig stellen, so kann man dies nun leicht durch eine Berechnung. Es verhält sich die normale Stärke zur gefundenen, wie das in der normalen enthaltene kohlensaure Natron zu dem in der untersuchten enthaltenen, also:

$$1 : 0{,}965 = 53 : 51{,}145.$$

Es fehlen also noch (53 weniger 51,145 oder) 1,855 Grm. wasserleeres kohlensaures Natron auf das Liter. Setzt man diese nachträglich zu, so findet sich, dass die Flüssigkeit normal oder doch sehr nahe daran ist. Im vorliegenden Falle geschah dies, und es zeigten sich 50 CC. Natronlösung = 50.2 CC. Salpetersäure, corrigirt man diese mit ihrem Factor 0,995, so erhält man 49,949 CC. normal, und diese durch 50 dividirt geben 0,99898 oder abgekürzt 0,999 als die wirkliche Stärke der in Rede stehenden kohlensauren Natronlösung, also richtig bis auf $^1/_{10}$ Proc.

Den gefundenen Factor bemerkt man auf einem Schildchen an der Flasche selbst.

Es ist einleuchtend, dass man nach diesem Verfahren mit jeder beliebigen Flüssigkeit arbeiten könne, indem alle durch die Urprüfung auf normale zurückgeführt werden. Sicherlich kann man den Fehler leichter bestimmen und demselben Rechnung tragen, als ihn in Wirklichkeit wegschaffen. Dabei würde man zu beachten haben, dass man sich von den normalen Flüssigkeiten nicht zu weit entferne, weil alsdann die Färbungen ungleich auftreten können. In technischen Anstalten würde jedoch jede Art von Berechnung unangenehm sein, und der vorstehende Chemiker würde sich hier die Mühe geben müssen, die Flüssigkeiten möglichst normal zu stellen, damit die Resultate ohne Weiteres an der Bürette abgelesen werden können. Die kleine Mühe der Multiplication mit einer dreistelligen Zahl wird durch Anwendung der Rechentafeln sehr erleichtert; und hier mache ich die Chemiker auf den Gebrauch der Crelle'schen Rechentafeln aufmerksam, die ich in chemischen Laboratorien noch gar nicht gefunden habe, während man sich vielfach der Logarithmen bedient. Die Crelle'schen Rechentafeln, zuerst in Berlin 1820 erschienen, und vor einigen Jahren von Bremiker neu herausgegeben, enthalten alle Producte aus allen ganzen Zahlen bis 1000, und sind also ein grosses Einmaleins. Sie haben vor den Logarithmen den Vortheil, dass sie absolut richtige Zahlen geben, während man bei Logarithmen

in den letzten Stellen verschiedene Zahlen erhält, je nachdem man 5-, 6- oder 7stellige angewendet hat.

Jede Multiplication und Division mit dreistelligen Zahlen ist bei Anwendung der Crelle'schen Tafeln ein blosses Ablesen, oder eine kleine Addition. Schlägt man z. B. im obigen Falle die Seite 995 auf, so findet man alle Producte, die man gebraucht, da die Ablesungen an der Bürette höchstens drei Stellen haben. Bei einer Division mit einer dreistelligen Zahl liest man die drei ersten Zahlen des Quotienten ohne Weiteres in der Tafel ab.

Da die Stellung der Normalsäure aus Schwefelsäure einige Schwierigkeit hat, während man früher ganz einfach die englische Schwefelsäure als das Monohydrat nahm, was sie aber nach den Versuchen von Marignac niemals ist, so möchte es wünschenswerth erscheinen, eine solche Säure durch einfache Lösung herstellen zu können. Dies kann geschehen, wenn man 65 Grm. krystallisirte Kleesäure zu 1 Liter auflöst. Diese Säure ist um 2 Grm. Säure stärker als die eigentlich normale, welche nur 63 Grm. Kleesäure enthält. Es darf deshalb diese Säure auch nicht anders als mit derselben Enderscheinung, mit dem Verschwinden der Einfallstelle, angewendet werden.

Zweite Methode, vom Verfasser.

Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie.

Die krystallisirte Kleesäure ($C_2O_3 + 3$ aq. $= 63$) stellt luftbeständige, farblose Krystalle von bedeutend saurem Geschmack und starker Wirkung auf Pflanzenfarben dar. Sie kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und lässt sich durch Umkrystallisiren sehr leicht in noch grösserer Reinheit darstellen. §. 18.

Wenn man die rohe Kleesäure des Handels in Wasser auflöst, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches kleesaurer Kalk ist. Er wird, im verschlossenen Platintiegel geglüht, grau, braust dann mit Säuren und giebt die Reactionen von Kalk. Er rührt offenbar von Anwendung des Brunnenwassers zum Umkrystallisiren her.

Eine andere Verunreinigung besteht in einem kleinen Rückhalte von saurem kleesauren Kali. Wenn man die umkrystallisirte Säure in einem Platintiegel sublimirt und zuletzt zerstört, so bleibt eine kleine Menge eines weissen Körpers übrig, der sich als kohlensaures Kali herausgestellt hat. Er ist in Wasser löslich, reagirt dann stark alkalisch und giebt mit Chlorplatin den bekannten krystallinischen Niederschlag. Bei einem

Versuche hinterliess eine zweimal krystallisirte Säure von 50 Grm. Säure 0,118 Grm. kohlensaures Kali, welche als saures kleesaures Kali vorhanden waren. Man hätte nun hieraus schon eine corrigirte Zahl für diese Kleesäure berechnen können, allein es war vorzuziehen, dieselbe lieber ganz rein darzustellen.

Bei dem Lösen der Kleesäure bemerkt man, dass gegen Ende ein sehr schwerlöslicher Salzrest bleibt, welcher nur mittelst Anwendung von Wärme in Lösung übergeht. Wenn man diesen Salzrest ganz zurücklässt, statt ihn durch Wärme zu lösen, so erhält man aus der Lösung fast ganz reine Krystalle.

Man führt die Reinigung der Säure in der Art aus, dass man die rohe Säure mit lauwarmem destillirten Wasser in einen Kolben übergiesst und durch Umschwenken löst, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst bleibt.

Man filtrirt und stellt zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse man auf einem Trichter abtröpfeln oder bringe sie auf die Centrifugalmaschine, dann lasse man auf Filtrirpapier abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften einzelner Theilchen an frischem Papiere stattfindet. Ganz damit übereinstimmend hat auch Maumené (Compt. rend. 58) vorgeschrieben, die filtrirte Lösung etwas krystallisiren zu lassen, dann die Mutterlauge abzugiessen und in einer neuen Schale auskrystallisiren zu lassen. Die fremden Salze sind vorzüglich in dem ersten Anschuss enthalten. Er empfiehlt deshalb folgendes Verfahren. Man löse die gewöhnliche Säure in soviel Wasser auf, dass sie nur 10 bis 20 Procent Krystalle giebt, je nach dem Grade der Unreinheit. Die ersten Krystalle beseitigt man. Die Mutterlauge dampft man ab, und wenn man die Krystalle, welche sie liefert, zwei- bis dreimal umkrystallisirt, hat man eine Säure, welche ganz frei von kleesauren Alkalien ist. Die so gereinigte Säure dient zur Grundlage der Alkalimetrie. Sie empfiehlt sich zu diesem Zwecke durch folgende Eigenschaften:

1) Sie ist stark sauer und steht der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Pflanzenpigmente kaum nach.

2) Sie ist im trocknen Zustande unveränderlich. Sie zerfliesst nicht und verwittert nicht. Man kann sie deshalb mit der grössten Ruhe und Sicherheit auf der Wage in beliebiger Menge auswägen. Hierin hat sie einen wesentlichen Vorzug vor der Schwefelsäure, welche als eine Flüssigkeit an sich nicht leicht in beliebiger Menge abgewogen werden kann, dann auch während des Abwägens rasch Wasser anzieht.

Die Reinheit der Schwefelsäure als wirkliches erstes Hydrat ist schwer festzustellen; wenn sie auch gleich nach der Bereitung dieser Bedingung entsprochen hätte, so wird sie doch durch öfteres Oeffnen der Flasche und schlechten Verschluss allmälig wasserhaltiger und man kann den ganzen Inhalt einer Flasche nicht mit absoluter Sicherheit ausgebrauchen. Nach den Versuchen von Marignac ist aber selbst die durch Abdestillation concentrirte Schwefelsäure nicht das erste Hydrat,

sondern hält constant $^1/_{12}$ Atom Wasser mehr. Die Kleesäure ändert sich aber weder in der Flasche, noch an freier Luft.

3) Die Kleesäure zersetzt sich nicht in Lösung, sie schimmelt nicht wie Weinsäure und Citronensäure, mit denen sie die Eigenschaft des festen Zustandes gemein hat.

4) Sie ist nicht flüchtig in heissen und kochenden Flüssigkeiten.

5) Einzelne verschüttete Tropfen trocknen ein, ohne eine Zerstörung von Kleidungsstücken nach sich zu ziehen. Schwefelsäuretropfen erscheinen auch anfänglich nur als Feuchtigkeit, durch Eintrocknen concentriren sie sich und zerstören das damit befeuchtete Gewebe. Beim Arbeiten im Sitzen ist dies nicht zu übersehen.

Die Anwendung der Kleesäure als alkalimetrisches Mittel ist im November 1854 von Astley Price in der Chemical-Gazette veröffentlicht worden. Ich bemerke, dass ich die Methode schon im September 1852 bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden vorgetragen habe.

Um Zehntelsäure zu bereiten, löse man 6,3 Grm. Kleesäure zu 1 Liter. Erdmann empfiehlt die durch Verwitterung auf 1 At. Wasser gebrachte Kleesäure. Dazu ist erfahrungsmässig gar keine Veranlassung, denn es giebt wenige krystallinische Körper, die sich in so glänzenden Krystallen erhalten und an der Luft so wenig verwittern, als gerade die Kleesäure. Das höhere Atomgewicht der dreifach gewässerten Kleesäure ist hierbei als sehr nützlich beim Abwägen mitzunehmen. Dagegen ist die Lösung der Kleesäure nicht ganz unempfindlich gegen Licht, besonders die verdünnte Zehntellösung. Durch Oxydation zu Kohlensäure, ob unter Wasserstoffentwicklung oder nicht, steht dahin, wird sie allmälig schwächer. Es empfiehlt sich also, sie in Porzellankrügen, oder innerhalb undurchsichtiger Umhüllung aufzubewahren.

Darstellung der Normalkleesäure.

Man wäge auf einer guten Wage 63 Grm. = 1 Atom in Grammen §. 19.
ausgedrückt, krystallisirte Kleesäure ab, bringe sie auf Glanzpapier gelegt in eine Literflasche, fülle diese zwei Drittel mit destillirtem Wasser und bewirke die Lösung durch Umschwenken; dann fülle man die Flasche mit Wasser bis an die Marke, indem man dieselbe gerade schwebend an dem Rande des Halses vor die Augen bringt. Die Temperatur von 14° R. beachte man ebenfalls. Wenn man mit Lackmus arbeitet, so kann man auch diese Säure mit 150 bis 200 CC. Lackmustinctur roth färben. Man verschliesse die Literflasche und schüttele tüchtig durch. Wenn die Säure nicht gefärbt ist, so bezeichne man sie durch ein rothes Schildchen, um Missgriffe im Ein- und Ausgiessen zu vermeiden.

Darstellung der alkalischen Normalflüssigkeit.

§. 20. Die alkalische Normalflüssigkeit ist ein reines kohlensäurefreies Alkali von derselben Stärke wie die Normalkleesäure. Man kann dazu Kali, Natron oder Ammoniak nehmen. Das ätzende Natron zeigte sich sehr zerstörend auf die Büretten wirkend, weshalb es durch Aetzkali ersetzt wurde, was weit weniger das Glas angriff. Die Ursache dieses Unterschiedes ist noch nicht aufgefunden. Das Ammoniak hat einigermaassen seine Flüchtigkeit gegen sich, wodurch es sich leicht bei öfterem Ausgiessen aus derselben Flasche im Gehalte etwas vermindert, dagegen hat es den grossen Vorzug, dass man es leicht ohne Gehalt an Kohlensäure und sonst chemisch rein haben kann, und dass es auch die Kohlensäure minder begierig, als die beiden fixen Alkalien anzieht.

Das reine Aetzkali stellt man in der bekannten Weise dar, dass man gereinigtes kohlensaures Kali in seinem zehnfachen Gewichte Wasser löst, in einem gusseisernen Grapen zum Kochen bringt und nun eine aus der Hälfte des kohlensauren Kalis an Gewicht gebrannten Aetzkalkes bereitete dünne Kalkmilch allmälig zusetzt, bis ein Filtrationsversuch keine Kohlensäure mehr bei Zusatz überschüssiger Säure anzeigt. Die Flüssigkeit lässt man absetzen und zieht sie nach dem Erkalten mit einem Glasheber in gläserne Flaschen über. Durch Verdünnen mit Wasser und Absetzenlassen erhält man eine zweite schwächere Lösung. Diese Flüssigkeiten können vollkommen kohlensäurefrei sein. Sie dienen vereinigt und umgeschüttelt zur Darstellung der normalen Aetzkaliflüssigkeit. Nachdem man sie auf 14° R. gebracht hat, ziehe man mit einer Pipette 10 CC. Normalkleesäure in ein Becherglas über und lasse aus einer getheilten Pipette das Aetzkali hinzulaufen, bis die Farbe in Blau übergeht. Es ist hierbei wesentlich, dass dieser Uebergang plötzlich stattfindet, und nicht erst durch Violett. Wenn dieses eintritt, so ist Kohlensäure vorhanden und der Versuch ist undeutlich. In diesem Falle muss auch das Eintreten der violetten Farbe als das Ende der Operation angesehen werden. Wenn der Uebergang durch Violett nur 1 bis 2 Tropfen Normalkaliflüssigkeit erfordert, um in Blau überzugehen, so kann man die Flüssigkeit als gut ansehen. Gesetzt nun, man habe eine Aetzkaliflüssigkeit, die etwas zu stark sei, und man brauche beispielsweise zu 10 CC. Normalkleesäure 7,5 CC. Kalilösung; so müssen 7,5 CC. davon zu 10 CC. verdünnt werden, oder 75 CC. zu 100 CC., oder 750 CC. zu 1000 CC. Zu diesem Zwecke bediene man sich des Mischcylinders, der auf seiner ganzen Länge von 10 zu 10 CC. graduirt ist. In dem eben beschriebenen Falle würde man von dem Aetzkali bis an 750 CC. den Mischcylinder füllen und dann mit kohlensäurefreiem destillirten Wasser bis zu 1000 CC. verdünnen. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, macht man mit dem

Gemenge eine Probe. Man hebt 10 CC. Normalkleesäure mit der Pipette aus der Flasche und lässt 10 CC. Aetzkaliflüssigkeit zufliessen. Es muss dabei der letzte Tropfen die blaue Farbe der bis dahin rothen Mischung hervorbringen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist die Flüssigkeit schon früher blau geworden, in welchem Falle die Aetzkaliflüssigkeit noch zu stark ist. Man setzt alsdann etwas Wasser zu, schüttelt um und wiederholt die Probe. Wenn sie damit stimmt, so macht man den Versuch mit zwei ganz genauen und gleichen 50 CC.-Pipetten, oder noch besser aus der Bürette selbst, die man zu den Versuchen gebraucht. Es ergiebt sich dann vielleicht noch ein Fehler, welcher bei der kleineren Pipette unbemerkbar war und den man durch kleine Zusätze von Wasser oder starkem Aetzkali und nachherige Prüfung corrigirt. Zuletzt kommt man mit Tasten schneller zum Ziele als mit Berechnung.

Der zweite Fall ist der, dass man von der Bereitung zwei verschiedene Aetzkaliflüssigkeiten habe, von denen die eine stärker, die andere schwächer als normal ist. Durch Vermischung bestimmter Mengen beider Flüssigkeiten kann man eine normale Flüssigkeit herstellen.

Man messe 10 CC. Normalkleesäure ab, versetze sie mit Lackmus und titrire sie aus der getheilten Handpipette auf blau.

Angenommen, man verbrauche von der stärkeren Flüssigkeit a Cubikcentimeter, welche Zahl kleiner ist als 10, und von der schwächeren b CC., welche Zahl grösser ist als 10.

Nehme man nun von der stärkeren Flüssigkeit x Maasse, so sättigen diese so oft 10 CC. Normalsäure als a in x enthalten ist, also im Ganzen $\frac{10\,x}{a}$; von der schwächeren Flüssigkeit werden y Maasse genommen, so sättigen diese aus demselben Grunde $\frac{10\,y}{b}$ CC. der Normalsäure. Beide sättigen also zusammen $\frac{10\,x}{a} + \frac{10\,y}{b}$ und die Maasse der gesättigten Normalsäure sollen gleich sein der Summe beider Flüssigkeiten, also

$$\frac{10\,x}{a} + \frac{10\,y}{b} = x + y,$$

woraus
$$10\,.\,bx + 10\,.\,ay = abx + aby$$
$$bx\,(10 - a) = ay\,(b - 10)$$

woraus zuletzt
$$\frac{x}{y} = \frac{a\,(b - 10)}{b\,(10 - a)}.$$

Wir erhalten also hier das Verhältniss, welches zwischen beiden Flüssigkeiten stattfinden muss, und das genügt.

Ein concreter Fall war folgender:

10 CC. Normalkleesäure waren = 6,2 CC. der stärkeren Flüssigkeit,

also $a = 6{,}2$;

und ebenso war $b = 14{,}3$.

Es sind also zu nehmen von der stärkeren Flüssigkeit

$$6\ (14{,}3 - 10) = 26{,}66 \text{ Maasse}$$

und von der schwächeren

$$14{,}3\ (10 - 6{,}2) = 54{,}34 \text{ Maasse.}$$

Als 266,6 CC. der stärkeren und 543,4 CC. der schwächeren gemischt wurden, zeigte sich die Normalstärke richtig, und wenn hier noch eine kleine Differenz stattfindet, so gleicht man sie tastend aus, indem man kleine Mengen Wasser oder der stärkeren Flüssigkeit zusetzt.

Auch hier kann man, ohne die Flüssigkeiten richtig zu stellen, den Factor berechnen, mittelst dessen sie in normale Flüssigkeiten verwandelt werden. Für die stärkere Flüssigkeit war

$$6{,}2\ x = 10, \text{ also } x = \frac{10}{6{,}2} = 1{,}62,$$

und für die schwächere $14{,}3\ x = 10$,

also für diese $$x = \frac{10}{14{,}3} = 0{,}7.$$

Sobald die Flüssigkeit richtig gestellt ist, kommt es darauf an, sie ohne Veränderung zu bewahren. Das ätzende Kali zieht in allen noch so gut verschlossenen Gefässen Kohlensäure an, indem der Wechsel des Barometerstandes und der Wärme ein beständiges Ein- und Austreten der Luft veranlasst. Da man nun durch den besten Verschluss diesen Luftwechsel nicht verhindern kann, so erschien es besser, denselben ganz frei zu geben und nur der Luft auf dem einzig zugänglichen Wege alle Kohlensäure zu entziehen. Man bringt deshalb in den Kork eine sogenannte Chlorcalciumröhre an, die mit einem ausgetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk angefüllt ist (Fig. 65) und oben durch eine Glasröhre in die freie Luft offen ist. Dieses, von Graham empfohlene Gemenge absorbirt die Kohlensäure mit grosser Begierde. Man stösst krystallisirtes Glaubersalz und gebrannten Kalk, etwa gleiche Volumina, in einem Mörser zusammen und lässt sie vollständig ausquellen, dann trocknet man das Gemenge auf freiem Feuer aus. Man füllt die kleinen Stücke ohne Pulver in die Glasröhre auf einen eingeschobenen Baumwollenpausch, damit nichts durchfalle. Man prüft die Röhre, ob sie nach beiden Seiten Luft durchlässt. In gleicher Art bewahrt man im Keller seinen Vorrath von ätzenden Alkalien und Erden auf. Es findet sich niemals eine Zunahme der Kohlensäure in diesen Flaschen, so lange die Röhre noch wirksame Substanz enthält, was über ein Jahr dauert. Eine Verbindung der Bürette mit dem Vorrathsgefäss ist in Fig. 66 dargestellt. Mittelst der Kautschukkugel presst man Luft in die Flasche, und Aetzkaliflüssigkeit in die Bürette, nachdem man die Klemme *a* durch Drücken geöffnet.

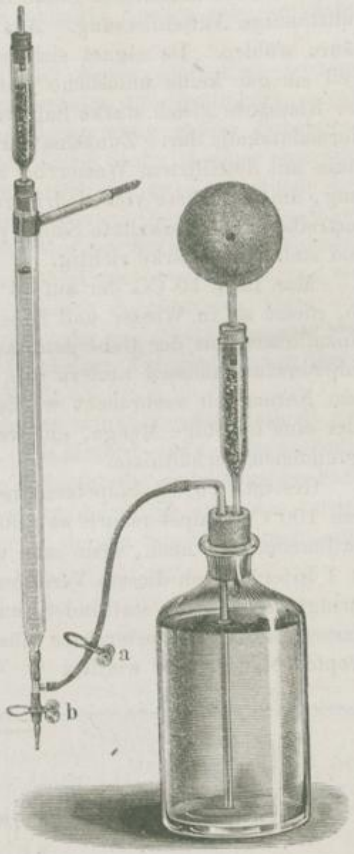
Als alkalimetrische Substanzen sind ausser den kohlensauren und reinen Alkalien noch Borax und Wasserglas versucht worden. Jedoch bietet keiner dieser Körper einen besonderen Vorzug. Die freie Bor-

säure reagirt ungefähr wie Kohlensäure auf Lackmus; da man sie aber nicht durch Kochen entfernen kann, so verzichtet man für immer auf

Fig. 65.

Aufbewahrung von Aetznatron.

Fig. 66.



Ab- und Zuflussbürette mit Kalilösung.

den Uebergang aus Roth in Blau und muss sich mit Violett begnügen. Auch ist der Borax so schwerlöslich, dass man weder normale, selbst nicht einmal viertel normale Lösungen darstellen kann, ohne dass sie Krystalle absetzen. Das Wasserglas gelatinirt in den Ausflussspitzen der Büretten und verstopft sie. Zudem nehmen beide Lösungen leicht Kohlensäure auf, was der eigentliche Grund zu ihrer Einführung wäre, wenn sie es nicht thäten.

Nach der richtig gestellten normalen Kalilösung kann nun eine andere Säure ebenfalls als normal hergestellt werden. Es giebt viele Ar-

beiten, bei denen man die Kleesäure nicht anwenden kann, weil sie mit den alkalischen Substanzen, Kalk, Baryt, Strontian, unlösliche Verbindungen erzeugt. Dies allein würde jedoch der Anwendbarkeit nicht schaden; dagegen verhindert die Bildung eines unlöslichen Körpers auf der Oberfläche unlöslicher Stoffe den ferneren Angriff der Säure und die vollständige Aufschliessung. Aus diesem Grunde muss man eine andere Säure wählen. Da eignet sich nun keine besser als die Salpetersäure, weil sie gar keine unlösliche neutrale Salze hat. Man stellt sich eine der Kleesäure gleich starke Salpetersäure mit Hülfe des richtig gestellten Normalätzkalis dar. Zunächst verdünnt man die reine starke Salpetersäure mit destillirtem Wasser bis zum Farblosen und kocht sie eine Zeit lang, um alle Reste von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffes zu vertreiben. Die erkaltete Säure prüft man mit den Maassinstrumenten und stellt ihre Stärke richtig.

Man fasse 10 CC. der auf 14° R. erkalteten Säure mit einer Pipette ab, giesse sie in Wasser und lasse nun Normalätzkali aus einer Bürette hinzufliessen, bis der Uebergang aus Roth in Blau stattfindet. Die 10 CC. Salpetersäure müssen nun zu dem Volum verdünnt werden, welches von dem Normalkali verbraucht wurde. Man berechnet dies auf 1000 CC., oder eine beliebige Menge, und vermischt die Säure mit Wasser in dem gefundenen Verhältnisse.

Gesetzt, 10 CC. Salpetersäure hätten 30 CC. Kali erfordert, so hat man 100 CC. Salpetersäure zu 300 CC., oder 1000 CC. zu 3000 CC. zu verdünnen, oder auch, wenn man nur ein Liter bereiten will, $333^1/_3$ CC. zu 1 Liter. Nach diesem Verdünnen lasse man wieder erkalten, da eine geringe Erwärmung stattfindet, und prüft die Richtigkeit mit grösseren Massen. 50 CC. Salpetersäure müssen von 50 CC. Normalkali im letzten Tropfen blau gefärbt werden.

Die alkalimetrische Operation nach der zweiten Methode.

§. 21. Während nach Gay-Lussac jede alkalimetrische Bestimmung mit der Normalsäure beendigt wird, findet sie hier in dem Uebergang der rothen Farbe des Lackmuspigments in Blau durch Zusatz von Normalkali statt.

Die Substanz wird gewogen, in Wasser gebracht und Lackmustinctur zugesetzt; alsdann lässt man aus der Bürette Normalsäure zufliessen, bis nach Entwickelung aller Kohlensäure die Farbe der Lackmustinctur durch einen kleinen Ueberschuss der Säure entschieden ins Zwiebelrothe übergegangen ist. Man vertreibt nun die absorbirte Kohlensäure durch Ko-

chen, und lässt dann aus einer anderen Bürette Normalkali zufliessen, bis die Farbe aus Roth in Blau übergeht. Sollte hier nicht alle Kohlensäure vertrieben gewesen sein, so tritt dazwischen die violette Farbe ein. Es muss alsdann diese als das Ende der Operation angesehen werden, was freilich nicht so deutlich ist als die blaue Farbe. Die letzten Spuren von Kohlensäure können nur durch ein lebhaftes Kochen ganz vertrieben werden.

Vergleicht man diese Methode mit der ersten, nach Gay-Lussac, so findet man, dass sich diese erste am meisten zur Bestimmung alkalischer Stoffe, dagegen die zweite zur Bestimmung saurer Substanzen eignet. Nach Gay-Lussac werden alkalische Stoffe in einer Operation bestimmt und saure in zwei Operationen; nach der zweiten Methode werden saure Substanzen in einer, alkalische in zwei Operationen bestimmt. Alkalische Erden werden am besten nach der zweiten Methode behandelt, da sie jedenfalls nur in zwei Operationen bestimmt werden können, weil sie sich nur bei einem gewissen Ueberschusse der lösenden Säure vollständig auflösen. Sodafabrikanten, Seifensieder und Pottaschesieder werden am bequemsten nach Gay-Lussac arbeiten, Fabrikanten von Säuren jedoch bequemer nach der zweiten Methode.

Die beiden Normalsäuren nach der ersten und zweiten Methode dürfen nicht promiscue gebraucht werden. Die Methode Gay-Lussac endigt immer mit Roth, und die Säure ist in Betracht der zwiebelrothen Farbe etwas stärker, nämlich 65 Grm. Kleesäure gegen 63 Grm. der zweiten Methode. Man bezeichnet die Flaschen in diesem Sinne, um nicht einen Fehler zu begehen.

Natron. §. 22.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
1. Natrium . . .	Na	23	2,3 Grm.	0,023 Grm.
2. Natron, wasserleer	NaO	31	3,1	0,031
3. Natronhydrat .	NaO + HO	40	4,0	0,040
4. Trocknes kohlens. Natron . .	NaO + CO_2	53	5,3	0,053
5. Krystallisirtes kohlens. Natron	NaO + CO_2 + 10 aq.	143	14,3	0,143
6. Doppelt kohlensaures Natron .	NaO + 2 CO_2 + HO	84	8,4	0,084

Bei der Prüfung der Methoden auf die Richtigkeit der Resultate beschäftigen wir uns nur mit reinen Stoffen, indem die Anwendung der Methoden auf unreine Stoffe dem praktischen Theile vorbehalten bleibt. Es kann also hier nur vom reinen Natron und reinem kohlensauren Natron die Rede sein, während die Untersuchung der Sodaarten in den angewandten oder praktischen Theil fällt.

Es ist auch von selbst gegeben, dass jeder Abschnitt des Werkes mit demjenigen Körper beginnt, welcher die Grundlage der Bestimmung ist, also im vorliegenden Falle mit dem Natron. Dass man Natron mit Natron bestimmen könne, ist einleuchtend, und die Prüfung der Grundlage betrifft deshalb nur die Schärfe der Uebereinstimmung.

Es war eine nahezu normale Schwefelsäure vorhanden, und wurde der Factor, womit man sie zu multipliciren habe, um sie in normale zu verwandeln, gesucht. Die mehr oder minder grosse Uebereinstimmung dieser Factoren aus Versuchen mit demselben reinen Stoffe giebt den Maassstab zur Beurtheilung der Schärfe der Methode an.

In einem Platintiegel wurden Stücke von chemisch reinem kohlensauren Natron geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Sie wogen 2,764 Grm. Darauf wurden, nach der ersten Methode (Gay-Lussac), 54,7 CC. der Schwefelsäure gebraucht, damit die Einfallstelle nicht mehr sichtbar war. Von einer richtigen normalen Säure würden 1000 CC. auf 53 Grm. kohlensaures Natron kommen. Wir haben also

$$53 : 1000 = 2{,}764 : x = 52{,}15 \text{ CC.}$$

Wäre dio Säure richtig normal gewesen, so hätten wir 52,15 CC. verbrauchen müssen; nun haben wir aber 54,7 CC. verbraucht; es ist also

$$x \,.\, 54{,}7 = 52{,}15$$

oder der Factor $\quad 0{,}9533.$

In gleicher Art wurden 3,091 Grm. geglühtes kohlensaures Natron mit 61,2 CC. derselben Säure aus derselben Bürette roth gefärbt.

Es ist nun $\quad 53 : 1000 = 3{,}091 : 58{,}32$

und $\quad x \,.\, 61{,}2 = 58{,}32,$

also der Factor $\quad \frac{58{,}32}{61{,}2} = 0{,}9529.$

Die beiden Zahlen $\quad 0{,}9533$

und $\quad 0{,}9529$

sind wirkliche Resultate, die über die Schärfe der Methode ein Urtheil zulassen. Die Differenz derselben ist 0,0004, also sehr klein.

Jeder dieser beiden Versuche kann als Titerstellung für den anderen gelten, und es lässt sich mit einer Proportion diejenige Menge kohlensaures Natron berechnen, welche wir gefunden haben würden, wenn es ein wirklicher Versuch gewesen wäre. Da wir aber die Menge der Substanz von jedem Versuche genau kennen, so giebt die Vergleichung ebenfalls einen Maassstab der Schärfe der Methode ab.

Nach dem ersten Versuche wurden auf 2,764 Grm. kohlensaures Natron 54,7 CC. Säure verbraucht; im zweiten Versuche verbrauchten wir 61,2 CC. Säure.

Es ist also $54,7 : 2,764 = 61,2 : x$

$x = 3,092$ Grm.

Wir hatten genommen. 3,091 Grm.

Nach dem zweiten Versuche ist

$61,2 : 3,091 = 54,7 : x$

$x = 2,7627$ Grm.

Wir hatten genommen. 2,764 Grm.

Das Mittel der beiden obigen Factoren ist 0,9531, wofür man ohne merkbaren Fehler 0,953 nehmen kann. Diese Zahl würde so lange gelten, als die so gemischte Säure ausreicht, und dann bei einer neuen Säure in gleicher Art wieder gesucht werden.

Kali. §. 23.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
7. Kalium	K	39,11	3,911 Grm.	0,03911 Grm.
8. Kali	KO	47,11	4,711	0,04711
9. Kalihydrat . .	KO + HO	56,11	5,611	0,05611
10. Kohlens. Kali .	KO + CO_2	69,11	6,911	0,06911
11. Doppelt kohlens. Kali . .	KO + 2 CO_2 + HO	100,11	10,011	0,10011

Bei der Prüfung der Bestimmung des Kalis handelt es sich darum, ob man mit einer auf kohlensaures Natron titrirten Säure richtige Resultate in Kali erhält.

Es wurde ein reines, aus doppelt kohlensaurem Kali durch Glühen bereitetes einfach kohlensaures Kali angewendet, und dasselbe jedes Mal frisch geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

2,92 Grm. kohlensaures Kali erhielten von der im vorigen Capitel

festgestellten Schwefelsäure 44,5 CC. Diese mit dem Factor 0,953 multiplicirt, geben 42,41 CC. normal, und diese nach der Tabelle auf kohlensaures Kali berechnet, geben 2,930 Grm. statt 2,92 Grm., welche genommen wurden.

4,744 Grm. kohlensaures Kali erhielten 72 CC. Säure. Diese mit 0,953 multiplicirt, geben 68,616 CC. normal, und diese nach der Tabelle berechnet, geben 4,742 Grm. statt 4,744, welche genommen wurden.

Es ist hier der complicirte Fall genommen worden, dass eine nicht normale Säure angewendet wurde. Wäre die Säure normal gewesen, so hätten wir direct an der Bürette 42,4 und 68,6 CC. abgelesen und sehr nahezu dieselben Resultate erhalten.

1. 2,2035 Grm. chemisch reines kohlensaures Kali aus Weinstein durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Eindampfen in einer silbernen Schale dargestellt. Die Menge war willkürlich und wurde nach dem Glühen im Platintiegel bestimmt. Das Abwägen bestimmter Mengen hat bei diesem Körper wegen seiner grossen wasseranziehenden Kraft weniger Sicherheit. Es wurden 35 CC. Normalprobesäure zugelassen und nachher durch 3,1 CC. Normalkalilösung die blaue Farbe wieder hergestellt. Es waren also 35 — 3,1 = 31,9 CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich nach der Tabelle:

30 CC.	=	2,0733
1 „	=	0,06911
0,9 „	=	0,062199
Summa . .		2,204609 Grm. statt 2,2035 Grm.

2. Eine Portion frisch geglühtes reines kohlensaures Kali wog 2,373 Grm. Es wurde dazu das Aequivalent Kleesäure zu 2,160 Grm. berechnet und diese Menge ganz genau abgewogen. Beide Körper wurden vorsichtig in eine Kochflasche gebracht, Wasser hinzugefügt und abgekocht. Nun wurde Lackmustinctur hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde violett roth. 1 Tropfen Normalkalilösung machte klar blau, der zweite Tropfen stark blau ohne allen rothen Schein, der dritte Tropfen that nichts mehr; 1 Tropfen Normalsäure zugesetzt that nichts; der zweite Tropfen machte etwas violett, der dritte Tropfen roth violett, der vierte Tropfen sichtbar roth. Man sieht also, dass die Aequivalente dieser Stoffe in der Ausführung sich vollkommen sättigen, dass man höchstens nur um einen Tropfen der Probeflüssigkeit im Unklaren ist und dass man die Sättigung bis zur violetten Farbe treiben muss, ohne darüber hinaus zu gehen. Man lese deshalb ab, wenn die Farbennüance violett ist und lasse noch einen Tropfen Kalilösung nachfallen; wenn dieser dann ganz blau macht, so lasse man es bei der vorherigen Ablesung bewenden; bringt er aber nicht Blau hervor, so lese man nach dem Tropfen ab und lasse noch einen Tropfen Kalilösung hinzukommen, der jetzt fast immer die Wirkung hervorbringt.

3. 3,129 Grm. chemisch reines kohlensaures Kali wurden gelöst, mit Lackmus versetzt und aus zwei neben einander stehenden Büretten, die eine mit Normalsäure, die andere mit Normalkali gefüllt, abtitrirt. Da beide Büretten immer die ausgelaufene Quantität Flüssigkeit zeigen, so kann man jede verdorbene Analyse sogleich wieder in Ordnung bringen, wenn man von Neuem mit Säure übersättigt und dann mit Alkali nachfolgt, so dass der letzte Tropfen violett macht. Es wurden deshalb die Ablesungen immer gleich nach der Sättigung gemacht. Das erste Mal wurden 50 CC. Säure gegeben und dagegen 4,9 CC. Kali gebraucht. Nun wurde die Säure in beliebigem Gusse hinzugelassen und nach der Sättigung abgelesen. Jede Ablesung ist eine Analyse. Es zeigten sich die folgenden Zahlen:

Stand der Säurebürette.	Stand der Alkalibürette.	Verbrauchte CC. Säure.
50	4,9	45,1
52,4	7,3	45,1
53,3	8,2	45,1
53,9	8,8	45,1
55,6	10,45	45,15
56,2	11,1	45,1

Die überwiegende Zahl der Ablesungen gab 45,1 CC. Säure und diese berechnen sich nach der Tafel:

40 CC. = 2,7644
5 „ = 0,34555
0,1 „ = 0,006911
Summa . . 3116861 Grm. statt 3,129 Grm.

4. 2,3555 Grm. reines kohlensaures Kali, dazu 37 CC. Säure und rückwärts 2,9 Kalilösung = 34,1 CC. Säure.

Diese berechnen sich zu 2,356651 Grm. statt 2,3555. Differenz 1 Milligramm.

5. 1,857 Grm. reines kohlensaures Kali, dazu 32 CC. Säure und 5,1 Kalilösung = 26,9 CC. Säure = 1,859 Grm. kohlensaures Kali statt 1,857. Differenz 2 Milligramm.

Alle diese Proben waren Controlproben, indem die Menge der Substanz bekannt war. Das kohlensaure Kali war aufs Schärfste auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft und frei gefunden worden. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass sich die Methode in der vorliegenden Form weit über die Anforderungen des technischen Bedürfnisses hinaus-

bewegt und vollkommen den analytischen Methoden anschliesst, ja bei diesen Körpern, den Alkalien, welche zufällig keine guten analytischen Methoden darbieten, dieselben bei Weitem übertrifft. Wie wollte man kohlensaures Natron analytisch bestimmen, wenn es noch mit Chlornatrium gemischt wäre? Mit Schwefelsäure zu sättigen und als Glaubersalz zu bestimmen, nöthigt zu einer quantitativen Bestimmung des Chlornatriums; ebenso die Zersetzung mit Salmiak und Bestimmung des Chlors durch Silber. Es erreicht demnach in diesem Falle die analytische Methode nicht das Titrirverfahren an Genauigkeit, geschweige an Ersparung von Zeit und Mühe.

Ein ganz wesentlicher Vorzug des Titrirverfahrens besteht darin, dass man von dem unsichern Gewichte grosser Gefässe, der Platintiegel, der Entwickelungsapparate, der Filteraschen ganz befreit ist. Die so schöne Methode von Fresenius und Will zur Bestimmung der Alkalien aus dem Verlust von Kohlensäure giebt wegen der grossen hygroskopischen Fläche der Apparate kein so sicheres Resultat, als man davon erwarten sollte. Die Gefässe müssen zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erwärmt werden und nehmen nachher nicht leicht wieder ihr voriges Gewicht an. Dasselbe gilt von der Braunsteinanalyse.

Aetzendes Natron und Kali mit kohlensauren Alkalien.

§. 24. Die reinen ätzenden Alkalien werden mit rother Lackmustinctur versetzt und mit titrirter Säure roth gemacht. Die Mengen berechnen sich nach den in den Rubriken der beiden vorhergehenden Capitel befindlichen Zahlen. Wenn die Lösungen nicht vollkommen ätzend waren, sondern auch etwas Kohlensäure enthielten, so stellt sich die violette Farbe vor dem Ende ein, selbst wenn man ein Aufbrausen nicht bemerkt. In diesem Falle, oder wenn reine und kohlensaure Alkalien gemischt vorkommen, wie bei vielen Sorten Pottasche und Soda, muss man eine besondere Bestimmung für beide vornehmen.

Man löst die gewogene Substanz in viel Wasser auf, erhitzt bis zum Kochen und setzt dann einen Ueberschuss von Chlorbaryum hinzu. Durch dieses Salz geht das kohlensaure Alkali in einen äquivalenten Niederschlag von kohlensaurem Baryt über, und das ätzende Alkali bleibt als ein Aequivalent von gelöstem Barythydrat über. Man kann beide Körper durch ein Filtrum trennen, heiss waschen und dann jeden einzeln alkalimetrisch bestimmen. Bei der Fällung ist zu beachten, dass die Menge des zugesetzten Chlorbaryums mindestens dem kohlensauren Alkali äquivalent oder überschüssig sein müsse, indem es gleichgültig ist,

ob das ätzende Alkali als solches, oder als Barythydrat in der Lösung sei. Man kann demnach zwei Wege in Anwendung bringen:

1. Man bestimmt die Alkalität im Ganzen und dann das ätzende Alkali nach dem eben beschriebenen Verfahren im Filtrat besonders; man erhält das kohlensaure Alkali durch Abzug.
2. Man trennt beide Formen durch Chlorbaryum und bestimmt das kohlensaure Alkali aus dem Niederschlag, der kohlensauren Baryt enthält, und das ätzende aus der klaren Flüssigkeit.

Die zweite Methode ist vorzuziehen, wenn die Menge des kohlensauren Alkalis, wie in Aetzlaugen, kaustischer Soda, überhaupt gering ist, und die erste, wenn das reine Alkali wenig ist im Verhältniss zum kohlensauren, wie in den Pottaschen, Sodaarten.

Da das Filtriren von barythydrathaltigen Flüssigkeiten leicht durch Kohlensäureanziehung einen Verlust giebt, so umgeht man dasselbe gern durch Decantiren. Man löse die Substanz in einer 300 CC. Flasche auf, fälle mit Chlorbaryum, koche, fülle bis an die Marke an und lasse absetzen. Die Contraction der Flüssigkeit unter die Marke ergänzt man mit Wasser, schüttelt nochmals um, lässt absetzen und zieht nun 100 CC. klare Flüssigkeit mit der Pipette heraus, welche man titrirt. Die Menge der Säure dreimal genommen, giebt das ganze ätzende Alkali.

Eine noch bequemere Methode, beide Proben ohne Filtration auszuführen, besteht in Folgendem:

Man zersetzt die heissgelöste Substanz durch Chlorbaryum wie oben, und misst den entstehenden kaustischen Baryt durch Normal-Salpeter- oder Salzsäure, indem man Curcumapapier mit einem Glasstabe betupft, bis kein rother Rand um den Tropfen mehr entsteht. Es ist dies das Pettenkofer'sche Verfahren, welches S. 66 beschrieben ist. Der kohlensaure Baryt übt keine Wirkung auf das Curcumapapier aus, und es kann deshalb die Filtration oder Sedimentirung umgangen werden.

Eine gleiche Menge der Substanz misst man auf die ganze Alkalität und aus der Differenz berechnet man das reine und kohlensaure Alkali.

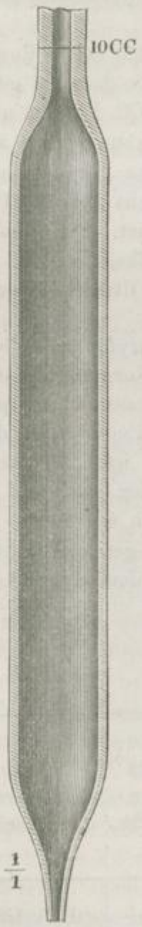
Ammoniak. §. 25.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
12. Ammoniak . .	NH_3	17	1,7 Grm.	0,017 Grm.
13. Salmiak . . .	$NH_3 + ClH$	53,46	5,346	0,05346

Das reine, in Wasser gelöste Ammoniak, sowie das kohlensaure, titriren sich mit der grössten Leichtigkeit nach der ersten Methode (Gay-Lussac) durch normale oder richtig reducirte Säure bis zum Verschwinden der Einfallstelle. Selbst bei Gegenwart von doppelt kohlensaurem Ammoniak bleibt die Farbe des Lackmus viel länger blau, als bei doppelt kohlensaurem Kali und Natron. Bedient man sich der normalen Kleesäure nach der zweiten Methode, mit 63 Grm. Kleesäure im Liter, so geht man nur bis zur violetten Farbe und nicht bis zum vollständigen Blau.

Um jedoch nicht das Ammoniak zu wägen, was zeitraubend ist, bestimmt man dessen specifisches Gewicht in beliebiger Weise und zieht mit der Pipette eine Anzahl Cubikcentimeter heraus, welche, mit dem specifischen Gewichte multiplicirt, das absolute Gewicht des Ammoniaks in Grammen geben. Gesetzt, man habe das specifische Gewicht = 0,96 gefunden, so wiegen 10 CC. genau zehnmal 0,96 oder 9,6 Grm. Wenn nun auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes ungefähr eben so viele Arbeit macht, als eine einmalige Abwägung von Ammoniak, so kann man diese Bestimmung zu Wiederholungen der Analyse benutzen, indem man nur mit der Pipette immer ganz gleiche genau gewogene Mengen Flüssigkeit mit einem Griffe herausnehmen kann. Man kann sich deshalb dieser Methode sehr bequem zur Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes einer Flüssigkeit bedienen.

Fig. 67.



10 CC. Pipette.

Man nehme dazu die Pipette Fig. 67, welche bis an den Strich gefüllt genau 10 CC. destillirtes Wasser von 14° R. ausfliessen lässt, und zwar, wie immer, mit Abstrich. Man bringe auf einer empfindlichen Wage ein leichtes Gläschen, welches 15 bis 20 CC. fassen kann, ins Gleichgewicht, fülle die Pipette bis an den Strich mit der zu prüfenden Flüssigkeit und lasse den Inhalt in das Gläschen laufen, indem man zuletzt an den nassen Hals des Gläschens anstreicht. Nun wäge man die eingegossene Menge der Flüssigkeit aus. Man erhält so direct das absolute Gewicht der Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt, und wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken setzt, das specifische Gewicht gegen destillirtes Wasser bei 14° R. Denn da das Volum des Wassers genau 10 CC. ist, so ist das absolute Gewicht eines gleich grossen Volums einer anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht derselben gegen Wasser als 10 angenommen und durch Versetzung des Kommas um eine Stelle zur Linken gegen Wasser als 1 angenommen.

Eine Aetzammoniakflüssigkeit von 14° R. wurde auf einer Wage (Pharmaceutische Technik 2. Aufl. S. 349, Fig. 297, 3. Aufl. S. 377, Fig. 298) gewogen und das specifische Gewicht zu 0,9618 gefunden.

Die 10 Cubikcentimeter-Pipette wurde von Neuem geprüft und genau zu 10 Grm. destillirtem Wasser von 14° R. richtig gefunden. Es wurde diese Pipette mit dem Aetzammoniak gefüllt und in das vorher genau tarirte Gläschen auslaufen gelassen und das Gewicht mit Grammen ausgewogen; es fanden sich das erste Mal 9,6175 Grm. und bei einer Wiederholung das zweite Mal 9,618 Grm. Nach der letzten Angabe war das specifische Gewicht 0,9618, welches vollkommen mit dem auf anderem Wege gefundenen specifischen Gewichte stimmt, und zwar vollkommener, als ich es erwarten konnte. Man hat also in dieser Pipette immer 9,618 Grm. Flüssigkeit gefasst.

Fasst man eine Fünf-Cubikcentimeter-Pipette voll Ammoniak, so hat man fünfmal 0,9618 = 4,809 Grm. Ammoniak. Eine solche Menge forderte 26,9 CC. Normalkleesäure zur Hervorbringung der violetten Farbe. 26,9 CC. Säure entsprechen nach der oben gesetzten Tabelle 0,4573 Grm. wasserleerem Ammoniak, enthalten in 4,809 Grm. flüssigem Ammoniak = 9,509 Proc.

10 CC. = 9,618 Grm. Ammoniak forderten 54,2 CC. Probesäure = 0,9214 Grm. Ammoniak in 9,618 Grm. enthalten = 9,552 Proc.

20 CC. Probesäure wurden in ein Gläschen gebracht und aus einer in 10tel CC. getheilten Pipette das Ammoniak bis zum Farbenwechsel hinzugetröpfelt. Es waren 3,7 CC. Ammoniak verbraucht worden. Diese wiegen 3,7mal 0,9618 oder 3,558 Grm. 20 CC. Probesäure entsprechen nach der Tafel 0,34 Grm. Ammoniak, folglich sind in 3,558 Grm. flüssigem Ammoniak 0,34 Grm. wasserfreies enthalten. Dies berechnet sich zu 9,555 Proc.

Wir haben also in drei mit ganz verschiedenen Instrumenten und Methoden gemachten Versuchen die Zahlen 9,509, 9,552 und 9,555 Proc. gefunden. Diese stimmen in den Zehntelprocenten vollständig und variiren erst in den Hundertstelprocenten.

Otto hat in seiner Tabelle für ein Ammoniak von 16° C. = 12,8° R. bei einem specifischen Gewichte von 0,9616 die Procentzahl 9,375, welches etwas weniger ist, als oben gefunden wurde.

In jedem Falle sieht man die Anwendbarkeit und Schärfe der Methode zur Genüge.

Dagegen ist es umgekehrt schwierig, mit Natron eine mit Säure übersättigte Lösung eines Ammoniaksalzes blau zu titriren. Dies liegt an der Eigenschaft der Ammoniaksalze, selbst im neutralen Zustande die Lackmustinctur violett zu machen.

Es wurden zu zwei gleichen Mengen destillirten Wassers mit einer Pipette gleiche Mengen Lackmustinctur gegeben. Beide Flüssigkeiten wurden tief violett. Zu der einen wurde eine kleine Menge sublimirten Salmiaks gesetzt, und beide wurden zum Kochen erhitzt. Die reine Flüs-

sigkeit kochte sich ein wenig blauer, indem die Kohlensäure des destillirten Wassers entwich; die mit Salmiak versetzte Flüssigkeit kochte sich hellroth, indem das freie Alkali des Lackmus sich mit der Säure des Salmiaks verband und das Ammoniak entwich.

Bei sehr starkem ätzenden Ammoniak und bei dem Dzondi'schen Spiritus hat man Ursache, einen Verlust von Ammoniak in offenen Gefässen zu befürchten.

Man kann sich dagegen sicher stellen, dass man einmal in gewöhnlicher Weise die 10 CC. Ammoniak mit der Säure abstumpft. Zu dem genaueren Versuche lässt man aus der Bürette die oben gebrauchte Menge Säure weniger 1 CC. in das Probeglas fliessen, giebt nun die 10 CC. Ammoniak in die Säure unmittelbar hinein, wodurch der grösste Theil des Ammoniaks sogleich gebunden wird, und vollendet dann die Operation aus der Säurebürette bis zum Verschwinden der Einfallstelle. In dieser Weise ist jeder Verlust von Ammoniak vollkommen vermieden.

Die verschiedenen Arten des kohlensauren Ammoniaks werden auf ihren Ammoniakgehalt ohne Weiteres nach der ersten Methode ausgemessen, dagegen lassen sich dieselben nicht durch Uebersättigen mit Säuren und Rückwärtsgehen mit Alkali aus dem angeführten Grunde bestimmen.

Es mag hier die Untersuchung eines kohlensauren Ammoniaksalzes nach den beiden Methoden einen Platz finden, welches sich in der hiesigen Steinkohlengasfabrik häufig in grossen Massen ausscheidet. Es ist schwach gelblich gefärbt, von starkem Geruche nach Steinkohlentheer, vollkommen flüchtig, entwickelt mit Säuren Kohlensäure und mit Kalk Ammoniak. Es riecht gar nicht nach Ammoniak und verflüchtigt sich selbst nicht auf einem ziemlich warmen Stubenofen.

3,02 Grm. des lufttrockenen Salzes erhielten 40 CC. Normalkleesäure und bis zur violetten Farbe 2,2 CC. Normalkali. Es waren also 37,8 CC. Normalkleesäure gesättigt. Diese Zahl mit 0,017 multiplicirt (nach Nr. 12 der Tabellen) giebt 0,6426 Grm. Ammoniak oder 21,27 Proc. Ammoniak.

Von demselben noch vorhandenen Salze wurden jetzt (nach 8 Jahren) 3,653 Grm. durch 46 CC. einer Salpetersäure eben übersättigt, welche mit geglühtem kohlensauren Natron geprüft, den Factor 0,992 erhalten hatte. Obige 46 CC. Säure sind also reducirt gleich 45,632 CC. Normal, und diese mit 0,017 multiplicirt, geben 0,775744 Grm. Ammoniak in 3,653 Grm. Salz oder 21,23 Proc. Ammoniak, sehr nahe mit der ersten Bestimmung übereinkommend.

3,088 Grm. desselben Salzes mit reinem Ammoniak versetzt und dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss gefällt und gekocht, gab einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und nach der unter „Baryt" näher zu beschreibenden Methode mit Normalsalpetersäure und Normalkalilösung bestimmt wurde. Der Niederschlag hatte 88,9 CC. Normalsalpetersäure und 12,2 CC. Normalkali erhalten, als die Lackmustinctur die Abstumpfung der freien Säure anzeigte. Es waren also 76,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden.

Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichtes der CO_2) multiplicirt, geben 1,6874 Grm. CO_2. Diese auf 3,088 berechnet, geben 54,64 Proc. CO_2.

Unter den von Rose*) untersuchten Arten des kohlensauren Ammoniaks findet sich das doppelt kohlensaure Ammoniak von der Zusammensetzung:

		das vorliegende Salz
1 At. Ammoniak . . .	21,6	21,27
2 „ Kohlensäure . . .	55,72	54,64
2 „ Wasser	22,68	23,09

Es ist demnach das in den Gasreinigungsapparaten sich absetzende feste Salz reines doppelt kohlensaures Ammoniak mit 2 At. Wasser. Im vorliegenden Falle kommt der kleine Gehalt an brenzlichem Oel unter die Columne Wasser, und es erscheinen demnach die beiden anderen Bestandtheile in gleichförmig verminderter Menge. Es erklärt sich durch diese Zusammensetzung die Geruchlosigkeit des Salzes.

Boussingault**) hat in einer Reihe von Versuchen den Ammoniakgehalt von Regen, Schnee, Fluss-, Quell- und Brunnenwasser durch Maassanalysen bestimmt. Seine Methode gründet sich darauf, dass bei der Destillation von Wasser, welches nur wenig Ammoniak enthält, dies in den ersten Portionen des Destillats vollständig enthalten sei. Er destillirt von 1 Litre Wasser, welchem zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure etwas Aetzkali oder Kalkmilch zugesetzt ist, 400 CC. ab, bei guter Abkühlung und der Vorsicht, dass nichts mechanisch überspritze. Die Menge des Ammoniaks bestimmt er mit einer titrirten Schwefelsäure, welche $^1/_{10}$ Atom der grossen Berzelius'schen Atomgewichte, also 61,250 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter enthält. Da unsere Normalsäure nur 49 Grm. Schwefelsäurehydrat enthalten würde, so ist sie noch schwächer, also genauer, und kann unbedenklich statt dieser Säure genommen werden. Bei sehr geringem Ammoniakgehalt nimmt er die Säure noch schwächer, was uns auch bei unserer Säure freisteht.

Ferner bedient er sich eines verdünnten Aetzkalis, welches vorher auf die Schwefelsäure titrirt oder ihr gleichgestellt ist. Hierbei bemerkt er auch, dass die bereits blau gewordene Flüssigkeit später wieder in Roth übergehe; es sei also abzulesen, wenn die Flüssigkeit zuerst in ihrer ganzen Masse eine blauliche Farbe zeige. Er übersättigt also das ammoniakalische Destillat mit einer gemessenen Menge seiner Normalschwefelsäure und geht dann mit dem Aetzkali rückwärts. Es ist dies das Verfahren, welchem ich wegen der Wirkung der neutralen Ammoniaksalze auf Lackmustinctur eine geringere Schärfe zugeschrieben habe.

*) Annal. der Pharmacie, Bd. 30, S. 82.

**) *Annal. de Chim. et Phys.* [3.] XXXIX, 257; Annal. der Chem. u. Pharm. 88, 391, Dingler's polytechn. Journal 133, 453.

Es will mir scheinen, als seien Mengen von 1 Liter von so schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten, als die natürlichen Wässer der Erde, zu klein, um zuverlässige Resultate zu erhalten, und auch, dass man Brüche von Milligrammen weder mit der Maass- noch mit der Gewichtsanalyse genau bestimmen könne. Bei etwas grösseren Mengen geht dies ganz gut.

Sehr verdünntes Ammoniak, wie bei dem Destillat von Regenwasser, wird sehr scharf mit Cochenilletinctur und Zehntel-Säure gemessen.

Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen.

§. 26. Zur Bestimmung des Ammoniaks in Salzen kann man sich einer indirecten oder Restmethode bedienen, oder einer directen, indem man das Ammoniak ausscheidet und misst. Die erstere Methode ist am leichtesten auszuführen und macht keine besondere Apparate nothwendig. Wenn ein neutrales Ammoniaksalz mit überschüssigem ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron anhaltend gekocht wird, so verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig und die Säure bleibt an das Alkali gebunden zurück. Dieses hat dann einen, dem Ammoniak äquivalenten Theil seiner Alkalität verloren, und wenn man nun den Rest des Alkalis mit titrirter Säure abmisst, so erhält man durch Abzug denjenigen Antheil, welcher dem Ammoniak entspricht. Am besten bedient man sich des normalen kohlensauren Natrons mit 53 Grm. des wasserleeren Salzes im Liter, mit dem man auch zugleich den Titre der Säure nehmen kann, wenn sie nicht schon normal ist. In jedem Falle muss man einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden, weil man sonst nicht sicher sein kann, alles Ammoniak ausgetrieben zu haben.

Hat man eine auf kohlensaures Natron titrirte Säure, so kann man jede beliebige alkalische Lösung anwenden und ihren Werth vorher gegen die Säure feststellen.

Die Zersetzung des Ammoniaksalzes durch kohlensaures Natron geschieht durch Kochen in einer gewöhnlichen Kochflasche, bis die austretenden Dämpfe geröthetes Lackmuspapier nicht mehr blau färben oder bis sie, nach Otto (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd 93, S. 375), ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier nicht mehr schwärzen. Zu diesem Zwecke tupft man mit einem Glasstabe in eine verdünnte Lösung dieses Salzes und bringt einen Tropfen auf ein Filtrirpapier; die befeuchtete Stelle hält man nun über die Oeffnung der Kochflasche. So lange noch Ammoniak entwickelt wird, färbt sich die befeuchtete Stelle augenblicklich schwarz, sogar mit metallischem Glanze. Ein sehr schwach gefärbtes rothes Lackmuspapier wurde noch

empfindlicher gefunden, indem hier noch Bläuung bemerkt wurde, als die Quecksilberlösung schon nicht mehr ansprach.

Ueber die Genauigkeit der Bestimmung geben die folgenden Versuche Anhaltspunkte.

1. Mit normalen Flüssigkeiten.

Zu 25 CC. normalen kohlensaurem Natron wurde 1 Grm. sublimirter Salmiak gesetzt und das Ammoniak weggekocht. Es wurden nach dem Vertreiben des Ammoniaks noch 6,25 CC. normale Salpetersäure gebraucht. Es waren also 18,75 CC. normale kohlensaure Natronlösung gesättigt worden. Diese mit 0,05346 multiplicirt (nach Nr. 13 der Tabellen), geben 1,002375 Grm. Salmiak statt 1 Grm., das genommen war.

2. Mit nicht normalen titrirten Flüssigkeiten.

Es war eine Salpetersäure vorhanden, welche, auf kohlensaures Natron gestellt, den Factor 0,992 hatte; ferner eine kohlensaure Natronlösung von unbekanntem Gehalt. 25 CC. Natronlösung zeigten sich = 25,2 CC. der Salpetersäure.

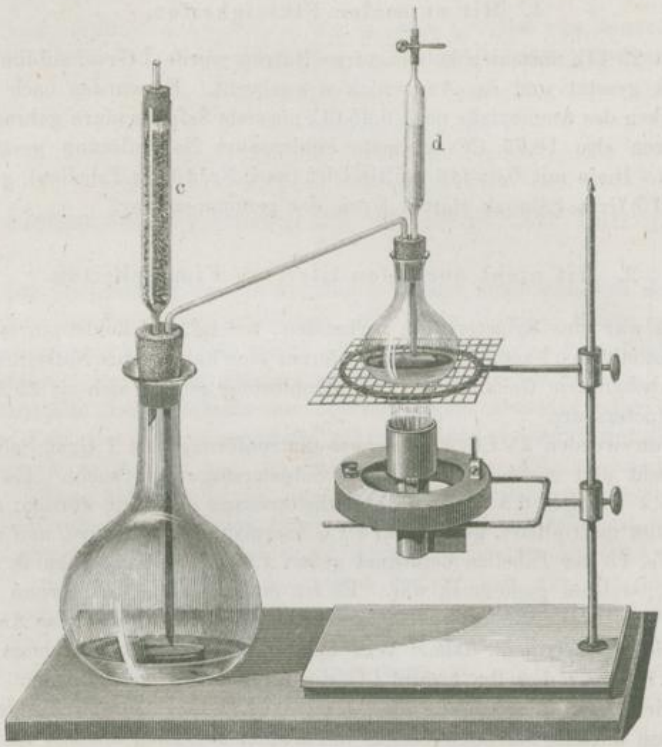
Nun wurden 25 CC. kohlensaure Natronlösung mit 1 Grm. Salmiak abgekocht und nachher noch 6,3 CC. Salpetersäure verbraucht. Es sind also 25,2 weniger 6,3 = 18,9 CC. Salpetersäure gesättigt worden; diese mit 0,992 multiplicirt, geben 18,74 CC. normale Salpetersäure, und diese nach Nr. 13 der Tabellen berechnet geben 1,0018404 Grm. Salmiak statt 1 Grm., welches genommen war. Es ist einleuchtend, dass, wenn man das Gewicht des Salmiaks richtig wieder bekommt, man auch das Ammoniak richtig bestimmt habe. Will man auf Ammoniak berechnen, so nimmt man für dieselbe Anzahl CC. die Nummer 12 der Tabellen.

Die directe Bestimmung des Ammoniaks geschieht durch Austreiben desselben mittelst ätzenden Alkalis und Messen desselben mittelst titrirter Säure. Man bedient sich dazu des Apparates Fig. 68 (a. f. S.).

Die kleine Kochflasche enthält die ammoniakhaltige Substanz. Die Röhre *d* ist mit starkem ätzenden Kali oder Natron gefüllt. Die Röhre *c* ist mit Glassplittern gefüllt und wird mit einer gemessenen Menge der titrirten Säure benetzt, von der auch ein Theil in die grössere Flasche abfliesst. Diese letztere enthält ebenfalls gemessene titrirte Säure oder eine grössere Menge destillirtes Wasser. Will man das Ammoniak in einer einzigen Operation direct durch Säure bestimmen, so schlägt man soviel Wasser vor, dass jedenfalls alles Ammoniak zu einer sehr verdünnten Lösung aufgenommen werden kann. Man bringt nun die gewogene Substanz mit etwas Wasser in die kleine Flasche, fügt den Apparat zusammen und lässt aus *d* durch Oeffnen des Quetschhahns Alkali hinzufliessen, indem man zugleich die Lampe unter der Entwicklungsflasche anzündet. Durch lebhaftes Kochen treibt man alles Ammoniak aus. Die

Gasleitungsröhre ist vor der Entwicklungsflasche abwärts gebogen, damit die Flüssigkeit sich in der Kochflasche concentrire, wodurch die vollständige Zersetzung befördert wird. Das Uebersteigen der kochenden Flüssigkeit ist sorgfältig zu verhindern, was durch Reguliren der Flamme und

Fig. 68.



Ammoniakbestimmungsapparat.

Blasen auf den Hals der Kochflasche geschehen kann. Man sieht unter der Gasleitungsröhre die geröthete Säure stellenweise blau und durch Umschütteln wieder roth werden. Fehlt es an Säure oder hat man nur destillirtes Wasser vorgeschlagen, so wird die Flüssigkeit ganz blau. In den oberen Theil der Röhre *c* legt man ein befeuchtetes Stückchen rothes Lackmuspapier. So lange dies nicht blau wird, ist kein Ammoniak verloren gegangen. Bei einigermaassen vorsichtigem Arbeiten geschieht dies niemals. Es ist zweckmässig, das Kochen eine Zeit lang einzustellen, um zur Absorption Zeit zu geben, und nach 5 bis 10 Minuten noch einmal zu kochen.

Die Vorlegeflasche enthält entweder eine geröthete Flüssigkeit mit freier Säure, oder eine verdünnte Ammoniaklösung. Man öffnet den

Apparat erst nach einer Stunde, nachdem man die Röhre *c* mit destillirtem Wasser in die grosse Flasche ausgespült hat. Ist die Flüssigkeit blau, so bestimmt man direct mit titrirter Säure das Ammoniak, nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren, bis zum Verschwinden der Einfallstelle. Ist dagegen titrirte Säure im Ueberschuss und die Flüssigkeit noch roth, so bestimmt man die freie Säure durch titrirtes Alkali bis zur violetten Farbe. Man zieht dann den reducirten Werth des Alkalis von dem reducirten Werth der Säure ab, oder wenn sie normal sind, ohne Weiteres, und berechnet den Rest auf Ammoniak nach Nr. 12 der Tabellen.

Sehr kleine Mengen Ammoniak können nicht mit Sicherheit alkalimetrisch bestimmt werden, da die normalen Flüssigkeiten zu concentrirt sind. Man bedient sich dazu der Bestimmung durch Silber, welche später beschrieben werden wird.

Alkalische Erden.

Die alkalischen Erden im reinen und kohlensauren Zustande werden §. 27.
am besten mit normaler Salpetersäure bestimmt, weil diese Säure mit ihnen lösliche Salze bildet. Die reinen alkalischen Erden in wässeriger Lösung, wie Kalkwasser, Barytwasser, werden einfach mit rother Lackmustinctur und normaler Salpetersäure versetzt, bis der einfallende Tropfen nicht mehr sichtbar ist. Man beendigt den Versuch in einer Operation. Dagegen können die kohlensauren Verbindungen derselben Erden nicht mit einer eben genügenden Menge Säure gelöst werden, sondern sie bedürfen eines merkbaren Ueberschusses, besonders bei krystallisirten und zerriebenen Substanzen, und man muss mit einer Restanalyse endigen. Wenn die Salpetersäure auf reines kohlensaures Natron richtig gestellt ist, so ist sie auch zu diesen Versuchen anwendbar, und die Resultate sind so richtig, als das Atomgewicht zu einander richtig bestimmt ist.

Pincus hat den kohlensauren Kalk, in seiner reinsten Form als Doppelspath, als Grundlage der Alkalimetrie empfohlen. Aus dem eben angeführten Grunde kann man auf den kohlensauren Kalk keine Säure unmittelbar stellen, sondern muss immer rückwärts gehen mit Alkali und mit Blau endigen. Das Stellen der Flüssigkeit wird dadurch etwas umständlich. Erst muss man sich eine Salpetersäure- und Kalilösung zurecht machen, welche gleichwerthig sind, in der Art, dass man die geröthete Säure mit Kali blau titrirt. Dann wägt man reinen kohlensauren Kalk ab, löst ihn in etwas überschüssiger und gemessener Salpetersäure, und geht dann rückwärts mit Kalilösung auf Blau. Man erfährt dadurch, wieviel Salpetersäure durch die gewogene Menge kohlensauren Kalkes gesättigt waren. Will man nun die Flüssigkeiten in das System stellen, so be-

rechnet man, wieviel Cubikcentimeter Salpetersäure hatten gesättigt werden müssen, wo der kohlensaure Kalk, bei seinem schönen Atomgewicht von 50, sich leicht zur Berechnung darbietet, und nach diesem Resultate verdünnt man die Flüssigkeiten, von denen also vorausgesetzt war, dass sie stärker als normal waren. Mit der so gestellten Salpetersäure kann man aber nicht kohlensaure Alkalien direct durch Titriren auf Roth messen, sondern man muss immer mit Blau endigen. Zehntel-Salpetersäure greift Kalkspathkrystalle sehr schwach an, und die letzten gröbsten Körnchen der Probe verschwinden oft in einer halben Stunde nicht trotz Erwärmen.

Zur Bestimmung von kohlensaurem Kalk ist das Verfahren gewiss sehr geeignet, da hier der Grundsatz Anwendung findet, jeden Körper wo möglich mit sich selbst zu messen.

Reiner carrarischer Marmor hat sich mir als vollkommen rein gezeigt. Durch seine krystallinische Beschaffenheit lässt er sich leicht in ein gröbliches Pulver, ähnlich dem feinsten Jagdpulver, verwandeln, nachdem man allen Staub abgesiebt hat.

---

§. 28. Kalk.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
14. Calcium . . .	Ca	20	2 Grm.	0,020 Grm.
15. Kalk	CaO	28	2,8	0,028
16. Kohlensaurer Kalk	$CaO + CO_2$	50	5	0,050
17. Chlorcalcium .	CaCl	55,46	5,546	0,05546
18. Krystallisirtes Chlorcalcium .	$CaCl + 6HO$	109,46	10,946	0,10946
19. Schwefelsaurer Kalk	$CaO + SO_3$	68	6,8	0,068
20. Gyps	$CaO + SO_3 + 2HO$	86	8,6	0,086
21. Salpetersaurer Kalk	$CaO + NO_5$	82	8,2	0,082

Die Anwendbarkeit einer nach kohlensaurem Kalk gestellten Salpetersäure zur Bestimmung von reinem und kohlensaurem Kalk ist von selbst

einleuchtend. Es durfte hier nur die Gleichheit verschiedener Bestimmungen derselben Menge und ihre Richtigkeit im System nachgewiesen werden. Beides ist im vorigen Paragraphen geschehen.

Kohlensaurer Kalk in natürlichen Wässern.

Es ist schon oben bei den Pigmenten angedeutet worden, dass die Cochenilletinctur zur Messung kohlensaurer Erden in Lösung verwendet werden könne. Es ist dies die kürzeste und einfachste Methode zu dieser Bestimmung. Die Tinctur ist durch Eintauchen eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes entschieden gelbroth gefärbt, weil man mit dieser Farbe auch die Messung beendigt. §. 29.

Man pipettire oder messe in Flaschen 100 oder 200 bis 300 CC. Wasser ab, bringe sie in ein Becherglas und giesse die Cochenilletinctur hinzu, etwa 1 CC., wodurch eine schöne violette Farbe entsteht. Nun messe man mit Zehntel-Salpetersäure oder Kleesäure aus, bis im durchscheinenden Lichte keine Spur von Violett mehr zu erkennen ist und auch nach einiger Zeit nicht wiederkehrt. Man sieht das Ende am besten, wenn man das Glas gegen das Tageslicht oder den blauen Himmel hält; weniger gut auf dem Tische über Porzellan. Die Anzeigen sind ungemein scharf. 100 CC. gewöhnliches Brunnenwasser erforderten dreimal hintereinander gemessen genau 7 CC. $^1/_{10}$ NO_5. Dies macht $7 \times 0{,}005 = 0{,}035$ Grm. kohlensauren Kalk, oder 0,350 Grm. im Liter.

100 CC. Cisternenwasser aus einer mit Kalkcement ausgemauerten Cisterne zeigten den Gehalt an gelöstem kohlensauren Kalk sogleich durch die Farbe an. Dreimal gemessen, wurden jedesmal 0,6 CC. $^1/_{10}$ NO_5 verbraucht = 0,003 Grm. kohlensauren Kalks oder 0,030 Grm. im Liter.

Gefällter kohlensaurer Kalk wurde mit Wasser aufgeschlämmt und dann mit Kohlensäure durch Schütteln gesättigt, bis keine Absorption mehr stattfand. Nach dem Absetzen wurden 50 CC. herausgezogen und mit Cochenilletinctur und $^1/_{10}$ NO_5 gemessen. Es wurden 11,1 CC. davon verbraucht. Diese geben 0,0555 Grm. kohlensauren Kalk oder **1,11** Grm. im Liter. Die Gleichheit dieser Zahl mit den verbrauchten CC. Säure beruht darauf, dass in den angewandten 50 CC. das Atomgewicht des kohlensauren Kalkes enthalten ist.

50 CC. desselben Wassers wurden in einer Platinschale eingedampft und der Rest gewogen; er wog 0,058 Grm. und dies giebt **1,16** Grm. kohlensauren Kalk auf das Liter, was mit der titrimetrischen Bestimmung sehr nahe übereinkommt.

---

§. 30. Baryt.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
22. Baryum . . .	Ba	68,59	6,859 Grm.	0,06859 Grm.
23. Baryt	BaO	76,59	7,659	0,07659
24. Barythydrat .	BaO + HO	85,59	8,559	0,08559
25. Barytkrystalle	BaO + 9HO	157,59	15,759	0,15759
26. Kohlens. Baryt	BaO + CO_2	98,59	9,859	0,09859
27. Chlorbaryum .	BaCl	104,05	10,405	0,10405
28. Salpeters. Baryt	BaO + NO_5	130,59	13,059	0,13059

Reiner und kohlensaurer Baryt werden mit gemessener Normalsalpetersäure gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist; dann wird neutrales schwefelsaures Kali oder Natron und Lackmustinctur zugesetzt, und mit Normalkali der Ueberschuss der Säure bestimmt. Durch den Zusatz von neutralem schwefelsauren Kali oder Natron wird in der Neutralität nichts geändert, dagegen die Reaction ganz unter löslichen und gelöst bleibenden Stoffen beendigt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt verhindert nicht das Erkennen des Endes der Erscheinung. Die Zahlen sind im System richtig.

---

§. 31. Strontian.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
29. Strontium . .	Sr	43,67	4,367 Grm.	0,04367 Grm.
30. Strontian . .	SrO	51,67	5,167	0,05167
31. Kohlensaurer Strontian . . .	SrO + CO_2	73,67	7,367	0,07367
32. Chlorstrontium	SrCl	79,13	7,913	0,07913
33. Salpetersaurer Strontian . . .	SrO + NO_5	105,67	10,567	0,10567

Wird wie Kalk und Baryt bestimmt nach Anleitung der beiden vorangehenden Paragraphen.

Rohrzucker.

Dr. Grouven hat die Löslichkeit des Kalkes in einer Zuckerlösung als Princip der Bestimmung angewendet. Leider ist diese Löslichkeit verschieden je nach der Concentration der ganzen Flüssigkeit, wodurch ungleiche Resultate hervorkommen, je nachdem man mehr oder weniger Wasser bei gleicher Zuckermenge in der Lösung hat. Es wäre sonst die alkalimetrische Bestimmung des Kalkes durch Säure eine sehr leichte und sichere Arbeit. Vielleicht, dass durch Tabellen dem Verfahren eine grössere Sicherheit gegeben werden könnte, die es in dem jetzigen Zustande noch nicht gewährt. §. 32.

Salpetersäure.

Die folgende Bestimmung der Salpetersäure ist wesentlich eine alkalimetrische, da eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak bestimmt wird. §. 33.

Martin*) hat eine Bestimmung der Salpetersäure auf ihre Umwandlung in ein Aequivalent Ammoniak gegründet. Die Thatsache, dass Salpetersäure, mit Schwefel- oder Salzsäure gemischt, durch metallisches Zink in Ammoniak übergehe, war schon früher bekannt (s. Gmelin, I. 828). Wird Zink in ein Gemenge beider Säuren gebracht, so findet keine Gasentwicklung statt, und die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak geht vor sich. Der im Zustande des Entstehens auftretende Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der Stickstoffverbindung, die von Salpetersäure allein erzeugt werden würde.

Es ist bekannt, dass metallisches Zink mit verdünnter Salpetersäure Stickoxydulgas entwickelt, und lässt man 1 At. Stickoxydulgas mit 4 At. Wasserstoff in Wechselwirkung treten, so kann sich Wasser und Ammoniak bilden:

$$NO + 4H = NH_3 + HO.$$

Indem allmälig sämmtliche Salpetersäure an das Zink tritt, wird sie Aequivalent für Aequivalent in Ammoniak verwandelt. Sobald dies vollständig geschehen ist, stellt sich Wasserstoffentwicklung am Zink ein, die man eine Zeit lang duldet. Es bliebe nun noch eine maassanalytische

*) Compt. rend. T. XXXVII, p. 947; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 61, S. 247.

Bestimmung des Ammoniaks vorzunehmen übrig. Dies kann aber in der Chlorzink und Salzsäure haltigen Flüssigkeit nicht ohne eine Destillation stattfinden, und dies ist der Umstand, der diese Methode weniger empfehlungswerth macht. Eine Destillation oder Entwicklung eines Gases ist eine Operation, welche leicht zu Verlusten führt. Will man die Operation ausführen, so würde man am besten in reiner Salzsäure das Ammoniak auffangen, im Wasserbade zur Trockne abdampfen und in dem Rückstande den Chlorgehalt mit chromsaurem Kali und Silberlösung bestimmen. Natürlich könnte man auch in überschüssiger Normalsäure auffangen und den Rest der Säure durch titrirtes Alkali bestimmen. In diesem Falle würde man sich des zur Entwicklung des Ammoniaks S. 96 empfohlenen Apparates und Verfahrens bedienen. Die Zersetzung der salpetersauren Verbindung mit Zink und Schwefelsäure würde man gleich in der kleineren Flasche vornehmen, und bei geschehener Umbildung in Ammoniak und beginnender Wasserstoffgasentwicklung das Alkali zusetzen und die Destillation nach der gegebenen Anleitung einleiten.

Diese Methode ist mit einer Anzahl Modificationen bedacht worden, ohne dass sie im Wesentlichen gewonnen habe.

Vernon Harcourt*) benutzt eine Beobachtung Griffin's, dass Zink und Eisen in alkalischer Lösung Wasserstoff (am Eisen) entwickeln, um die Salpetersäure auf diesem Wege in Ammoniak zu verwandeln. Er behandelte die salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit einem Gemenge von granulirtem Zink und Eisenfeile und destillirte das gebildete Ammoniak in einem etwas complicirten Apparate**) sogleich ab, fing es in einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure auf, und maass den Ueberschuss der Schwefelsäure mit ebenfalls titrirtem Alkali zurück. Schulze***) nahm platinirtes Zink an Stelle von Zink und Eisen. Beide haben insofern eine wirkliche Verbesserung angebracht, als sie ein galvanisches Element construirten. Bekanntlich gehen in der geschlossenen Kette eine Menge Zersetzungen vor sich, welche ohne dieselbe ganz ausbleiben. So löst sich amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure, wenn es mit einem gegen Sauerstoff unthätigen Metalle verbunden ist, aber nicht allein.

Mit gleichem Erfolge hat man sich des Aluminiums bedient, um in alkalischer Lösung Salpetersäure in Ammoniak umzusetzen. Die Einwirkung ist kräftig. Man destillirt das Ammoniak ab und misst es titrimetrisch, oder man bestimmt bei gewogener Menge Aluminium den entwickelten Wasserstoff in einer Glasröhre, wo dann aus dem fehlenden Wasserstoff die Salpetersäure berechnet wird.

Es hindert uns aber nichts, auch in saurer Lösung ein Element zu construiren, und wir haben dann den Vortheil der viel rascheren Wir-

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 14 und 400.
**) Ebend. 2, 16.
***) Chem. Centralblatt 1861, Nr. 53.

kung, da bekanntlich Zink in Säuren sich viel leichter löst als in freiem Alkali. Die ganze Zersetzung kann in offenen Gefässen stattfinden, weil eine Verflüchtigung von Ammoniak wegen der freien Säure nicht stattfinden kann. Es kann passend dazu jeder Platintiegel, den man mit einem Uhrglase bedeckt, oder eine Platinschale, wenn solche vorhanden ist, dienen. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in die Platinschale, setzt etwas Zink im zerstossenen oder granulirten Zustande und dann soviel Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, dass eine leichte Gasentwicklung eintritt und lässt diese mehrere Stunden ruhig vor sich gehen. Es folgt nun die Destillation mit Alkali und Bestimmung des Ammoniaks.

Kohlensäure. §. 34.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
34. Kohlenstoff . .	C	6	0,6 Grm.	0,006 Grm.
35. Kohlensäure .	CO_2	22	2,2	0,022

a. Im gebundenen Zustande.

Die Kohlensäure wird nicht direct, sondern die mit ihr verbundenen Mengen von Basen alkalimetrisch gemessen. Am besten eignen sich zu diesen Basen Kalk oder Baryterde, da sie mit ihnen im festen Zustande nur die eine neutrale Verbindung eingeht.

Es kommt also darauf an, die vorhandene Kohlensäure in kohlensauren Kalk oder Baryt überzuführen. Dies geschieht in den einzelnen Fällen verschieden, immer aber sehr leicht und sicher. Ist die Kohlensäure in löslicher Verbindung mit Alkalien, so werden diese durch eine Lösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium zersetzt, und sind die Alkalien doppelt kohlensauer, oder nur zum Theil, so setzt man beiden Ammoniak zu. Da das Ammoniak selbst leicht etwas Kohlensäure enthält, so lässt man dieses Gemenge aus Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammoniak warm werden und absetzen oder filtrirt es in eine Flasche, die mit einer offenen Kalkröhre verschlossen ist (siehe Fig. 65, S. 81).

Wenn die Alkalien einfach kohlensaure sind, so ist die alkalimetrische Bestimmung auch direct eine Kohlensäurebestimmung, gerade so, wie in der Fresenius-Will'schen Methode die Bestimmung der Kohlensäure

auch eine Bestimmung des damit verbundenen Alkalis ist. Ich werde unten zeigen, dass auch in meiner Methode die Bestimmungen des Alkalis und der Kohlensäure ganz gleiche Resultate liefern.

Um nun die Methode selbst zu prüfen und zu begründen, wurden folgende Versuche angestellt:

1 Grm. stark erhitztes chemisch reines kohlensaures Natron wurde mit Lackmustinctur versetzt und erhielt 24 CC. Normalsalpetersäure, rückwärts 5,1 CC. Normalkali. Es sind also verbraucht 18,9 CC. Normalsalpetersäure. Bei drei Repetitionen wurden erhalten 18,89 CC.

Berechnen wir die letzte Zahl auf kohlensaures Natron, so erhalten wir **1,001** Grm. statt 1 Grm., und berechnen wir dieselbe auf Kohlensäure, indem wir sie mit 0,022 multipliciren, so erhalten wir 0,41558 Grm. = 41,558 Proc. Kohlensäure. Nach den Atomgewichten berechnet, sind darin 41,51 Proc. Kohlensäure enthalten. Dies ist jedoch nur eine Berechnung der Kohlensäure, welche sich auf die bekannte Neutralität des angewendeten Salzes gründet. Es wurde deshalb ferner

1 Grm. desselben trocknen kohlensauren Natrons in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von gelöstem Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum ausgewaschen und mit dem Filtrum in die Flasche, worin gefällt wurde, zurückgebracht. Nachdem Lackmustinctur zugesetzt war, wurde Normalsalpetersäure zugesetzt, und zwar 24,5 CC. Die Lösung geschah vollständig und das Filtrum schwamm in Stücken in der klaren, rothen Lösung herum. Es wurde nun mit Normalkali rückwärts titrirt und 5,7 CC. desselben gebraucht. Es sind demnach 18,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,4136 Grm. Kohlensäure = 41,36 Proc. Die Berechnung verlangt 41,51 Proc.

2 Grm. desselben kohlensauren Natrons erhielten aus einer Pipette 50 CC. Normalsalpetersäure und 12,4 CC. Normalkali; es sind also verbraucht 37,6 CC. Normalsalpetersäure = **1,9928** Grm. kohlensauren Natrons, statt 2 Grm.

2 Grm. desselben kohlensauren Natrons mit Chlorbaryum und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, bis rothes Lackmuspapier von den abfallenden Tropfen nicht mehr blau wurde, und mit dem Filtrum wie oben behandelt, erhielten 50 CC. Normalsalpetersäure und dagegen 12,4 CC. Normalkali; ebenso 50,5 CC. Säure und 12,9 CC. Normalkali. In beiden Fällen sind also hier 37,6 CC. wie im vorhergehenden Versuche erhalten worden. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,022, so erhalten wir an Kohlensäure 0,8272 Grm. = 41,36 Proc. Berechnung 41,51 Proc.

Man wird die Bedeutung des Versuches nicht verkennen. Durch das Fällen des kohlensauren Alkalis mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium ist die Alkalität ganz auf den Baryt oder Kalk übergegangen. Die filtrirte Flüssigkeit, welche Chlornatrium und Chlorbaryum enthält, ist nothwendig ganz neutral, so wie sie sich auch erwiesen hat. Lackmus-

tinctur blieb damit blau, ein Tropfen Probesäure machte Alles hellroth. Der Niederschlag kann als unlöslicher Körper keine andere alkalische Baryt- oder Kalkverbindung als kohlensauren Baryt oder Kalk enthalten, indem Aetzbaryt und Kalk löslich sind, wenn bis zum Aufhören der alkalischen Reaction im Filtrat ausgewaschen wird und alle anderen unlöslichen Baryt- und Kalkverbindungen neutral sind. Es ist demnach die Menge des kohlensauren Baryts und Kalks ein genaues Maass der Kohlensäure. Als solchen hat man ihn auch schon in der gewöhnlichen Analyse angewendet, nur haben wir ihn hier nicht zu trocknen, das Filtrum zu verbrennen und nach dem Glühen zu wägen, sondern wir wägen ihn mit der Bürette. Die Schärfe dieser Wägung steht der der feinsten Wage nicht nach, abgesehen davon, dass man nicht in der Lage ist, für Filterasche, hygroskopischen Zustand des Platintiegels, mögliche Zersetzung des Niederschlags durch Glühen, Mehrgewicht durch unvollständiges Auswaschen Fehler zu machen.

Es ist wesentlich, aus dem kohlensauren Baryt oder Kalk durch die überschüssige Normalsalpetersäure sämmtliche Kohlensäure durch Erhitzen und Aussaugen zu entfernen, da in einem mit kohlensaurem Gase gefüllten Glase die schon blaue Flüssigkeit des Gemenges durch Umschütteln wieder in Violett übergeht. Es werden dann mehrere Tropfen Normalkali zu viel gebraucht.

Da die Grundlage einer Methode immer durch den bekannten Gehalt reiner Stoffe gewonnen wird, so habe ich auch noch reines kohlensaures Kali hineingezogen.

1 Grm. scharf getrocknetes kohlensaures Kali erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Normalkali. Es sind also 14,5 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese multiplicirt mit 0,06911, geben 1,002095 Grm. statt 1 Grm.

1 Grm. desselben kohlensauren Kalis mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag wie oben behandelt, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,55 CC. Normalkali. Es sind also verbraucht 14,45 CC. Säure. Diese multiplicirt mit 0,022, eben 0,3179 Grm. = 31,79 Proc. Die Berechnung verlangt 31,83 Proc.

Eine bessere Uebereinstimmung konnte nicht erwartet werden. In allen diesen Fällen zeigte der gefällte kohlensaure Baryt eine ganz gleiche Alkalität, wie das kohlensaure Alkali selbst, aus welchem er entstanden war.

Statt des Chlorbaryums nahm man auf 1 Grm. trocknes kohlensaures Kali eine Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium. Der Niederschlag, ausgewaschen, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Normalkali = 14,5 CC. Normalsalpetersäure, genau wie im vorletzten und sehr nahe wie im letzten Versuche.

Es ist demnach in der Wirksamkeit ganz gleich, ob man das kohlensaure Salz mit einem Baryt- oder Kalksalz fällt. Hat man doppelt kohlensaures Alkali, so setzt man demselben eine ammoniakhaltige Lösung von

Chlorbaryum im Ueberschuss zu. Die ablaufende Flüssigkeit muss man mit der Fällungsflüssigkeit prüfen, ob sie keinen Niederschlag mehr giebt. Man süsst heiss und rasch aus, indem man den Luftzutritt mit einer Glasscheibe möglichst abhält, und titrirt den Niederschlag sammt dem Filtrum in der angegebenen Weise.

Als Beispiel folge hier die vollständige Analyse des doppelt kohlensauren Natrons.

2 Grm. schön krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden, nachdem sie mit Lackmustinctur versetzt waren, mit 26 CC. Normalsalpetersäure versetzt, erhitzt und die Kohlensäure ausgeblasen. Es wurden 2,3 CC. Normalkali zum Hervortreten der violetten Farbe erfordert = 23,7 CC. Normalsalpetersäure. Eine Repetition gab 26,5 CC. Säure und 2,8 CC. Natron, also ebenfalls 23,7 CC. Diese mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des Natrons = 0,031 multiplicirt, geben 0,7347 Grm. = 36,73 Proc. Natron.

2 Grm desselben Salzes mit Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium statt des Chlorbaryums versetzt, erhitzt und heiss filtrirt, dann der Niederschlag sammt dem Filtrum mit Normalsalpetersäure titrirt, erhielten 50 CC. Salpetersäure, und nach dem Erhitzen und Vertreiben der Kohlensäure 3,2 CC. Normalnatron. Es sind also 46,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theil von 22, dem Atomgewicht der Kohlensäure) multiplicirt, geben 1,0296 Grm. Kohlensäure in 2 Grm. Salz = 51,48 Proc.

Die Titrirung des Natrons erforderte 23,7 CC. Normalflüssigkeit, die des kohlensauren Kalks, der aus der Kohlensäure des Salzes entstanden war, forderte 46,8 CC. Aus dem blossen Anblick dieser Zahlen ergiebt sich deutlich, dass die Kohlensäure zu 2 Atomen vorhanden ist, weil alle Normalflüssigkeiten gleich stark sind und ein Atom im Liter enthalten. Das doppelt kohlensaure Natron sättigt nur ein Aequivalent Salpeter- oder Kleesäure, der daraus entstandene kohlensaure Kalk sättigt aber so oft sein Aequivalent derselben Säure, als Atome Kohlensäure vorhanden waren, um ihn zu fällen. Die Analyse hat uns demnach gegeben:

	gefunden	berechnet
Natron	36,73	36,90
Kohlensäure . .	51,48	52,38
Wasser	11,79	10,72

Zur Controle wurden 2 Grm. desselben Salzes im Platintiegel geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt. Er betrug 0,745 Grm. Nehmen wir die Hälfte der Kohlensäure mit 26,19 und dazu das Wasser mit 10,72, so erhalten wir einen muthmaasslichen Glühverlust von 36,91 Proc. Der Versuch gab 37,25 Proc.

Die Frage, ob man bei diesen Versuchen vorzugsweise Chlorbaryum oder Chlorcalcium wählen solle, erfordert einige Erörterungen. Betrachten wir die Löslichkeitsverhältnisse beider kohlensaurer Salze, so ist der

kohlensaure Baryt, nach Fresenius (Anleitung zur quantit. chem. Analyse, 3. Aufl. S. 566; 4. Aufl. S. 753), in reinem kalten Wasser in 14137 Theilen löslich, der kohlensaure Kalk in 10601 Theilen. Von ammoniakhaltigem Wasser erfordert der kohlensaure Baryt 141000 Theile, der kohlensaure Kalk 65246 Theile. Es erscheint demnach der kohlensaure Baryt schwerer löslich. Dagegen nimmt der kohlensaure Baryt ein mehr als sechsfach grösseres Volum als der kohlensaure Kalk ein, und verstopft das Filtrum sehr dicht, wodurch die Filtration langsam geht. Es muss dann zuletzt doch weit mehr Wasser aufgegossen werden, wodurch die geringere Löslichkeit mehr wie aufgewogen wird. Die Länge der Operation des Filtrirens giebt bei dem Barytsalze Veranlassung zu Fällung von kohlensaurem Baryt durch atmosphärische Kohlensäure. Dagegen bildet sich der kohlensaure Kalk bei heisser Fällung sogleich zu Arragonitkrystallen, setzt sich sehr leicht ab und lässt sich bei gutem Filtrirpapier ohne abzusetzen aufgiessen und vollständig auswaschen. Durch das Auswaschen muss nothwendig das freie Ammoniak entfernt werden, weil es alkalische Eigenschaften besitzt, dagegen kommt es nicht darauf an, ob Reste neutraler Salze in dem feuchten Niederschlage zurückbleiben. Das sonst so widrige Haften des kohlensauren Kalks an den Gefässen ist hier ohne alle Bedeutung, da die Auflösung in demselben Gefässe geschieht, wobei sich alle Theilchen von selbst lösen.

Die Entfernung des Ammoniaks wird durch dieselben Erscheinungen erkannt, wodurch auch nachher die alkalische Beschaffenheit des kohlensauren Erdsalzes gemessen wird, nämlich durch die Wirkung auf das Pflanzenpigment, und deshalb kann man mit Auswaschen aufhören, sobald die alkalische Reaction des ablaufenden Wassers verschwunden ist. Die Chlorreaction des auszuwaschenden Kochsalzes dauert aber noch viel länger, wodurch bei der gewöhnlichen Gewichtsanalyse das Auswaschen eine andere Bedeutung hat.

Der kohlensaure Baryt, welcher beim Wägen durch sein hohes Atomgewicht sehr willkommen ist, hat vor dem kohlensauren Kalk beim Titriren keinen Vorzug. Die Wirkung äquivalenter Mengen, und wären sie im Gewichte noch so verschieden, ist absolut gleich, und das kleine Volum ist uns eben so willkommen, wie dem wägenden Chemiker das hohe Atomgewicht.

Es folge hier noch die Analyse des doppelt kohlensauren Kalis, welches wegen seiner plattenförmigen Krystalle leichter Mutterlauge einschliesst und deshalb zu kleine Zahlen giebt.

2 Grm. krystallisirtes doppelt kohlensaures Kali = 19,8 CC. Normalsalpetersäure. Diese multiplicirt mit 0,04711, geben 0,9327 Grm. wasserleeres Kali = 46,63 Proc.

2 Grm. desselben Salzes mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt und der Niederschlag vom Filter abgespritzt, mit Normalsalpetersäure titrirt, erforderten 38,9 CC. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,8559 Grm.

Kohlensäure = 42,79 Proc. Die Zahlen 19,8 und 38,9 zeigen, dass 2 Atome Kohlensäure vorhanden sind. Wir haben also

	gefunden	berechnet
Kali	46,63	47,058
Kohlensäure . .	42,79	43,951
Wasser	10,58	8,991

Jede Bestimmung der Kohlensäure ohne Entwicklung derselben ist solchen Operationen vorzuziehen, worin die Kohlensäure erst frei gemacht und in einem anderen Gefässe wieder gebunden werden muss. Es sind dabei nämlich leicht Verluste möglich, die man nirgendwo wahrnehmen kann und die sich demnach in dem Resultate als Fehler finden, Gleichwohl giebt es Fälle, worin man zur Entwicklung seine Zuflucht nimmt, wenn nämlich kleine Mengen kohlensaurer Verbindungen mit grösseren Mengen fremder Stoffe vermischt vorkommen, und wenn es wahrscheinlich ist, dass alkalische Stoffe nur theilweise im kohlensauren Zustande vorhanden sind.

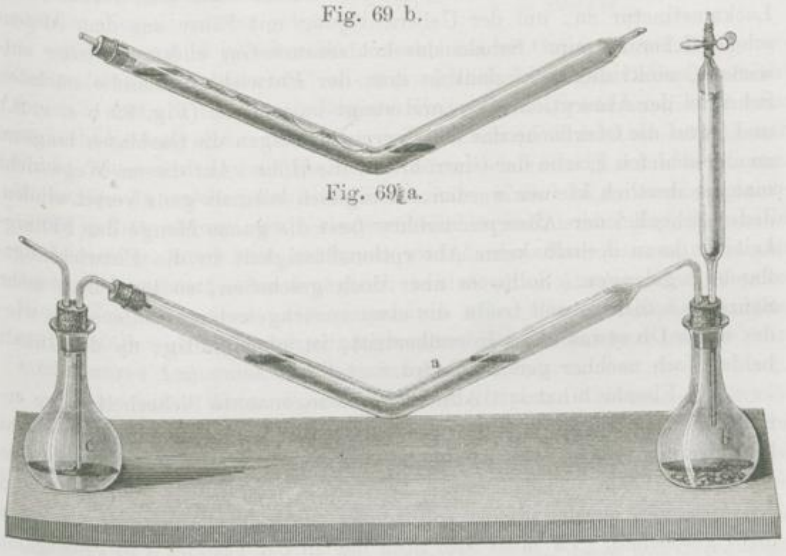
Diese Frage kann bei Mörtelanalysen vorkommen, wo bestimmt werden soll, ein wie grosser Theil des Kalks nach einer gegebenen Zeit in den kohlensauren Zustand übergegangen sei, wie viel sich noch im Zustande des Hydrats darin befinde, ferner wenn man eine unlösliche Kohlensäureverbindung von unbestimmtem Gehalte an Kohlensäure analysiren will, also bei der Analyse des kohlensauren Zinkoxyds, Eisenoxyduls, Kupferoxyds, der kohlensauren Bittererde, des Bleiweisses, kurz aller solcher Verbindungen, welche wechselnde Mengen dieser Säure enthalten.

Bei dieser Analyse ist es erforderlich, dass der ganze Apparat sehr luftdicht schliesse, damit keine Kohlensäure durch die Fugen entweiche, welche in diesem Falle dem Resultate ganz entginge, während bei der Verlustanalyse nur der mitgeführte Wasserdampf den Fehler bilden würde. Es ist dadurch angedeutet, dass der Apparat möglichst einfach sei, wenige extemporale Fugen und Verbindungen habe und bei vollständiger Absorption einen sehr geringen oder gar keinen Druck dem zu entwickelnden Gase darbiete, damit es kein Bestreben habe, zu entweichen und nur dem vorgeschriebenen Wege der Absorption folge. Es sind zu diesem Zwecke zwei verschiedene Apparate construirt, welche beide dem Zwecke sehr gut entsprechen und sehr übereinstimmende und genaue Resultate geben. Der erste Apparat stellt dem Gase einen schwachen Druck entgegen, der zweite gar keinen.

Der erste Absorptionsapparat ist in Fig. 69 a. abgebildet. Eine in einen stumpfen Winkel gebogene, ziemlich weite Glasröhre *a* ist auf der einen Seite, um Verbindungen zu vermeiden, in ein dünnes gebogenes Ende ausgezogen, mit dessen absteigendem Theile sie durch den Kork der Entwicklungsflasche *b* geht. Diese enthält die zu analysirende Substanz in genau gewogener Menge. Durch den Kork dieser Flasche geht das spitze, offene Ende einer Glasröhre, welche die entwickelnde Säure

enthält. Das obere, ausgezogene Ende ist mit einer Kautschukröhre versehen und diese mit einem Quetschhahn geschlossen. Man taucht das untere Ende dieser Röhre in ein Gefäss, welches eine aus gleichen Volumen reiner Salzsäure und Wasser gemischte Säure enthält, drückt den Quetschhahn auf und saugt an dem oberen Ende diese Röhre voll Säure.

Fig. 69 b.



Kohlensäurebestimmung.

Darauf lässt man den Quetschhahn los, dessen Druck das Ausfliessen der Säure nun verhindert. Wenn man nun den letzten etwa noch anhängenden Tropfen Säure mit Papier weggenommen hat, setzt man den benetzten Stopfen fest auf die Entwicklungsflasche *b*.

Die Röhre *a* ist bis zur Hälfte ihrer Höhe mit einem kohlensäurefreien Ammoniak gefüllt. Man prüft dies Ammoniak, indem man es mit etwas Kalkwasser oder Chlorcalcium versetzt und dann zum Kochen erhitzt, wobei es ganz klar bleiben muss. Sollte es trübe werden, so vermischt man eine grössere Menge des Ammoniaks mit etwas Chlorcalcium, erhitzt bei mässigem Verschlusse bis zum Trübwerden und lässt dann absetzen. Das Chlorcalcium muss von jeder Beimengung von Chlormagnesium frei sein, worauf man es vorher mit Kalkwasser zu prüfen hat.

Ich ziehe es vor, das Ammoniak ohne Zusatz von Kalksalz vorzulegen, weil man dann die Röhre *a* mit Wasser reinspülen kann, was nicht der Fall ist, wenn sich in derselben kohlensaurer Kalk, welcher festhaftet, gebildet hat.

Die vorgelegte Flasche *c* enthält noch einmal Ammoniak oder Barytwasser, um etwa entgangene Kohlensäure festzuhalten. Bei vorsichtiger

Entwicklung hat sie zwar eine Trübung mit Chlorcalcium gegeben, jedoch eine sehr schwache.

Sobald der Apparat so zusammengesetzt ist und man den Stopfen von *b* noch einmal festgesetzt und aussen mit Wasser bespritzt hat, lässt man die Salzsäure durch leises Drücken des Quetschhahns tropfenweise zu der kohlensauren Verbindung laufen. Dieser setze man vorher etwas Lackmustinctur zu, um der Uebersättigung mit Säure aus dem Augenschein sicher zu sein. Sobald das kohlensaure Gas sich reichlicher entwickelt, sinkt die Flüssigkeit in dem der Entwicklungsflasche nächsten Schenkel der Absorptionsröhre und steigt im anderen (Fig. 69 b a. v. S.), und wenn die Oberfläche das Knie erreicht, steigen die Gasblasen langsam an der schiefen Fläche der Glasröhre in die Höhe. Auf diesem Wege sieht man sie deutlich kleiner werden, wenngleich niemals ganz verschwinden. Jeder Schenkel der Absorptionsröhre fasst die ganze Menge der Flüssigkeit; es kann deshalb keine Absorptionsflüssigkeit in die Entwicklungsflasche *b* gelangen. Sollte es aber doch geschehen, so lässt man mehr Säure in *b* fliessen und treibt die etwa zurückgetretene Kohlensäure wieder aus. Ob etwas aus *c* in *a* übertritt, ist gleichgültig, da der Inhalt beider doch nachher gemischt wird.

Die Flasche *b* hat mit Absicht keine sogenannte Sicherheitsröhre erhalten. Als dritte Oeffnung verdirbt sie den Kork zu sehr und macht leicht undicht; das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *a* in *b* kann, wie eben gezeigt wurde, schon durch die Gestalt von *a* nicht geschehen, und ein Ansaugen an der Röhre von *c* kann wegen des Ammoniaks an sich nicht geschehen. Es muss also noch das in der Flasche *b* in Flüssigkeit und Luft enthaltene kohlensaure Gas in die lange Röhre getrieben werden. Man klemmt die Röhre *a* in einen Retortenhalter, dass beide Flaschen, *b* und *c*, frei in der Luft schweben. Unter *b* bringt man jetzt eine Weingeistflamme, erhitzt zum Kochen und hält dasselbe eine Zeit lang an. Dann sauge man bei geöffnetem Quetschhahn langsam an der Flasche *c* durch eine mit Kohlenstückchen gefüllte Röhre, um alle Kohlensäure in die Absorptionsröhre überzuführen.

Die Flüssigkeit in der Röhre *a* enthält den ganzen Gehalt der Kohlensäure im gebundenen Zustande. Man löst nun die Absorptionsröhre von allen Theilen ab und lässt die Flüssigkeit durch das dünne Ende in eine Kochflasche laufen, indem man in das weite Ende einen Strahl gekochten destillirten Wassers hineintreibt; den Inhalt der Flasche *c* giesst und spült man in dieselbe Kochflasche. Man setzt dem Ammoniak eine Lösung von Chlorcalcium zu.

Seltsamer Weise entsteht hierbei nicht immer ein Niederschlag, besonders nicht, wenn die Absorptionsflüssigkeit kalt geblieben ist. Sogar löst sich die beim ersten Zugiessen des Chlorcalciums zuweilen entstehende schwache Trübung wieder vollständig auf. Wenn man aber die Kochflasche lose bedeckt auf eine Weingeistflamme setzt, so entstehen am Boden weisse, trübe Wolken, welche sich mit der zunehmenden Hitze ver-

mehren und sich, wenn die Flüssigkeit einmal gekocht hat, rein absetzen. War die Flüssigkeit nicht genug erhitzt, so giebt sie nach dem Filtriren durch ferneres Erhitzen neue Niederschläge, oft nach zwei- bis dreimaligem Filtriren. Es ist deshalb am sichersten, die Flüssigkeit bis zum sichtbaren Kochen zu erhitzen. Dies fand bei 77° R. wegen des Ammoniakgehaltes statt. Eine einmal zum Kochen erhitzte Flüssigkeit hat sich nachher niemals wieder getrübt.

Leitet man in gleicher Weise kohlensaures Gas in eine Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit ebenfalls nicht sogleich, und oft nicht nach längerer Zeit; durch Erwärmung tritt aber sogleich Fällung ein. Leitet man das Gas in eine erhitzte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak, so tritt sogleich Fällung des kohlensauren Kalks ein. In welcher Art hier Kohlensäure, Kalk und Ammoniak gleichzeitig in Lösung sind, ist nach gewöhnlichen chemischen Ansichten nicht zu begreifen, wenn man annimmt, dass kohlensaures Gas, zu flüssigem Ammoniak geleitet, damit sogleich kohlensaures Ammoniumoxyd gebe. Dieses Salz muss aber mit Chlorcalcium unter allen Umständen kohlensauren Kalk niederschlagen, und dies geschieht auch, wenn man gelöstes kohlensaures Ammoniak damit zusammenbringt.

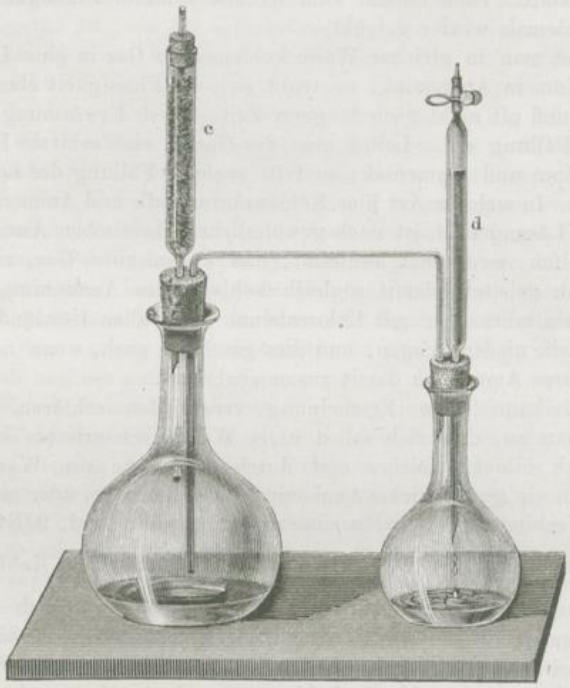
Man kann diese Erscheinung verschieden erklären. Entweder nimmt man an, dass sich selbst unter Wasser wasserleeres kohlensaures Ammoniak bildet, welches erst durch Aufnahme von Wasser in der Wärme in ein gewöhnliches Ammoniumoxyd übergeht; oder man betrachtet die Verbindung als carbaminsaures Ammoniumoxyd, $2(NH_3 + CO_2) = NH_4O + \frac{CO}{NH_2} + CO_2$. Hier wäre in einem Atom Kohlensäure ein Atom Sauerstoff durch Amid vertreten (s. Handwörterbuch der Chemie I. Supplem. S. 157; Otto-Graham, 2. Bds. 2. Abth. S. 350). Allein diese Ansicht erklärt die Erscheinung auch nicht, denn die Formel zeigt einen Gehalt an gemeinem kohlensauren Ammoniumoxydsalz, welches Chlorcalcium wenigstens zum Theil fällen müsste, was aber nicht stattfindet; sodann soll Kohlensäure von einem Körper zersetzt werden, der gar keine Affinität zu Sauerstoff zeigt. Dies ist unwahrscheinlich. Ich betrachte den Körper als eine Verbindung ohne innere Gliederung von der Zusammensetzung CH_3NO_2, welche durch Aufnahme von Wasser in ein gemeines Ammoniumoxydsalz übergeht.

Der zweite Apparat, dessen man sich mit sehr gutem Erfolge bedient und welcher bei einer vollständigen Absorption des kohlensauren Gases demselben gar keinen Druck darbietet, ist in Fig. 70 (a. f. S.) abgebildet. Das Gas wird, wie in Fig. 69, in der Flasche *b* zur rechten Seite durch hinzutröpfelnde Salzsäure entwickelt und geht durch die Glasröhre in die grössere Flasche *a*, welche zur linken Hand gezeichnet ist, über. Diese enthält flüssiges Ammoniak, welches durch die mit groben Glassplittern gefüllte Röhre *c* nach Wegnahme der oberen losen Verschliessung eingegossen wird. Diese Glassplitter bleiben dadurch mit Ammoniak befeuch-

tet und verschlucken die Reste von kohlensaurem Gase, welches nicht in der Flasche *a* selbst verschluckt worden ist.

Die Arbeit wird in der folgenden Ordnung vorgenommen. Man macht die Flasche *a* mit der Röhre *c* zuerst fertig, füllt die Röhre *d* mit

Fig. 70.



Kohlensäurebestimmung.

Salzsäure und steckt sie in den Kork. Jetzt bringt man die gewogene Substanz mit etwas Wasser und Lackmustinctur in *b* und setzt den vorher befeuchteten Korkstopfen fest ein. Man lässt nun die Säure zur Substanz und treibt endlich, wie oben beschrieben wurde, durch mehrmaliges Kochen und Ansaugen alle Reste von Kohlensäure aus *b* in *a*. Die Glasröhre taucht in *a* nicht bis in das Ammoniak, sondern endigt etwa ganz nahe darüber. Es ist zweckmässig, das Ammoniak in *a* etwas zu erwärmen, damit der leere Raum der Flasche mit Ammoniakdämpfen gefüllt sei. Bei reichlicher Entwicklung von Kohlensäure sieht man das kohlensaure Ammoniak in Gestalt leichter Nebel in dem Glase *a* entstehen. Diese können nicht entweichen, weil sie jedenfalls die mit wässerigem Ammoniak benetzten Glassplitter passiren müssen.

Nachdem Alles erkaltet ist, nimmt man die Flasche *b* weg und den durchbohrten Kork der Röhre *c*, und spült mit ausgekochtem destillirten

Wasser alles an den Glassplittern haftende in die Flasche. Jetzt hebt man sämmtliche Röhren von *a* ab, spritzt das Ende der Entwicklungsröhre mit destillirtem Wasser ab und legt sie zur Seite. In die Flasche *a* giesst man eine Lösung von Chlorcalcium, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und bringt das gut ausgewaschene Filtrum in die gereinigte Flasche *a* zurück, in welcher man den kohlensauren Kalk mit Salpetersäure und Natron titrirt.

Es bleibt nun noch übrig, die Zuverlässigkeit dieser Methode durch Analysen von Körpern von bekannter Zusammensetzung nachzuweisen. Die strengste Probe, welcher man die Methode unterwerfen kann, besteht darin, dass man eine gewogene Menge kohlensauren Kalk direct mit der Salpetersäure titrire, dann eine gleiche Menge kohlensauren Kalk im Apparate zersetze und die Kohlensäure wieder in kohlensauren Kalk überführe, was durch die Operation von selbst geschieht. Wenn der aus der Kohlensäure gebildete kohlensaure Kalk eben so viel Säure sättigt, als der ursprüngliche kohlensaure Kalk, so ist die Methode richtig.

1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk erforderte 20 CC. Normalsalpetersäure.

1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk im Apparate Fig. 69 zersetzt und wiedergebildet, erhielt 23,5 CC. Salpetersäure und 3,4 CC. Normalkali; es sind also 20,1 CC. Salpetersäure verbraucht worden. Zwei Repetitionen gaben die Zahlen 23,8 CC. Säure und 3,8 CC. Natron, und 24,05 CC. Säure gegen 4,05 CC. Natron; also in beiden Fällen 20 CC. Säure.

Derselbe Versuch, im Apparate Fig. 70 wiederholt, gab 21 CC. Säure gegen 1 CC. Natron = 20 CC. verbrauchter Säure. Zur Vergleichung mit der Gewichtsanalyse würde ich ersuchen, aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk durch Entwicklung und Wiederverdichtung genau wieder 1 Grm. herzustellen.

Die Absorption ist so vollständig, dass man in vielen Fällen eher einen kleinen Ueberschuss an Kohlensäure, als ein Manco erhält. Dies rührt wahrscheinlich von hinzutretender atmosphärischer Kohlensäure her.

So erhielt ich bei demselben Versuche, wenn er langsamer geführt wurde und die Luft nicht sorgfältig vom Filtrum abgehalten war, die Zahlen 20,35 und 20,5 statt 20. Namentlich wurde das letzte Resultat in einem Falle erhalten, wo die filtrirte Flüssigkeit durch Kochen sich noch einmal trübte und also wieder auf das Filtrum gebracht werden musste. Es war bei diesem Versuche der Niederschlag in vier Gläsern enthalten. Der Versuch wurde zu Ende geführt, um die Wirkung einer übereilten Filtration kennen zu lernen, und sie stellte sich ganz einfach als ein unberechtigter Ueberschuss an Kohlensäure heraus.

---

§. 35. Zinkoxyd.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
36. Zink	Zn	32,53	3,253	0,03253
37. Zinkoxyd . .	Zn O	40,53	4,053	0,04053

Das Zink und Zinkoxyd kann nicht gut direct mit Normalsäure und Alkali gemessen werden, wohl aber mit dem von Kieffer vorgeschlagenen Kupferoxyd-Ammoniak. Die Zusammensetzung und Anwendung dieser Flüssigkeit wird unter Acidimetrie (S. 126) beschrieben werden. Wenn es sich um reines Zinkoxyd oder kohlensaures handelt, so löse man dasselbe in gemessenen Mengen normaler Salpetersäure, und bestimme den Ueberschuss der Säure durch normales schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Das Ende der Erscheinung ist eingetreten, wenn die ganz klare, auf einem schwarzen Untergrunde stehende Flüssigkeit eine leichte nicht mehr verschwindende Trübung zeigt. Ist das Zinkoxyd mit anderen Oxyden oder Erden gemengt, so muss es erst analytisch davon getrennt werden. Die Beschreibung dieser Operationen gehört in den praktischen Theil.

Bei der Concentration der normalen Flüssigkeit ist es zweckmässig, nicht mit zu kleinen Mengen Substanz zu arbeiten.

1 Grm. frisch geglühtes reines Zinkoxyd wurde in 30 CC. Normalsalpetersäure gelöst und es mussten 5,3 CC. normale Kupferoxyd-Ammoniak-Flüssigkeit zugesetzt werden, bis eine bleibende Trübung entstand. Es sind demnach 24,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,04053 multiplicirt geben 1,001 Grm. Zinkoxyd.

Die Bestimmung des freien Zinkoxydes hat keinen Werth, denn wenn es rein ist, so kann man es wägen, und wenn es nicht rein ist, kann man es nicht titriren.

Bittererde. §. 36.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
38. Bittererde . .	MgO	20	2	0,02

Die Bittererde im reinen und kohlensauren Zustande wird wie das Zinkoxyd im vorhergehenden Paragraphen, mit Normalsalpetersäure und rückwärts mit normalschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt.

Blei. Bleioxyd. §. 37.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N.-Salpeters. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. N.-Salpeters. ist gleich
39. Blei	Pb	103,57	10,357	1,10357 Grm.
40. Bleioxyd . . .	PbO	111,57	11,157	0,11157 „

Das Blei lässt sich als Oxyd und im kohlensauren Zustande leicht alkalimetrisch bestimmen, indem man es in normaler Salpetersäure löst, und den Ueberschuss mit normalem kohlensauren Natron zurück misst. Lackmus wird dabei nicht angewendet, sondern das Ende der Erscheinung wird dadurch erkannt, dass die klare, auf schwarzer Unterlage stehende Flüssigkeit milchig trüb wird und bleibt. Es zeigt dies das Ende der Sättigung der freien Säure und den Anfang einer Fällung von kohlensaurem Bleioxyd an. Dieser Körper ist so eigenthümlich leicht sichtbar,

dass man darin einen sehr empfindlichen Indicator besitzt. Gäben die Bleisalze nicht mit so vielen Körpern Niederschläge, so könnte man einen kleinen Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd statt der Lackmustinctur als Indicator in der Alkalimetrie benutzen. Säuren, die keinen Niederschlag damit geben, wie Salpetersäure, lassen sich in der That in dieser Art sehr scharf bestimmen. Dagegen Essigsäure trotz dieser Bedingung doch nicht, weil eine verdünnte Essigsäure kohlensaures Bleioxyd nicht mehr zersetzt, wie dies aus der Fabrikation des gefällten Bleiweisses bekannt ist.

Man wendet die Normalsalpetersäure zur Bestimmung des Bleioxydes unter gleichzeitiger Erwärmung an.

Die Angaben sind im System richtig, auch kann die Salpetersäure auf Blei oder Bleioxyd gestellt werden.

2 Grm. gefälltes kohlensaures Bleioxyd wurden in der Wärme mit 16,2 CC. Salpetersäure (von dem Factor 0,996) gelöst und dagegen 1,2 CC. eines gleichwerthigen kohlensauren Natrons verbraucht. Es bleiben also 15 CC. Salpetersäure übrig, welche mit 0,996 multiplicirt 14,94 CC. Normal geben. Diese mit 0,11159 multiplicirt geben **1,666** Grm. Bleioxyd.

2 Grm. desselben kohlensauren Bleioxyds im Platintiegel gelb geglüht hinterliessen **1,664** Grm. Bleioxyd; also mit genügender Uebereinstimmung.

Man kann sich auch der Lackmustinctur als Indicator bedienen und mit ätzendem Kali rückwärts titriren, bis die violette Farbe eintritt. In diesem Falle ist es räthlich, mit neutralem schwefelsauren Natron oder Kali sämmtliches Blei zu fällen, und ohne Filtration fort zu operiren. Es wird dadurch in der Neutralität nichts geändert, indem schwefelsaures Bleioxyd gefällt wird und salpetersaures Natron entsteht.

So wurden aus 1 Grm. gelösten Bleies als Mittel zweier Versuche 0,9995 Grm. Blei erhalten.

Hat man das Blei als schwefelsaures Oxyd erhalten, oder ist letzteres mit Gangart gemengt, so lassen sich beide durch Digestion mit kohlensaurem und reinem Ammoniak vollständig in kohlensaures Bleioxyd verwandeln und dies dann in obiger Weise bestimmen. Von allen Maassbestimmungen des Bleies hat die alkalimetrische noch die besten Resultate gegeben.

Gebundene Schwefelsäure. §. 38.

a. Als Restmethode durch Barytsalze.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N.-Salpeters. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. N.-Salpeters. ist gleich
41. Schwefelsaures Natron . . .	$SO_3 + NaO$	71	7,1 Grm.	0,071 Grm.
42. Glaubersalz . .	$SO_3 + NaO + 10HO$	161	16,1 „	0,161 „
43. Schwefelsaures Kali	$SO_3 + KO$	87,11	8,711 „	0,08711 „

Obgleich hier eine Säure bestimmt wird, so ist die Operation dennoch eine alkalimetrische, da man eine unbekannte Menge kohlensauren Baryts alkalimetrisch bestimmen muss, um das Maass der Schwefelsäure aus dem Rest zu erhalten.

Die hier zu beschreibende Methode der Schwefelsäurebestimmung auf alkalimetrischem Wege wurde von meinem Sohne Carl*) gefunden. Sie schliesst sich an die Kohlensäurebestimmung an.

Wenn ein lösliches Barytsalz mit reinem kohlensauren Ammoniak oder Natron gefällt wird, so ist der ausgewaschene kohlensaure Baryt das Maass für den Gehalt an Baryt oder an Kohlensäure. Derselbe wird nämlich durch Normalsalpetersäure gelöst und durch ein gleichwerthiges Aetzkali rückwärts zur blauen Farbe des Lackmus geführt. Man ersieht daraus die CC. der gesättigten Salpetersäure, welche selbst vorher auf kohlensauren Baryt gestellt war. War aber der bekannten Menge des Barytsalzes vorher durch Schwefelsäure eine unbekannte Menge Baryt entzogen worden, so kann man durch Ausfällung des überschüssigen Baryts, welcher in jedem Falle vorhanden sein muss, im kohlensauren Zustande und Titrirung desselben diese Menge finden, und aus der bekannten ganzen Menge des Barytsalzes diejenige Menge, welche durch die Schwefelsäure gefällt war, und somit auch die Schwefelsäure selbst.

Man sollte also vermuthen, dass bei dieser Operation zwei Filtrationen nöthig wären. Es hat sich jedoch ausgewiesen, dass man mit einer Fil-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 165.

tration ausreicht und dass man nach der Fällung durch das schwefelsaure Salz in derselben Flüssigkeit die Fällung des überschüssigen Baryts durch kohlensaures Ammoniak vornehmen kann, indem bei dem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels und auch überhaupt der schwefelsaure Baryt nicht durch das kohlensaure Ammoniak zersetzt wird.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu begründen, wurden die Versuche mit reinen Salzen in bekannter Menge vorgenommen.

3 Grm. feingeriebener und heiss getrockneter salpetersaurer Baryt wurde mit kohlensaurem Ammoniak kochend gefällt, filtrirt und heiss ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf rothes Lackmuspapier wirkte. Das nasse Filtrum wurde mit dem Niederschlage in die Fällungsflasche zurückgebracht, Lackmustinctur zugefügt und aus der Bürette 25 CC. Normalsalpetersäure zugefügt. Nach dem Wegkochen und Aussaugen der Kohlensäure wurde mit Normalkali zurücktitrirt und genau 2 CC. davon verbraucht. Es waren also 23 CC. Salpetersäure gesättigt. Das Atomgewicht des salpetersauren Baryts ist 130,54. Multipliciren wir davon den tausendsten Theil mit 23, so erhalten wir 3,0024 Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm., welche genommen worden sind. Es geht daraus hervor, dass die Normalflüssigkeit richtig ist und dass der gefällte kohlensaure Baryt ein Maass des Baryts ist.

Nun wurden wiederum 3 Grm. salpetersaurer Baryt abgewogen, gelöst und demselben 1,5 Grm. trocknes schwefelsaures Kali zugesetzt und die Zersetzung durch längere Digestion in der Wärme befördert; alsdann wurde ohne Filtration der Rest des Barytsalzes kochend mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von etwas reinem gefällt. Es folgte Filtration und Auswaschung.

Das nasse Filtrum wurde in der Fällungsflasche mit 10 CC. Normalsalpetersäure erwärmt und mit Normalkali blau titrirt. Es wurden 4,3 CC. desselben gebraucht, folglich waren von dem kohlensauren Baryt 10 — 4,3 = 5,7 CC. Salpetersäure gesättigt gewesen. Ohne den Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten wir, wie im ersten Falle, 23 CC. gebraucht; es sind deshalb 23 — 5,7 = 17,3 CC. Salpetersäure weniger verbraucht worden. Diese sind das Maass des schwefelsauren Kalis. Wenn sein Atomgewicht 87,11 ist, so ist 0,08711 mal 17,3 = **1,507** Grm. schwefelsaurem Kali statt 1,500 Grm.

Die Wiederholung desselben Versuches ergab genau dieselben Zahlen.

4 Grm. salpetersaurer Baryt und 2 Grm. schwefelsaures Kali, wie oben, zersetzt, sättigten 7,7 CC. Normalsalpetersäure. Ohne Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten sie 30,66 CC. gesättigt.

30,66 — 7,7 oder 22,96 Normalsalpetersäure sind also das Maass des schwefelsauren Kalis. Es ist aber 22,96 . 0,08711 = **2,000045** Grm. schwefelsauren Kalis statt 2 Grm., welche angewendet waren.

Da die jedesmalige Abwägung des salpetersauren Baryts zu mühsam erschien, derselbe aber zu schwer löslich ist, um eine Normallösung desselben zu machen, so wurde reines krystallisirtes Chlorbaryum versucht

und eine Normallösung von 122,05 Grm. im Liter dargestellt. Diese Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, musste die Normalsalpetersäure Volum gegen Volum sättigen.

In zwei Versuchen wurden auf 10 CC. der Normalchlorbaryumlösung 10,09 und 9,95 CC. Salpetersäure verbraucht, im Mittel 10,02 CC. Die Flüssigkeit war also gut.

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Flüssigkeit gebraucht.

1 Grm. trocknes schwefelsaures Natron erhielt 20 CC. Normalchlorbaryumlösung. Der ungefällte Baryt, in kohlensauren verwandelt, forderte 5,9 CC. Normalsalpetersäure. Diese von 20 CC. abgezogen, lassen 14,1 CC. als Maass des schwefelsauren Natrons übrig.

14,1 mal 0,071 geben 1,001 statt 1 Grm. trocknen schwefelsauren Natrons.

Die Zuverlässigkeit der Methode ist auch durch diesen Versuch genügend bewiesen.

Es wurde deshalb diese Bestimmungsmethode zu technischen Zwecken in Aussicht genommen und bei Gegenwart fremder Salze geprüft. Es wurde ein Gemenge von 4 Thln. reinem kohlensauren Natron und 1 Thl. trocknem schwefelsauren Natron gemacht, und 2,5 Grm dieses Gemenges, was also 0,5 Grm. schwefelsaures Natron enthielt, abgewogen. Es konnte damit zuerst die alkalimetrische Titrirung mit Normalsalpetersäure und Normalkali (welches schwefelsäurefrei sein musste) vorgenommen werden und dieselbe Probe zweckmässig zur Schwefelsäurebestimmung angewendet werden. Nachdem alsdann die Flüssigkeit blau geworden und der Gehalt an kohlensaurem Natron bestimmt ist, wird sie schwach angesäuert und die Normalchlorbaryumlösung hinzupipettirt.

Es wurden im vorliegenden Falle 10 CC. derselben zugegeben und dann wie oben verfahren. Der kohlensaure Baryt erforderte 2,98 CC. Normalsalpetersäure; es waren also 10 — 2,98 = 7,02 CC. gesättigt, welche das Maass des schwefelsauren Natrons sind. Diese mit 0,071 multiplicirt, geben 0,49842 Grm. schwefelsaures Natron statt 0,5 Grm. Es fehlen also hier 0,00158 Grm.

2 Grm. geglühte Landpottasche von der Mosel wurden gelöst, mit Salzsäure übersättigt, mit 10 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und wie oben behandelt. Es wurden 4,17 CC. Normalsalpetersäure gesättigt, folglich waren 10 — 4,17 = 5,83 CC. zersetzt. Diese mit 0,08711 multiplicirt, geben 0,5078 Grm. = 25,39 Proc. schwefelsaures Kali.

Eine zweite Analyse derselben Pottasche gab 25,1 Proc. schwefelsaures Kali.

Um die Schwefelsäure in solchen Salzen zu bestimmen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben, muss die Basis erst mit kohlensaurem Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron; man hat alsdann die Zusammensetzung einer rohen Soda und behandelt sie auch

ebenso. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Normalchlorbaryumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt.

1 Grm. krystallisirter chemisch reiner Zinkvitriol wurde mit kohlensaurem Natron kochend zersetzt, das Filtrat mit 20 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und die Operation in bekannter Weise zu Ende geführt. Der kohlensaure Baryt sättigte 13 CC. Säure. Es sind also 20 — 13 = 7 CC. Säure das Maass des schwefelsauren Zinkoxyds. Das Atomgewicht ist 143,2, und 7 mal 0,1432 geben **1,002** Grm. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd statt 1 Grm.

Bei dieser Analyse hat man nur eine Filtration mehr. Man muss so lange auswaschen, als die ablaufende Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt, noch auf Schwefelsäure reagirt. Man bedient sich dazu der Normalchlorbaryumlösung selbst, die man in einer Quetschhahnbürette hat, so dass die zur Reaction verbrauchten Mengen selbst in der Analyse eingeschlossen sind.

Dem Filtrat setzt man sogleich Lackmusauszug hinzu, wodurch man den Sättigungspunkt mit Salzsäure nachher leichter erkennt. Ebenso erkennt man auch nachher die Uebersättigung mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak, wenn der Ueberschuss des Baryts gefällt wird.

Ein Kupfervitriolkrystall wog 2,082 Grm.,

Normalchlorbaryumlösung 20 CC.,

Normalsalpetersäure auf den kohlensauren Baryt 3,35 CC.

Es sind also 20 — 3,35 = 16,65 CC. Normalsalpetersäure das Maass des Kupfervitriols. Atomgewicht 125; also 16,65 mal 0,125 = **2,08125** Grm. statt 2,082 Grm. krystallisirten Kupfervitriol.

b. Directe Methode, als kohlensaures Bleioxyd.

Man fällt die Schwefelsäure mit einem Bleioxydsalz als schwefelsaures Bleioxyd, und wäscht dasselbe mit Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Bleioxyd durch Schütteln gesättigt ist. Den ausgewaschenen Niederschlag spritzt man vom Filter in eine Kochflasche und versetzt mit kohlensaurem und reinem Ammoniak. Das schwefelsaure Bleioxyd wird dadurch sehr leicht zersetzt, und in kohlensaures verwandelt. Man wäscht auf demselben Filtrum mit heissem Wasser aus, worin das kohlensaure Bleioxyd so gut wie unlöslich ist.

Man spritzt wieder vom Filtrum herunter in ein Becherglas und setzt gemessene Normalsalpetersäure zu, bis unter Erwärmen das kohlensaure Bleioxyd gelöst ist. Man filtrirt wieder durch dasselbe Filtrum, wäscht aus, erhitzt bis nahe zum Kochen und misst die freie Salpetersäure rückwärts mit normalkohlensaurem Natron. Sobald die erste Trübung stehen bleibt ist der Versuch beendigt (s. S. 116).

0,4355 Grm. neutrales schwefelsaures Kali, als kohlensaures Bleioxyd gemessen, erhielt 7 CC. Normalsalpetersäure, dagegen 2 CC. Normalkali = 5 CC. Normalsalpetersäure = **0,43555** Grm. schwefelsaures Kali. **0,8711** Grm. schwefelsaures Kali gab **0,862389** Grm. schwefelsaures Kali.

c. Directe Methode, als kohlensaurer Strontian.

In ganz ähnlicher Art kann man die Schwefelsäure direct durch Strontiansalze bestimmen. Es ist bekannt, dass der schwefelsaure Baryt schwerer löslich ist als der schwefelsaure Strontian. Gerade aus diesem Grunde lässt sich der gefällte schwefelsaure Baryt nicht durch Digeriren mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzen, wohl aber der schwefelsaure Strontian, wie Rose*) nachgewiesen hat. Dagegen ist der schwefelsaure Strontian nicht so empfindlich gegen freie Salpetersäure wie das schwefelsaure Bleioxyd. Auf diese Eigenschaften gründet sich die folgende maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Man fällt die Schwefelsäure aus einer angesäuerten Flüssigkeit durch Chlorstrontium oder salpetersauren Strontian, und lässt jedenfalls den Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit stehen. Man bringt auf ein Filtrum, lässt ablaufen, und süsst dann mit möglichst wenig warmem destillirten Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Strontian gesättigt ist, bis die ablaufenden Tropfen mit kohlensaurem Natron keine Trübung mehr erzeugen. Den Niederschlag spritzt man von dem Filtrum in ein Becherglas, was sehr leicht vollständig geschieht, da dieser Niederschlag gar nicht haftet. Man digerirt mit kohlensaurem Natron, bringt auf dasselbe Filtrum zurück und süsst mit heissem destillirten Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit auf violettes Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das Filtrum bringt man mit dem Niederschlag in dasselbe Becherglas, worin die Zersetzung des schwefelsauren Strontians stattgefunden hat, setzt Lackmustinctur hinzu und zersetzt mit einer überschüssigen und gemessenen Menge normaler Salpetersäure, digerirt, um die Kohlensäure zu vertreiben und misst die freie Säure rückwärts mit Normalkali. Man erkennt die vollkommene Zersetzung des schwefelsauren Strontians daran, dass die Flüssigkeit nach der Zersetzung mit Normalsalpetersäure ganz klar wird, indem ein Rest von unzersetztem schwefelsauren Strontian die Klärung desselben verhindern würde. Der schwefelsaure Strontian zersetzt sich übrigens sehr leicht vollständig und die Bestimmung der freien Salpetersäure geschieht mit der grössten Schärfe. Man geht so weit, bis die zwiebelrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett übergegangen ist.

Zur Prüfung wurden zweimal 100 CC. zehent-schwefelsaure Kalilösung = 0,8711 Grm. schwefelsaurem Kali in der angeführten Art behandelt. Es wurden gebraucht:

1) 9,9 CC. Normalsalpetersäure,
2) 9,95 „ „

Bei absoluter Richtigkeit hätten müssen dem Systeme nach 10 CC. Normal = 100 CC. Zehent gebraucht werden. Dies war jedoch nicht zu er-

*) Poggend. Annal. Bd. 95, S. 284.

warten, da die, wenngleich geringe, Löslichkeit des schwefelsauren Strontians einen kleinen Verlust bewirken musste. So gab der Versuch

1) 0,862389 Grm. schwefelsaures Kali,
2) 0,866744 „ „ „

statt des angewendeten 0,8711 Grm. Das Resultat ist sehr befriedigend, und in allen Fällen, wo nicht eine analytische Schärfe erforderlich ist, genügend.

Die beiden letzten Methoden unterscheiden sich von der unter a. beschriebenen dadurch, dass sie directe und keine Restmethoden sind. Bei kleinen Mengen schwefelsaurer Salze ist eine Restmethode immer gefährlich. Erhält man durch Bleisalze und Strontiansalze unter den richtigen Bedingungen keine Niederschläge, so ist auch keine Schwefelsäure vorhanden, während bei grösseren Mengen von Barytsalzen die blosse Differenz zweier Bestimmungen als ein Gehalt von Schwefelsäure angesehen werden würde.

Acidimetrie.

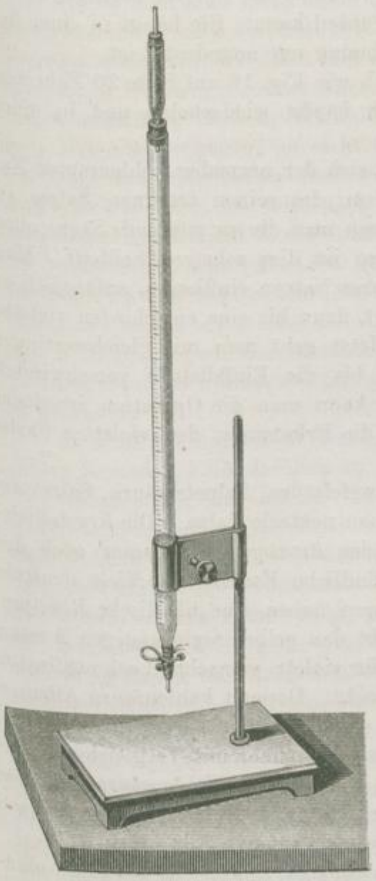
§. 39. Die Acidimetrie oder Säuremessung ist die umgekehrte Operation der Alkalimetrie. Es wird dabei die alkalische Lösung als gegeben vorausgesetzt, und die Wirkung der sauren Substanz gefunden. Man kann dies in einer Operation ausführen oder in zweien. Im ersten Falle bedient man sich einer normalen kohlensäurefreien Aetzkaliflüssigkeit und geht so weit, bis die rothe Farbe der Lackmustinctur in Blau übergeht. Es ist übrigens schwer diese Bedingung vollkommen zu erfüllen, und bei dem kleinsten Gehalte an Kohlensäure, sei es der zu messenden Substanz oder der Maassflüssigkeit, ist eine kurze Zeit die Flüssigkeit violett. Tritt dies ein, so ist auch die violette Farbe das Ende der Operation, weil nun schon doppelt kohlensaures Alkali und freie Kohlensäure vorhanden ist.

Es ist deshalb wesentlich, das normale Kali gegen Absorption von Kohlensäure zu schützen. Dies geschieht in der Bürette, indem man sie oben mit einer Kalkglaubersalzröhre verschliesst (Fig. 71). Es kann nun allein die kleine Menge Flüssigkeit in der Ausflussröhre Kohlensäure anziehen; diese Flüssigkeit lässt man vor jeder Arbeit durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn vollkommen abfliessen. Um aber auch beim Füllen der Bürette gegen Kohlensäure geschützt zu sein, bedient man sich des in Fig. 72 abgebildeten Apparates.

Das Aetzkali ist in einer etwa 1 Liter grossen Flasche enthalten, und diese ist luftdicht mit einem Korke verschlossen, der mit zwei Bohrungen versehen ist. In der einen befindet sich eine Kalkglaubersalzröhre und darüber eine etwa $2^1/_2$ bis 3 Zoll dicke Kautschukkugel mit

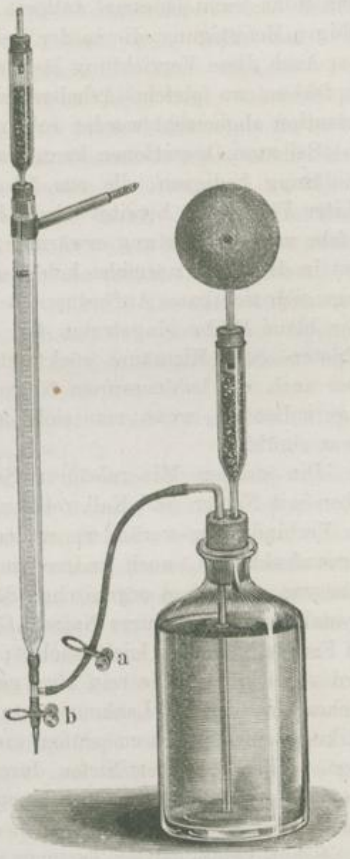
einem seitlich gebohrten Loche. In der zweiten Oeffnung ist eine Glasröhre, welche innen nahe auf den Boden der Flasche geht, und äusser-

Fig. 71.



Kalibürette mit Kalkröhre.

Fig. 72.



Aetzkalibürette mit Aufbewahrung.

lich durch eine Kautschukröhre mit der Bürette in Verbindung steht. Auf dieser Röhre sitzt eine Klemme *a*, und eine zweite *b* nach der Ausflussröhre der Bürette. Ein keines Dreiwegröhrchen von Glas verbindet die Bürette mit der Vorrathsflasche. Oeffnet man die Klemme *a* mit der linken Hand und drückt zugleich auf die Kautschukkugel mit der rechten, indem man mit dem Finger das Loch an der Kugel schliesst, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette auf. Dies kann auch in mehreren Operationen geschehen, wenn man dazwischen die Klemme *a* loslässt, und die Kautschukkugel durch Ausdehnen freie Luft schöpfen lässt. Jeder

Zutritt von Kohlensäure ist dadurch verhindert. Der Apparat ist äusserst bequem in der Handhabung. Oeffnet man *a* allein, so fliesst alle Flüssigkeit in die Flasche zurück und es tritt kohlensäurefreie Luft in die Bürette ein. Es ist dadurch eine grössere Dauer der Bürette bedingt, da sie ohne Mühe leicht jedesmal entleert werden kann. Sie hängt in einer beliebigen Befestigung, die in der Zeichnung nur angedeutet ist.

Auch diese Vorrichtung lässt sich wie Fig. 16 auf Seite 20 Fabriken empfehlen, wo gleiche Arbeiten sich häufig wiederholen und in einer Operation abgemacht werden sollen.

Bei zwei Operationen kann man sich der normalen kohlensauren Natronlösung bedienen, die aus 53 Grm. des reinen trocknen Salzes zu 1 Liter Flüssigkeit bereitet wird. Kann man die zu messende Säure ohne Gefahr vor Verdunstung erwärmen, so ist dies sehr vortheilhaft. Man lässt in die Säure normales kohlensaures Natron einfliessen, anfänglich so lange sich sichtbares Aufbrausen zeigt, dann bis eine entschieden violette oder blaue Farbe eingetreten ist. Jetzt geht man mit gleichwerthiger Salpeter- oder Kleesäure rückwärts bis die Einfallstelle verschwindet. Aber auch mit kohlensaurem Natron kann man die Operation in einem Zuge vollenden, wenn man sich auf die Erkennung der violetten Farbe etwas einübt.

Die starken Mineralsäuren Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, geben mit Natron und Kali vollkommen neutrale Salze. Die krystallisirten Verbindungen verändern weder den Auszug des Lackmus noch des Fernambukholzes, noch andere empfindliche Farbstoffe. Viele neutrale Salze von schwachen organischen Säuren haben eine alkalische Reaction. Krystallisirtes essigsaures Natron färbt den gelben weingeistigen Auszug des Fernambukholzes leicht violett; die violett gemachte Lackmustinctur wird von diesem Salze rein blau gemacht. Doppelt kohlensaure Alkalien machen die violette Lackmustinctur ebenfalls blau. Um die besondere Wirkung eines Salzes zu prüfen, muss man immer mit Vergleichung operiren. Man färbt destillirtes durch Kochen von Kohlensäure befreites Wasser mit violetter Lackmustinctur, vertheilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Gläser und fügt dem einen das zu prüfende Salz hinzu.

Schön krystallisirter Tartarus natronatus zeigte eine deutliche alkalische Reaction, ebenso weinsaures und citronensaures Kali. Dagegen zeigte sich kleesaures Natron vollkommen indifferent.

Ein neues Princip der Acidimetrie ist von Ludwig Kieffer*) mitgetheilt worden. Es liegt darin, dass zur Abstumpfung der Säure nicht ein basischer Körper, sondern zwei derselben angewendet werden, von denen der eine in Wasser löslich, der andere aber in Wasser unlöslich ist; dagegen muss der in Wasser unlösliche Bestandtheil in dem in Wasser löslichen selbst löslich sein. Eine Säure messen kann man überhaupt mit jedem Körper, der sie abstumpft, wenn man die Grenze er-

*) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 386.

kennen kann, wo die letzte Spur Säure verschwunden, und die erste Spur des basischen Körpers noch nicht im Ueberschusse vorhanden ist, statt welchen Momentes man jedoch gewöhnlich den schon begonnenen Ueberschuss als bereits überschrittene Grenze wahrzunehmen pflegt. Basische Körper sind aber nicht allein einfache Oxyde, als Kali, Natron, Ammoniak, sondern auch Verbindungen zweier basischer Körper mit einander, die zwar unter sich wie Base und Säure stehen, einer freien und ausgesprochenen Säure gegenüber aber zusammen als Basis wirken. Diese gemeinschaftliche basische Wirkung geht so lange fort, als noch eine Spur freier Säure gegenüber steht. Ist der letzte Punkt erreicht, so tritt ein neues Spiel der Verwandtschaften ein; die stärkere der beiden Basen macht sich geltend, sie tritt nach Maassgabe ihres Zusatzes an das entsprechende Aequivalent Säure über, welches durch den früheren Zusatz der schwächeren Base gebunden war, scheidet diese Menge der schwächeren Basis ab und lässt gleichzeitig das mit ihr verbunden gewesene Aequivalent der schwächeren Base fallen. Es entsteht also eine Ausscheidung von 2 Aequivalenten der schwächeren Base, und die leiseste Spur des Ueberschusses des Fällungsmittels giebt sich durch eine deutliche Fällung zu erkennen.

Es wird am leichtesten sein, das Spiel dieser Verwandtschaften an einem concreten Falle deutlich zu machen.

Nehmen wir das zuerst von Kieffer angewendete schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak als Bestimmungsmittel an, welches aus einer Bürette in eine Säure fällt. Dieses Salz besteht aus schwefelsaurem Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Ammoniak ist bei der Operation ganz gleichgültig, und nur das Kupferoxyd-Ammoniak ist der acidimetrische Körper. Das Kupferoxyd ist die schwache Base, in Wasser unlöslich, aber löslich in der starken Base, dem Ammoniak. Fällt diese azurblaue Flüssigkeit in eine freie Säure, z. B. in Schwefelsäure, so entsteht schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd, beide werden in Wasser gelöst, und die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Die azurblaue Farbe ist verschwunden und die weit schwächere grüne des Kupfersalzes eingetreten. Beide Farben sind aber ganz unwesentlich und werden nicht beachtet.

Nehmen wir an, es wäre die letzte Spur Schwefelsäure durch Kupferoxyd und Ammoniak eben gebunden worden, so ist noch alles im selben Zustande. Fällt aber nun ein Tropfen der Kupferoxyd-Ammoniaklösung darüber hinein, so bemächtigt sich das Ammoniak der Schwefelsäure, welche im bereits gebildeten schwefelsauren Kupferoxyd schon gebunden war, schlägt das mit der Schwefelsäure verbundene Kupferoxyd als grünes Hydrat nieder, und lässt, da es nun selbst gesättigt ist, auch das mit ihm verbunden gewesene Kupferoxyd ebenfalls als Hydrat fallen. Es muss also bei dem kleinsten Ueberschusse ein deutlicher Niederschlag entstehen, der in den neutralen Salzen der Flüssigkeit ganz unlöslich ist. Diese Trübung ist das eigentliche Zeichen der Beendigung der Operation,

und nicht das Verschwinden der azurblauen Farbe des Kupferoxyd-Ammoniaks.

Statt des Kupferoxyd-Ammoniaks kann man in gleicher Art Zinkoxyd in Natron, Kali oder Ammoniak gelöst, Thonerde in Natron oder Kali gelöst anwenden.

Es wird im ersten Falle Zinkoxydhydrat, im zweiten Thonerdehydrat niederfallen, und es fragt sich nun, welchen dieser Körper man am besten darstellen und bewahren kann, und welcher die deutlichsten Erscheinungen zur Beobachtung darbietet. Bei den dieserhalb angestellten Versuchen fand sich kein Grund, das von Kieffer zuerst vorgeschlagene Kupferoxyd-Ammoniak gegen einen der anderen Körper zu vertauschen. Diese Lösung ist sehr leicht darzustellen, haltbar und giebt die deutlichsten Erscheinungen. Das Thonerdehydrat ist zu kleisterartig durchsichtig, das Zinkoxyd-Natron lässt nach dem Filtriren noch Zinkoxyd fallen.

Die Bereitung und Titrestellung des Kupferoxyd-Ammoniaks geschieht sehr leicht. Man löst schwefelsaures Kupferoxyd in einer genügenden Menge lauwarmen Wassers auf, und setzt Aetzammoniak allmälig hinzu, bis der niedergeschlagene hellgrüne Körper sich wieder beinahe gelöst hat. Es ist wesentlich, dass das Ammoniak mit Kupferoxyd gesättigt sei, damit der Niederschlag copiös werde. Mehr als 1 At. Kupferoxyd kann aber das Ammoniak nicht aufnehmen, so viel nämlich in dem krystallisirten Doppelsalze vorhanden ist, und dies erreicht man sicher, wenn man noch einige Flocken von Kupferoxydhydrat ungelöst zurücklässt. Man filtrirt in den Mischcylinder oder die Mischflasche hinein und stellt den Titre gleichwerthig auf Normalsalpetersäure oder Schwefelsäure. Auf Normalkleesäure kann man ihn nicht stellen, weil sogleich kleesaures Kupferoxyd niederfällt, was die Beobachtung einer ferneren Trübung unmöglich macht.

Zinkoxyd- und Thonerdelösungen kann man auf Kleesäure stellen. Da jedoch die Normalsalpetersäure sehr leicht durch einige Operationen abgeleitet werden kann, so kann darin kein Hinderniss der Anwendung der Methode liegen.

Wenn die Flüssigkeit den normalen Titre hat, so wird sie genau wie das Natron und Ammoniak angewendet, nur dass keine Lackmustinctur gebraucht wird, sondern das Entstehen des Niederschlages als Ende der Operation angesehen wird.

Hat man eine ältere Flüssigkeit, deren Titre zweifelhaft ist, so bestimmt man seinen constanten Factor auf normale Salpetersäure, oder auf eine Salpetersäure, deren constanter Factor auf kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk festgestellt ist. Wir wollen den complicirtesten Fall annehmen.

Es ist eine Salpetersäure vorhanden, deren Factor 0,996 ist. In drei Proben waren:

10 CC.	Salpetersäure	= 11,3 CC.	schwefelsaures	Kupferoxyd-Ammoniak,		
20 „	„	= 22,6 „	„	„	„	„
30 „	„	= 33,8 „	„	„	„	„

Nehmen wir die letzte Zahl als die genauere, weil mit der grössten Menge Substanz erhalten, so stellen 30 CC. der Salpetersäure $30 \times 0{,}996$ oder 29,88 CC. Normalsalpetersäure vor.

Es ist nun $33{,}8\,x = 29{,}88,$

also $x = \frac{29{,}88}{33{,}8} = 0{,}883$

und diese Zahl ist der constante Factor für das in Rede stehende schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak.

Wenn man statt des schwefelsauren Kupferoxydes zur Bereitung der Flüssigkeit salpetersaures Kupferoxyd nimmt, so ist auch die Gegenwart von Baryt, Strontian, Blei, Silber in den sauren Flüssigkeiten nicht ausgeschlossen.

Bei reinen Säuren bietet die Methode keine besondere Vorzüge vor der gewöhnlichen mit Lackmus. Wohl aber findet sie ihre sehr gute Anwendung bei Bestimmung freier Säure in solchen Metallsalzen, die im neutralen Zustande schon röthend auf Lackmus wirken. Ganz ausgezeichnet ist sie bei Bestimmung der freien Säure in den Flüssigkeiten der galvanischen Batterien und bei der fabrikmässigen Darstellung der Vitriole auf Hütten. Ueberhaupt aber ist das Kupferoxyd-Ammoniak zur Säuremessung bei allen jenen Salzen zu gebrauchen, und also auch zur quantitativen Bestimmung der Basen anzuwenden, mit denen es im neutralen Zustande durch den ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag erzeugt. Prüft man die Reihe der Salze durch, so zerfallen sie in Bezug auf das Kupferoxyd-Ammoniak in drei Kategorien.

1. Die neutralen Salze aller Basen, die von Ammoniak nicht gefällt werden, geben mit dem Kupferoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag; dahin gehören Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian.

2. Die neutralen Salze aller Metalloxyde RO, welche von Ammoniak gefällt werden, geben mit dem ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag. Es sind dies die Salze der Zinkreihe, nämlich von Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul. Alle diese Oxyde können acidimetrisch mit dem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt werden.

3. Die neutralen Salze der Thonerdereihe R_2O_3 werden anfänglich durch das Kupferoxyd-Ammoniak nicht getrübt; später aber folgt eine Fällung der Base R_2O_3 allein, und zuletzt erst wird Kupferoxydhydrat gefällt. Dieses Verhalten hängt innig mit der sauren Natur der Oxyde R_2O_3 zusammen und hat zu einer alkalimetrischen Bestimmung der Thonerde (S. 136) geführt. Diese Oxyde können nicht mit dem Kupferoxyd-Ammoniak gemessen werden, selbst nicht der Ueberschuss der Säure, da sie im neutralen Zustande keine Trübung veranlassen. Es gehören hierhin Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd.

Von dieser Methode haben wir schon in der Alkalimetrie bei Zinkoxyd und Bittererde Anwendung gemacht und sie lässt sich überhaupt bei den gewöhnlichen Mineralsäuren mit Vortheil anwenden.

Das Princip der Kieffer'schen Methode ist nicht frei von dem Einwurf, dass der die Endreaction bedingende Niederschlag von basischem Kupfersalz in dem entstehenden Ammoniaksalz nicht unlöslich ist, also erst entstehen kann, wenn dies damit gesättigt ist, und da dieser Zustand der Sättigung abhängig ist von dem Grade der Concentration, sowie davon, ob noch andere und welche, namentlich Ammoniaksalze, vorhanden sind, so entbehrt die Methode der strengen wissenschaftlichen Schärfe, bleibt aber für gewisse technische Untersuchungen vollkommen brauchbar. Dagegen hat die Veränderlichkeit des Gehaltes der ammoniakalischen Kupferlösung dieser Methode bei den Praktikern am meisten geschadet.

---

§. 40. Salzsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
44. Salzsäure . . .	ClH	36,46	3,646 Grm.	0,03646 Grm.

Eine chemisch reine officinelle Salzsäure wurde zu dieser Bestimmung zuerst genommen.

Bei 12° R. = 15° C. wurden 5 CC. in eine Pipette gesogen und in ein tarirtes Gläschen fliessen gelassen. Sie wogen 5,603 Grm. Dies giebt für diese Temperatur ein specif. Gewicht von $\frac{5,603}{5} = 1,1206$. Direct auf einer hydrostatischen Wage gewogen, ergab sie das specif. Gewicht von 1,1239. Die letztere Zahl ist unbedenklich die richtigere, weil die Synnaphie der Salzsäure und des destillirten Wassers verschieden sind, bei der hydrostatischen Wage aber diese Eigenschaft nicht influirt.

Die 5 CC. Salzsäure wurden mit destillirtem Wasser zu 300 CC. verdünnt und daraus jedesmal 100 CC. mit einer Pipette herausgesogen.

1. 100 CC. = 12,6 CC. Normalkali,
2. 100 CC. = 12,6 CC. (von 12,6 bis 25,2 CC.),
3. 100 CC. = 12,6 CC. (von 25,2 bis 37,8 CC.).

Da diese drei Resultate absolut übereinstimmen, so können wir sie als Ganzes nehmen.

Es haben also 5,603 Grm. Salzsäure 37,8 CC. Normalkali gesättigt. 37,8 mal 0,03646 ist = 1,378 Grm. wasserleerer Salzsäure = 24,59 Prc.

Die Ure'sche Tabelle (Graham-Otto, 3. Aufl., Bd. 2., S. 382) giebt für eine Salzsäure von 1,1206 specif. Gewicht den Salzsäuregehalt zu 24,466 Proc. an.

Um den Gehalt an wasserleerer Salzsäure sogleich in Procenten zu erhalten, kann man in der folgenden Art verfahren:

Da 1 Atom = 36,46 Grm. wasserleerer Salzsäure gerade 1 Liter Normalkali sättigt, so müssen 3,646 Grm. Salzsäure genau 100 CC. Normalkali sättigen. Wägt man also 3,646 Grm. der wässerigen Salzsäure ab, so sind die verbrauchten CC. Normalkali die Procente der Salzsäure. Um aber die Salzsäure, deren specif. Gewicht man einmal kennt, nicht zu wägen, kann man sie auch mit einer in Zehntel-CC. getheilten Pipette abmessen. Da die Flüssigkeit einen um so kleineren Raum einnimmt, je grösser ihr specif. Gewicht ist, so muss man das Gewicht in Grammen erst durch das specif. Gewicht dividiren, um die Anzahl CC. zu erhalten, welche dem Gewicht in Grammen gleich sind. 3,646 Grm. Salzsäure von dem specif. Gewicht 1,1239 nehmen einen Raum von $\frac{3,646}{1,1239} = 3,24$ CC. ein.

Es wurden demnach $3^1/_4$ CC. derselben Salzsäure aus einer Pipette in destillirtes Wasser einlaufen gelassen und dieselben, nach Zusatz von Lackmustinctur, mit Normalkali bis zum Erscheinen der blauen Farbe versetzt. In zwei Versuchen wurden gebraucht:

1. von 0 — 24,5 CC.,
2. von 24,5 — 49 CC.

Es waren also direct 24,5 Proc. in zwei Versuchen gefunden worden, welche mit obigen 24,59 Proc. fast analytisch genau stimmen.

Rohe Salzsäure:

5 CC. wogen 5,784 Grm. Specif. Gewicht 1,1568.

Zu 300 CC. verdünnt; davon

1. 100 CC. = 16 CC.,
2. 100 CC. = 15,8 CC.,
3. 100 CC. = 15,8 CC.

Die ganze Menge = 47,6 CC. Normalkali. Diese sind gleich 47,6 mal 0,03646 = 1,735496 Grm. Salzsäure = 30,006 Proc.

---

§. 41. Salpetersäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
45. Wasserleere Salpetersäure .	NO_5	54	5,4 Grm.	0,054 Grm.

Die Stärke der Salpetersäure lässt sich ebenfalls leicht und sicher auf alkalimetrischem Wege bestimmen. Die Erscheinungen sind ganz normal.

5 CC. einer wasserhellen, ganz reinen officinellen Salpetersäure wogen in ein vorher tarirtes Gläschen gelassen, 6,042 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von $\frac{6,042}{5} = 1,2084$.

Direct mit der Wage bestimmt, stellte es sich bei 14° R. zu 1,2056 heraus. Die letztere Zahl ist, wie oben, die richtigere.

Diese 5 CC. = 6,042 Grm. Salpetersäure erforderten zum Hervorbringen der blauen Farbe 32,1 CC. Normalkali, und da das Atom der Salpetersäure 54 ist, so stellen diese 32,1 mal 0,054 = 1,7334 Grm. NO_5 dar, welche in 6,042 Grm. enthalten sind. Dies macht 28,69 Proc.

Da das specif. Gewicht der Salpetersäure sich zu 1,2056 herausgestellt hatte, so nehmen 5,4 Grm. Salpetersäure einen Raum von $\frac{1}{1,2056}$ = 4,48 CC. ein.

Es wurden nun $4^1/_2$ CC. dieser Salpetersäure, was bis auf die verschwindende Grösse von $^2/_{100}$ CC. der obigen Zahl gleich ist, aus einer Pipette in Wasser auslaufen gelassen, und dieses mit Lackmustinctur und Normalkali gemessen.

In zwei vollkommen übereinstimmenden Versuchen wurden jedesmal 28,6 CC. Normalkali verbraucht, welche Zahl dann direct den Procentgehalt an wasserfreier Säure angiebt.

Nach der Tabelle von Ure (Graham-Otto, 3 Aufl., 2. Bd., S. 149) hat eine Salpetersäure von 1,208 specif. Gewicht einen Gehalt von 28,7 Proc., welche Zahl insbesondere mit dem ersten Resultat sehr genau übereinstimmt, indem in der Ure'schen Tabelle sowohl das specif. Gewicht als der Procentgehalt um eine Kleinigkeit höher stehen.

5 CC. einer gelben rauchenden Salpetersäure wogen 7,204 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von 1,4408. Direct mit der Wage be-

stimmt, wurde es zu 1,4336 gefunden. Obige 5 CC. Salpetersäure sättigten 83,5 CC. Normalkali; diese entsprechen 83,5 mal 0,054 = 4,509 Grm. = 62,59 Proc. Salpetersäure.

Das specif. Gewicht einer Salpetersäure, welche 62,59 Proc. enthält, ist nach der obigen Tabelle 1,433.

Das specif. Gewicht der Normalsalpetersäure stellte sich zu 1,0336 heraus. Der Gehalt dieser Säure muss offenbar in Procenten der zehnte Theil eines Atoms, also 5,4 Proc. sein.

Die Tabelle von Ure führt die Säure von 1,037 specif. Gewicht zu einem Procentgehalt von 5,6 an. Davon steht 5,4 um 0,2 ab. Interpolirt man in der Art, dass man die Differenz des Procentgehaltes und des specif. Gewichtes für proportional nimmt, so findet sich in dieser Gegend der Tabelle eine Differenz für 0,8 Proc. gleich einer Differenz von 5 in der dritten Decimale des specif. Gewichts. Demnach ist 0,2 Proc. = 0,0012, und ziehen wir diese von 1,037 ab, so bleiben, nach der Tabelle, 1,0358 als specif. Gewicht einer Säure von 5,4 Proc. Gehalt, wofür wir 1,0336 gefunden haben. Die Differenz ist nur 0,0022, und wo das Rechte liegt, ist damit noch nicht gesagt. In jedem Falle zeigt sich auch hier die Anwendbarkeit der alkalimetrischen Methode für Salpetersäure vollkommen.

Schwefelsäure. §. 42.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
46. Wasserleere Schwefelsäure.	SO_3	40	4 Grm.	0,040 Grm.
47. Schwefelsäurehydrat	$SO_3 + HO$	49	4,9	0,049
48. Saures schwefelsaures Kali .	$KO + 2SO_3 + HO$	136,11	13,611	0,13611
49. Saures schwefelsaures Natron	$NaO + 2SO_3 + HO$	120	12,0	0,120

Die vielfache Anwendung der Schwefelsäure zu alkalimetrischen Messungen lässt schon die umgekehrte Messung der Schwefelsäure durch

Alkalien mit Recht vermuthen. In der That bietet sie auch nicht die geringste Schwierigkeit dar, da die Schwefelsäure eben so intensiv die Lackmustinctur roth färbt, als die Kalilauge blau.

Officinelle verdünnte Schwefelsäure.

10 CC. wogen 11,239 Grm. Specif. Gewicht 1,1239. Sie erforderten zur Sättigung 39,9 CC. Normalkali. Diese sind gleich 39,9 mal 0,049 = 1,9551 Grm. Schwefelsäurehydrat. Da diese in 11,239 Grm. enthalten sind, so machen sie 17,4 Proc. aus. Der Mischung nach sollen sie $^1/_6$ oder 16,66 Proc. enthalten.

Um den Gehalt an Schwefelsäurehydrat sogleich in Procenten zu erhalten, müsste man den zehnten Theil eines Atoms Hydrat oder 4,9 Grm. abwägen. Da die Schwefelsäure ein specif. Gewicht von 1,1239 hatte, so nehmen diese 4,9 Grm. ein Volum von $\frac{4,9}{1,1239} = 4,36$ CC. ein. Dieses Volum aus einer Pipette ausfliessen gelassen, erforderte 17,3 CC. in zwei ganz gleichen Versuchen. Es giebt also diese Methode einen Procentgehalt von 17,3, d. h. $^1/_{10}$ Proc. weniger, als das obige Resultat.

Die Tabelle von Bineau (Graham-Otto, 3. Aufl., 2. Bd., S. 279) giebt für eine Schwefelsäure von 17,3 Proc. das specif. Gewicht 1,1234, was mit obigem Gewichte fast absolut stimmt.

Eine reine destillirte Schwefelsäure, welche aber schon längere Zeit gestanden hatte. Es wurden beliebige Mengen in ein tarirtes Gläschen einfliessen gelassen und dann gewogen.

3,027 Grm. Schwefelsäure erforderten 59,4 CC. Normalkali = 2,9106 Schwefelsäurehydrat; auf die angewandte Menge berechnet = 96,15 Proc.

5,912 Grm. Schwefelsäure zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abpipettirt, erforderten

1. 38,65 CC.,
2. 38,65 CC.,

die ganze Menge also 3 . 38,65 = 115,95 CC. Diese sind gleich 5,68155 Grm. Schwefelsäurehydrat, und auf die angewandte Menge berechnet, 96,102 Proc.

Das specif. Gewicht, mit meiner hydrostatischen Wage bestimmt, stellte sich zu 1,838 heraus, bei 15° R.

Die Bineau'sche Tabelle giebt für 96 Proc. Schwefelsäurehydrat ein specif. Gewicht von 1,8384 (12° R.) an. Die Uebereinstimmung ist sehr gross.

Von dieser Schwefelsäure wurde eine kleine Menge in einem offenen Kölcbhen ins Kochen gebracht und eine Viertelstunde lang darin gehalten. Es gingen dicke Dämpfe von Schwefelsäure weg. Der Kolben wurde, mit einem Uhrglase bedeckt, erkalten gelassen.

Von dieser abgekochten Schwefelsäure wurden abgewogene Mengen mit Normalkali abtitrirt.

2,464 Grm. dieser Schwefelsäure erforderten 49 CC. Normalkali. Diese sind 49 mal 0,049 = 2,401 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,44 Proc.

2,72 Grm. derselben Säure erforderten 54,1 CC. Normalkali. Diese sind = 2,6509 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,45 Proc.

Es hatte sich demnach die Schwefelsäure durch längeres Kochen unter Verlust von viel Säure nur um 1,3 Proc. verstärkt, woraus ersichtlich ist, dass bei einer hochgradigen Schwefelsäure durch ferneres Einkochen nur wenig gewonnen wird, namentlich nicht entsprechend dem Verlust an Brennmaterial und Arbeit, und dass man, wie auch Marignac gefunden, niemals durch Einkochen das eigentliche reine Hydrat erhält, vielmehr eine geringerhaltige Schwefelsäure übrig bleibt. Ferner leuchtet ein, wie unsicher, ja unrichtig die früheren maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der Alkalien sein mussten, welche die durch Abdestilliren von etwas Säure dargestellte Schwefelsäure als das wirkliche Hydrat zur Grundlage nahmen. Nur dadurch, dass die beim Sättigen entstehenden doppelt kohlensauren Alkalien lange vor dem Ende der Zersetzung eine Färbung der Lackmustinctur bewirkten, blieb dies Sachverhältniss unerörtert. Bei der so langsam verlaufenden Farbenänderung konnte man nicht daran denken, eine so feststehende Thatsache in Zweifel zu ziehen.

Nordhäuser Vitriolöl.

1. 1,737 Grm. desselben forderten 37,4 CC. Normalkali,
2. 1,456 Grm. desselben forderten 31,3 CC. Normalkali.

Die erste Quantität berechnet sich zu

105,504 Proc. Schwefelsäurehydrat
oder 85,12 Proc. wasserleerer Schwefelsäure,

und die zweite Menge zu

105,34 Proc. Schwefelsäurehydrat
oder 86 Proc. wasserleerer Schwefelsäure.

Die nach der Formel $SO_3 + HO$ zusammengesetzte Schwefelsäure, welche aber nicht vorkommt und nur durch Vermischen von englischer Schwefelsäure und Nordhäuser dargestellt werden kann, würde 81,63 Proc. wasserleerer Schwefelsäure enthalten, was zum Vergleiche mit obigen Zahlen dient.

Auch das saure schwefelsaure Kali und Natron kann hier betrachtet werden, indem seine freie Säure sehr leicht auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann.

3 Grm. gepulvertes, längere Zeit aufbewahrtes saures schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und mit Normalkali abgestumpft, erforderten 20,4 CC. Da das Atomgewicht des Salzes $KO + 2SO_3 + HO = 136,11$ ist, so müssen die CC. Normalkali mit 0,13611 multiplicirt werden. In diesem Falle geben 20,4 CC. 2,77664 Grm. = 92,55 Proc. saures schwefelsaures Kali von obiger Formel.

3 Grm. desselben Salzes, aber vorher etwas getrocknet, forderten 20,6 CC. Normalkali = 2,804 Grm. = 93,46 Proc. des reinen Salzes.

Als von diesem Salze ein Theil mit etwas Schwefelsäurehydrat zusammengeschmolzen und im Platintiegel bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt wurde, erhielt man ein sehr schön weisses Salz, welches sich an der Luft gut trocken hielt, aber dennoch etwas freie Schwefelsäure enthielt. Es waren nämlich

1. 2 Grm. = 15,1 CC. Normalkali = 2,0552 Grm. = 102,76 Proc. saures schwefelsaures Kali,
2. 3 Grm. = 22,5 CC. Normalkali = 3,0624 Grm. = 102,08 Proc. saures schwefelsaures Kali,
3. 3 Grm. = 22,6 CC. Normalkali = 3,076 Grm. = 102,53 Proc. saures schwefelsaures Kali.

Man ersieht daraus, dass sich das geschmolzene saure schwefelsaure Kali nicht als alkalimetrisches Mittel an die Stelle der Kleesäure setzen lässt, da es mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zusammenschmilzt und diesen hartnäckig längere Zeit zurückhält. Ich hatte früher auch einmal diesen sauren Körper an der Stelle der Schwefelsäure in Aussicht genommen, vor welcher er die leichte Abwägbarkeit und das Nichtanziehen von Wasser voraus hätte. Allein die vorstehenden Versuche haben mich davon abgebracht.

Auch das saure schwefelsaure Natron kann in derselben Art analysirt werden. Die verbrauchten CC. Normalkali werden mit 0,12 multiplicirt.

---

§. 43. Kohlensäure.

Kersting*) hat eine Methode beschrieben, die Kohlensäure direct durch ihre Wirkung auf Lackmustinctur zu bestimmen. Es soll dies in zweierlei Weise geschehen können: einmal, indem man durch Alkali die violette Färbung eben wegnimmt; das anderemal, indem man durch Alkali übersättigt und nun mit normaler Säure die violette Färbung wieder herstellt.

Die Bezeichnung violett meint im gewöhnlichen Leben ein Gemenge von Roth und Blau. In der Farbe des Veilchens ist allerdings das Blaue vorwiegend, während in der halbgerötheten Lackmustinctur mehr das Rothe vorwiegt. Wir meinen damit immer die letzte Modification von der Farbe des Rothweins.

Bei den von mir dieserhalb angestellten Versuchen hat sich diese Methode als sehr unzuverlässig, ja als falsch herausgestellt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 112.

Man gebe in zwei gleiche Gläser gleichviel Wasser und Lackmustinctur und dann eine gleiche Menge kohlensaures Wasser. Beide Flüssigkeiten nehmen dieselbe violette Färbung an. Setzt man nun zu der einen eine beliebige Menge doppelt kohlensaures Natron, so geht diese violette Färbung ganz entschieden in Blau über, und man kann eine bedeutende Menge kohlensaures Wasser hinzufügen, ehe die violette Färbung wieder eintritt.

Sättigt man kohlensaures Kali oder Natron mit normaler Säure, so findet stellenweise lebhaftes Aufbrausen statt, ohne dass die blaue Farbe des Lackmus verändert wird. Verhindert man das Aufbrausen durch Verdünnen und gutes Umschütteln, so tritt, wie schon Gay-Lussac bemerkt hat, die weinrothe oder violette Farbe von Lackmustinctur erst dann ein, wenn $^{11}/_{20}$ oder 55 Proc. des kohlensauren Alkalis gesättigt sind; es sind also 5 Proc. Kohlensäure in Freiheit gesetzt, ehe die Wirkung eintritt, während sie in reinem destillirten Wasser in sehr kleinen Mengen die weinrothe Färbung hervorbringt. Offenbar verhindert die Gegenwart des doppelt kohlensauren Alkalis die Wirkung der Kohlensäure auf das Lackmuspigment, und es werden gleiche Mengen freier Kohlensäure mit und ohne Beimischung von doppelt kohlensaurem Natron ganz verschiedene Werthe geben.

Etwas Aehnliches ist sogar schon von starken Mineralsäuren bemerkt, und hier ist es wieder Gay-Lussac, welcher die Beobachtung machte, dass die Gegenwart von neutralem schwefelsauren Kali die Lackmustinctur minder empfindlich mache. Fast bei jeder alkalimetrischen Operation bemerkt man, dass der Farbenwechsel mit der zunehmenden Menge der gebildeten Salze weniger deutlich wird. Man hat von dieser Erscheinung noch keine befriedigende Erklärung gegeben.

Am passendsten scheint hier die merkwürdige Aeusserung von Bunsen *) herangezogen werden zu können, mit der er eine ähnliche Erscheinung erläutert: „Man sieht sich gezwungen, anzunehmen, dass die chemische Affinität die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an den chemischen Verbindungen theilnehmen oder nicht.“

So hat das doppelt kohlensaure Natron nach unseren Begriffen keine Affinität mehr zu Kohlensäure, und dennoch hemmt es die Wirkung derselben auf Pigmente, wenn sie in seiner Wirkungssphäre zur Wirkung kommen sollen. Da in den meisten Fällen, wo Kohlensäure gemessen werden soll, noch doppelt kohlensaures Natron vorhanden ist, wie bei natürlichen und künstlichen Mineralwässern, so wird uns gerade da die Methode im Stiche lassen, wo sie am nützlichsten sein könnte.

*) Gasometrische Methoden S. 266.

§. 44. Thonerde.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc.	1 CC. Norm.-Kali ist gleich
50. 1/3 Atom Thonerde . .	$\frac{Al_2O_3}{3}$	17,17	1,717 Grm.	0,01717 Grm.
51. 1/3 Atom Kalialaun . . .	$\frac{1}{3}(Al_2O_3, KO + 4SO_3 + 24\ Aq.)$	158,2	15,82 „	0,1582 „

Die Thonerde als solche hat sich bis jetzt allen Versuchen entzogen, durch eine leichte maassanalytische Operation bestimmt zu werden. Nun ist aber der Werth der verschiedenen Alaunsorten ganz proportional ihrem Thonerdegehalt, und es war ein Verfahren wünschenswerth, den relativen Werth der Thonerdesalze zu bestimmen. Ich habe in der ersten Auflage dieses Werkes eine Bestimmung der Thonerde durch Ammoniak angegeben, welche darauf beruht, dass die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure so gut wie im freien Zustande vorhanden ist, weil die blaue Farbe des Lackmuspigmentes erst eintritt, wenn die letzte Spur Thonerde gefällt ist, so dass der Farbenwechsel erst mit der vollendeten Zersetzung eintritt, während er bei anderen Fällungen, von Bittererde, Zinkoxyd und ähnlichen schon mit dem Anfange der Zersetzung eintritt. Die Anwendung schwefelsaurer Thonerdesalze hatte aber den Nachtheil, dass sich basisch schwefelsaure Thonerde ausschied, welche allmälig wieder Schwefelsäure abgab, so dass die bereits eingetretene blaue Farbe wieder in Roth überging. Alle diese Schwierigkeiten werden nach E. Erlenmeier und Löwinstein vermieden, wenn man das schwefelsaure Thonerdesalz durch Chlorbaryum vollständig zersetzt. Der schwefelsaure Baryt braucht nicht entfernt zu werden, indem er die Erkennung des Farbenwechsels nicht nur nicht erschwert, sondern im Gegentheil deutlicher macht. Dieselben haben auch ein Mittel entdeckt, um zu erkennen, ob in einer Flüssigkeit mehr Schwefelsäure vorhanden ist, als dem Thonerdegehalt entspricht. Sie behandeln nämlich die zu prüfende Flüssigkeit mit frisch gefälltem phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak. Freie Schwefelsäure zersetzt dieses Salz in phosphorsaure Bittererde, welche unlöslich ist, und in schwefelsaures Ammoniak, welches neutral ist. Schwefelsaure Thonerde bildet damit phosphorsaure Thonerde, welche unlöslich ist und also nicht reagirt, und schwefelsaures Bittererde-Am-

moniak, welches neutral reagirt. Die Säure der Thonerde tritt in Freiheit und kann gemessen werden. Das Verfahren ist also folgendes:

Den gewogenen Alaun löst man in Wasser, zersetzt ihn warm mit überschüssigem Chlorbaryum, fügt dann Lackmus hinzu und titrirt mit kohlensäurefreiem Normalkali auf Blau. Der Farbenübergang ist sehr scharf und bleibt auch stehen, weil Chloraluminium keinen chlorhaltigen basischen Niederschlag giebt. Man gebraucht mehr Normalkali als bei Ausmessung des schwefelsauren Alauns, und ist über das Ende der Zersetzung in keinem Zweifel.

Die Alaune enthalten 4 At. Schwefelsäure, von denen nur eins gesättigt ist; die drei mit der Thonerde verbundenen werden alkalimetrisch gemessen. Es entspricht also 1 CC. Normalkali $^1/_3$ von $^1/_{1000}$ At. Thonerde, wie in der Rubrik aufgestellt ist.

Es ist zweckmässig, alle als Alaun dienende Thonerdesalze auf Kalialaun zu beziehen. Der Fabrikant kann also den Titer seines Normalkalis mit reinem Thonerdealaun nehmen, von dem 15,812 Grm. 100 CC. Normalkali erfordern.

Essigsäure. §. 45.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
52. Wasserleere Essigsäure . .	$C_4H_3O_3$	51	5,1 Grm.	0,051 Grm.
53. Eisessig . . .	$C_4H_3O_3 + HO$	60	6	0,060

Bei den verschiedenen Arten der Essigsäure ist die maassanalytische Methode mehr als bei anderen Säuren angezeigt, weil das specif. Gewicht hier von so geringer und unsicherer Bedeutung ist. Enthalten aber die Flüssigkeiten noch andere Stoffe, welche sie leichter oder schwerer als reines Wasser machen, wie Extractivstoff, Weingeist, Holzgeist, Aceton, so ist die Maassmethode die einzige sichere und zugleich rasch fördernde. Ich fange mit den farblosen Essigen an.

Officineller *Acetum concentratum.*

5 CC. wogen 5,204 Grm., woraus das specif. Gewicht zu 1,0408 sich herausstellt. Mit der aräometrischen Wage bestimmt, fand es sich zu 1,042.

Die in gleicher Art abgefassten 5 CC. forderten

1. 27 CC. Normalkali,
2. 27,05 „ „
3. 27 „ „

Nehmen wir die Mehrzahl der Versuche zu 27 CC., so geben diese, da das Atom der wasserleeren Essigsäure, $C_4H_3O_3$, = 51 ist, 27 mal 0,051 = 1,377 Grm. wasserleere Essigsäure oder 26,46 Proc.

Da das specif. Gewicht des *Acetum concentratum* immer nahe an 1,04 steht, so kann man für pharmaceutisch-chemische Zwecke auch den *Acetum concentratum* mit der Pipette abmessen, statt ihn abzuwägen. Da nach unserem System 51 Grm. wasserleere Essigsäure 1 Liter Normalkali, also 5,1 Grm. genau 100 CC. Normalkali sättigen würden, so hätten wir diejenige Menge abzumessen, welche gerade 5,1 Grm. wiegt. Diese ist aber $\frac{5,1}{1,04} = 4,904$ CC. Wir können also ohne grosse Gefahr 4,9 CC. *Acetum concentratum* herauspipettiren und diese mit Normalkali bestimmen.

Vom obigen Essig wurden 4,9 CC. genommen und darauf genau 26,4 CC. Normalkali verbraucht. Der Procentgehalt ist also 26,4, fast genau wie oben.

Die preussische Pharmacopoe verlangt für *Acetum concentratum* einen Gehalt von 25 Proc. wasserleerer Essigsäure.

Ueber *Acetum glaciale* habe ich eine Reihe Versuche in meinem Commentar zur preussischen Pharmacopoe (2 Aufl., 1. Bd., S. 29) mitgetheilt, auf welche ich hier verweise. Sie zeigen die leichte Anwendbarkeit der Methode auf diese flüchtige Säure.

Ich bemerke noch, dass der Farbenübergang bei schwachen Säuren nicht so rasch und deutlich ist, als bei starken, indem hier auch die letzte Spur noch freier Säure das Lackmuspigment stark röthet.

Bei der Essigsäure gehe man bis auf die vollständig blaue Farbe, d. h. bis ein Tropfen der Kaliflüssigkeit in der bereits gefärbten Flüssigkeit nicht mehr als ein blauer Flecken erscheint.

Der farblose oder schwach gefärbte Spritessig kann ebenfalls direct mit Normalkali abgelesen werden. Ein guter gewöhnlicher Essig hat ein specif. Gewicht von 1,01 bis 1,011. Wollte man nun 5,1 Grm. herauspipettiren, so müsste man $\frac{5,1}{1,011} = 5,04$ CC. herausnehmen. Wenn man die $^4/_{100}$ CC. vernachlässigt, so stellt sich die einfache praktische Formel heraus, dass, wenn man 5 CC. Essig herauszieht, die verbrauchten CC. Normalkali gerade die Procente an wasserleerer Essigsäure angeben. Nimmt man 10 CC. Essig, so hat man natürlich die verbrauchten CC. zu halbiren.

Ein ganz klarer Schnellessig wurde zu diesen Versuchen verwendet.

1. 10 CC. = 11,8 Normalkali = 5,9 Proc.
2. 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „
3. 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „

Bei stark gefärbten Essigen, wie Fruchtessig, Bordeauxessig, Holzessig lässt jedoch die Methode in dieser Form im Stich. Bei Holzessig entsteht eine schwarzbraune Färbung, welche gar nichts mehr erkennen lässt. In diesem Falle hilft man sich mit Lackmuspapier.

Nachdem man die Flüssigkeit abpipettirt hat, macht man einen Strich auf blaues Lackmuspapier, um die vollständige Wirkung der unvermischten Säure zu erkennen. Dann lässt man unter Umrühren das Normalkali hinzufliessen. Zum Rühren bediene man sich des Büschels der Fahne einer Feder, welche selbst nach dem Abstreichen am Glase noch feucht genug ist, um einen Strich auf dem Lackmuspapier zu machen. Man wiederholt nun die Striche so häufig, als es die Erscheinung fordert, d. h. gegen Ende häufiger, fast nach jedem Tropfen Zusatz. Man hält die Operation für beendigt, wenn das blaue Lackmuspapier nicht mehr geröthet und das rothe noch nicht gebläuet wird. Bei sehr brandigem Holzessig ist aber auch diese Erscheinung schwer zu erkennen und es bleibt ein unwillkommener Spielraum in der Beurtheilung übrig. Die schärfste Bestimmung der freien Essigsäure geschieht nach Pettenkofer's Methode. Man übersättigt den gemessenen oder gewogenen Essig mit titrirtem und gemessenem Barytwasser, und misst den überschüssigen Baryt mit Zehntel-Kleesäure und Curcumapapier (S. 66) zurück.

Weinsäure. §. 46.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
54. Wasserleere Weinsäure . .	$C_4H_2O_5$	66	6,6 Grm.	0,066 Grm.
55. Krystallisirte Weinsäure . .	$C_4H_2O_5 + HO$	75	7,5	0,075

Die krystallisirte Weinsäure hat die Formel $C_4H_2O_5 + HO = 75$. Es sind also die CC. Normalkali mit 0,075 zu multipliciren.

1. 2 Grm. kryst. Weinsäure = 26,9 CC. Normalkali = 2,0175 Grm. Weinsäure,
2. 2 „ „ „ = 26,9 „ „ = 2,0175 Grm. Weinsäure,
3. 3 „ „ „ = 40,3 „ „ = 3,0225 Grm. Weinsäure.

Es ist hierbei ein kleiner Ueberschuss erhalten worden, dessen Ursache sich nicht gleich ermitteln liess. Da aber die Differenz nur etwas über $^1/_2$ Proc. beträgt, so kommt sie in diesem Falle nicht über die einer guten Gewichtsanalyse.

Weinstein.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
56. Weinstein . .	$KO + 2\,C_4H_2O_5 + HO$	188,11	18,811 Grm.	0,18811 Grm.

Man wägt das Weinsteinpulver ab, übergiesst es in einem weiten Glase mit heissem destillirten Wasser, setzt Lackmustinctur zu und lässt Normalkali aus der Bürette bis zur blauen Farbe einlaufen.

Kalkfreier reiner Weinstein in warmer Zimmerluft getrocknet.

1. 1 Grm. = 5,3 CC. Normalkali,
2. 1 „ = 5,3 „ „
3. 2 „ = 10,6 „ „
4. 2 „ = 10,6 „ „

Da das Atomgewicht des krystallisirten Weinsteins 188,11 ist, so werden die CC. Normalkali mit 0,18811 multiplicirt.

Es ist demnach erhalten worden:

1. 0,997 Grm. für 1 Grm.,
2. 0,997 „ „ 1 „
3. 1,994 „ „ 2 „
4. 1,994 „ „ 2 „

Es lässt sich demnach der Weinstein sehr scharf alkalimetrisch bestimmen.

2 Grm. gewöhnlicher venetianischer Weinstein:

1. 9,7 CC. Normalkali = 1,82466 Grm. = 91,23 Proc.,
2. 9,7 „ „ = 1,82466 „ = 91,23 „

Roher weisser Weinstein in Krusten.

1. 2 Grm. = 9,2 CC. = 1,7306 Grm. = 86,53 Proc.
2. 2 „ = 9,2 „ = 1,7306 „ = 86,53 „

Der rohe Weinstein nimmt bei der Sättigung eine grüne Farbe an, welche sehr charakteristisch ist und mit grosser Schärfe das Ende der Sättigung anzeigt. Da der Weinstein schwer löslich ist, so muss man die Flüssigkeit jedesmal nach dem Grünwerden eine Zeit lang erhitzen, ob sie nicht wieder durch noch ungelösten Weinstein in die rothe Farbe übergehe.

Um die Procente an reinem Weinstein direct zu erhalten, musste man 18,811 Grm. Weinstein abwägen. Da diese Menge jedoch absolut zu gross ist, so könnte man die Hälfte, 9,4 Grm., oder $^1/_4$ davon = 4,7 Grm. abwägen und die erhaltenen CC. mit 2 oder 4 multipliciren.

Von dem letzten rohen Weinstein wurden 4,7 Grm. abgewogen und zu deren Sättigung 21,7 CC. Kali verbraucht. Dies 4 mal genommen macht 86,8 Proc., welches mit obiger Zahl genau genug stimmt.

An dieser Stelle ist es passend einzuschalten, dass auch die freie Säure saurer Säfte, der Trauben, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Citronen, des Weins, in gleicher Weise gemessen werden kann. Es ergiebt diese Bestimmung die Quantität der Säure, aber nicht ihre Natur, welche in anderer Weise festgestellt werden muss. Kennt man bereits die Natur der Säure, so hindert nichts, die Berechnung auf die bestimmte Säure zu stellen. In vielen Fällen ist die Natur der Säure gleichgültig, und es kommt nur darauf an, die Menge zu wissen, wie z. B. beim Entsäuren von Weinen aus geringen Jahrgängen. Das Entsäuren geschieht bekanntlich durch Zusatz von *Kali carbonicum* oder *tartaricum*. Es ist gut, hier einen Anhalt zu haben, da man durchaus nicht alle Säure wegnehmen darf. Es ist passend, ein conventionelles Maass zu gebrauchen, d. h. festzustellen, wie viel CC. Normalkali man zur Sättigung von 100 CC. der sauren Flüssigkeit oder Substanz gebraucht. Wäre z. B. Wein oder Most zu prüfen, so hätte man 100 CC. abzumessen und mit Lackmus versetzt blau zu titriren. Häufig enthalten die natürlichen sauren Säfte schon einen Farbstoff, welcher gegen Alkali Farbenwandel zeigt.

In diesem Falle tritt meistens eine grüne statt einer blauen Farbe ein, die aber fast noch erkennbarer ist.

Frische Trauben kann man als solche, oder auch den ausgepressten Saft prüfen, was in diesem Falle freilich eine andere Bedeutung hat. Die zerquetschten Beeren koche man mit destillirtem Wasser und lasse, nach Zusatz von Lackmus, das Kali zutröpfeln. So erforderten 40 Grm. Traubenbeeren von dem Jahre 1854 7,6 CC. Normalkali, also 100 Grm. Trauben = 19 CC. Normalkali. Wollte man von dieser Säure so viel abstumpfen, dass nur 10 CC. Normalkali gesättigt wurden, so hatte man auf 100 Grm. 9 mal 0,06911 = 0,622 Grm. kohlensaures Kali zuzusetzen, also auf 100 Kilo 622 Grm.

Ermittelt man den Säuregehalt eines edlen und wohlschmeckenden Weines, so erhält man einen Maassstab, wie viel Säure man darin zu lassen habe. Hätte man die Säure eines bereits fertigen Weines gemessen, so würde die Menge des zuzusetzenden kohlensauren Kalis aufs Hectoliter sich ohne Weiteres ergeben.

---

§. 48. Citronensäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Normalkali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
57. Wasserleere Citronensäure	$C_4H_2O_4$	58	5,8 Grm.	0,058 Grm.
58. Krystallisirte Citronensäure	$C_4H_2O_4 + HO$	67	6,7	0,067

Die krystallisirte käufliche Citronensäure hat die Formel $C_4H_2O_4 + HO$ und das Atomgewicht 67.

2 Grm. derselben erforderten 28,8 CC. Normalkali. Dies giebt 1,9296 Grm. Säure.

2 Grm. derselben mit Campechenholztinctur forderten 29 CC.; dies giebt 1,943 Grm. statt 2 Grm.

---

§. 49. Kleesäure und Kleesalz (*Oxalium*).

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Normalkali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
59. Wasserleere Kleesäure . .	C_2O_3	36	3,6 Grm.	0,036 Grm.
60. Krystallisirte Kleesäure . .	$C_2O_3 + 3\,HO$	63	6,3	0,063
61. Kleesalz . . .	$KO + 2\,C_2O_2 + 3\,aq.$	146,11	14,611	0,14611
62. Vierfach kleesaures Kali .	$KO + 4\,C_2O_3 + 3\,aq.$	218,11	21,811	0,21811

Es bedarf keines Beleges, dass man freie Kleesäure mit Normalkali messen könne, da dieses auf jene gestellt ist. Wir gehen also zu sauren kleesauren Salzen über.

Ein aus dem Handel bezogenes käufliches Kleesalz wurde dieser Untersuchung unterworfen.

2 Grm. dieses Salzes erforderten in zwei ganz gleichen Versuchen 23,7 CC. Normalkali. Von der Voraussetzung ausgehend, dass das Kleesalz die gewöhnliche Zusammensetzung $KO + 2C_2O_3 + 3$ aq. $= 146,11$ habe, multiplicirte ich die 23,7 CC. mit 0,14611 und erhielt als gefunden 3,4628 Grm. statt 2 Grm., also bedeutend mehr, als angewendet wurde. Es ist daraus einleuchtend, dass das vorliegende Kleesalz nicht die gewöhnliche Zusammensetzung, sondern viel mehr freie Säure hatte. Um dies zu bestimmen, wurden 2 Grm. desselben Kleesalzes im Platintiegel geglüht, in kohlensaures Kali verwandelt und dies alkalimetrisch bestimmt. Es sättigte 7,7 CC. Normalkleesäure.

Obige 23,7 CC. Normalkali zeigen die freie Kleesäure an, und da das Atom der wasserleeren Kleesäure (C_2O_3) 36 wiegt, so stellen die 23,7 CC. Normalkali 23,7 mal $0,036 = 0,8532$ Grm. Kleesäure vor.

Die 7,7 CC. Normalkleesäure, welche das Kali sättigten, stellen erstlich $7,7 \times 0,04711 = 0,36274$ Grm. wasserleeres Kali, und zweitens $7,7 \times 0,036 = 0,2772$ Grm. gebundene Kleesäure dar.

Wir haben also direct gefunden in 2 Grm. Salz:

freie Kleesäure . . .	0,8532	Grm.,
gebundene Kleesäure .	0,2772	„
wasserleeres Kali . .	0,3627	„

Der Anblick dieser Zahlen zeigt schon, dass die freie Kleesäure dreimal so viel als die gebundene beträgt, dass also das Salz das von Wollaston im Jahre 1808 (*Philosoph. Transactions* von diesem Jahre, S. 99) entdeckte *Quadrioxalas Potassae* sei.

Addiren wir nämlich die beiden Portionen Kleesäure, so erhalten wir 1,1304 Grm. Kleesäure auf 0,3627 Grm. Kali, und dividiren wir jede dieser Zahlen durch ihr Atomgewicht, so ist $\frac{1,1304}{36} = 0,0314$ und $\frac{0,3627}{47,11} = 0,0077$; und hier ist der zweite Quotient im ersten viermal enthalten, denn $4 \,.\, 0,0077$ ist 0,0308; folglich sind im Salze 4 Atom Kleesäure auf 1 Atom Kali enthalten. Addiren wir Kleesäure und Kali, so geben sie 1,4931 Grm. und diese von den angewendeten 2 Grm. abgezogen, lassen $0,5069 = 25,3$ Proc. Wasser.

Das Wollaston'sche Salz mit 7 Atom Wasser (Gmelin, IV, S. 831) enthält aber 24,78 Proc. Wasser. Es findet also auch hier vollkommene Uebereinstimmung statt, und es geht daraus hervor, dass dieses als Kleesalz im Handel vorkommende Salz die Zusammensetzung des bis jetzt nur in den Lehrbüchern der Chemie bekannten Wollaston'schen Salzes

hatte. Dies ist um so auffallender, als dieses Salz 56,65 Proc. Kleesäure, das eigentliche Oxalium aber nur 49,38 Proc. Kleesäure enthält. Dagegen enthält aber das Quadrioxalas 18,57 Proc. Kali, das Oxalium aber 32,23 Proc.

Eine Angabe über das Vorkommen dieses Salzes im Handel ist bereits von Berard gemacht worden und in Gmelin, IV., S. 831 aufgenommen.

---

§. 50. Gebundenes Kali als Weinstein bestimmt.

1 CC. Normalkali oder Ammoniak = 0,04711 Grm. Kali.

Die Methode gründet sich auf die Ausscheidung des Kalis als Weinstein und Messen desselben durch normales Natron oder Ammoniak. Die ganze Sorge geht auf die richtige Ausscheidung des Weinsteins.

Wenn das zu bestimmende Kali in einer neutralen Verbindung ist, so dürfen keine Erden und Metalloxyde dabei sein, eine Bedingung, die gewöhnlich schon von selbst eintritt. Sollte es nicht der Fall sein, so fällt man mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt und sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Salzsäure, wobei man Lackmustinctur zu Hülfe nimmt. Ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure oder kohlensaurem Natron schadet nicht.

Das gewogene Kalisalz wird in einer Porzellanschale in Wasser gelöst, dann setzt man ihm eine etwas überschüssige Menge doppelt weinsteinsaures Natron zu, und dampft im Wasserbade zur Trockne ein.

Alle neutrale Kalisalze setzen sich mit doppelt weinsteinsaurem Natron in Weinstein und ein lösliches Natronsalz um. Freie Mineralsäure ist deshalb zu vermeiden, weil sie lösend auf Weinstein wirkt, und kohlensaure Alkalien sind zu vermeiden, weil sie einen Theil des doppelt weinsauren Natrons sättigen, wodurch man über die vorhandene Menge der freien Weinsteinsäure im Unklaren bleibt. Das doppelt weinsteinsaure Natron mit 2 At. Wasser hat das Atomgewicht 190, und da das reinste neutrale Kalisalz mit dem grössten Kaligehalt Chlorkalium ist, mit dem Atomgewicht 74,57, so sind 3 Theile doppelt weinsteinsaures Natron auf 1 Thl. Kalisalz in jedem Falle hinreichend. Hat man schwefelsaures Kali oder eine Verbindung, die entschieden noch Natron enthält, so reicht man mit kleineren Mengen doppelt weinsteinsauren Natrons aus.

Es kommt nun darauf an, den Ueberschuss dieses Salzes wegzuschaffen. Dies geschieht durch Auswaschen mit einer kalt gesättigten Weinsteinlösung. Man bereitet diese Lösung mit kalkfreiem Weinstein und mit destillirtem Wasser durch Schütteln in einer Stöpselflasche, in wel-

cher Lösung sich der Weinstein leicht absetzt. Die Lösung ist dem Schimmeln unterworfen, was dann beim Gebrauche eine Filtration nothwendig macht. Man bewahrt sie im Sommer im Keller. Die Flasche enthält immer einen Ueberschuss von Weinstein.

In dieser Lösung lösen sich alle Salze wie in reinem Wasser, nur der Weinstein nicht, und man hat also darin ein Mittel, die übrigen Salze zu entfernen.

Die getrocknete Salzmasse lasse man vollständig erkalten, und zerreibe sie in der Schale mit Weinsteinlösung zu einem Brei, spült diesen auf ein kleines Filtrum und wäscht mit Weinsteinlösung aus, wobei man den Trichter mit einer Glastafel bedeckt hält, um Verdunstung zu verhüten.

Die vollständige Entfernung des überschüssigen doppelt weinsteinsauren Natrons erkennt man an folgenden Zeichen.

Man pipettirt 10 CC. Weinsteinlösung ab, versetzt sie mit Lackmus und titrirt sie mit einzelnen Tropfen Normalkali blau. Man braucht 6 bis 8 Tropfen Normalkali auf 10 CC. Weinsteinlösung. Von der zuerst ablaufenden Flüssigkeit pipettire man ebenfalls 10 CC. in ein Glas und titrire sie mit Normalkali blau.

Gebraucht man zuerst mehr als 6 bis 8 Tropfen, etwa 25 bis 30, so hat man hieran ein Zeichen, dass eine genügende und überschüssige Menge doppelt weinsteinsaures Natron vorhanden war. Gebraucht man aber gleich im Anfang nur 6 bis 8 Tropfen, so ist der Versuch zweifelhaft, indem nun bloss Weinstein vorhanden ist. Man kann den Versuch wieder in Ordnung bringen, wenn man alle Flüssigkeit mit gepulvertem doppelt weinsteinsaurem Natron versetzt, einige Zeit bedeckt stehen lässt und dann wieder auf dasselbe Filtrum bringt, bis die ablaufende Flüssigkeit mehr als bloss 6 bis 8 Tropfen Normalkali zur blauen Farbe gebraucht. Wenn man die filtrirte Flüssigkeit jedesmal weggiesst, so sieht man an der abnehmenden Zahl der Tropfen, dass man sich dem Auswaschen des doppelt weinsteinsauren Natrons nähert, und wenn zuletzt 10 CC. Waschwasser eben so viel Normalkali erfordern, als die reine Weinsteinlösung, so ist das Auswaschen beendigt.

Man bringt jetzt das Filtrum mit dem Weinstein in ein Becherglas, setzt Lackmustinctur zu und erwärmt bis zum Kochen, damit sich der Weinstein grösstentheils löse. Jetzt lässt man Normalkali zufliessen, bis die violette Farbe stehen bleibt. Jeder CC. ist gleich $\frac{1}{1000}$ At. Kali oder Kalisalz.

1 Grm. Chlorkalium in dieser Weise in Weinstein umgesetzt, erforderte 13,4 CC. Normalkali. Das Atom des Chlorkaliums ist 74,57, also haben wir erhalten $13{,}4 \times 0{,}07457 = 0{,}999238$ Grm. Chlorkalium statt 1 Grm.; oder auf Kali berechnet $13{,}4 \times 0{,}04711 = 0{,}6312$ Grm. Kali; berechnet 0,632 Grm.

2 Grm. Chlorkalium in Weinstein verwandelt, erforderten 26,8 CC.

Normalnatron. Dies giebt 1,9985 Grm. Chlorkalium statt 2 Grm., und 1,2625 Grm. Kali statt 1,264 Grm.

2 Grm. einfach schwefelsaures Kali in einer zweiten Operation behandelt gaben 2,0002 Grm. schwefelsaures Kali, und als zu einer gleichen Menge die Hälfte Kochsalz gesetzt wurde, kam dasselbe Resultat heraus.

Man kann bei diesen Versuchen Normalnatron dem Kali vorziehen, weil unter Umständen die Flüssigkeiten zu dem Versuche zurückgebracht werden müssen, wo dann ein Gehalt an Kali hinderlich wäre.

Das Filtrum ist allerdings mit Weinsteinlösung benetzt, allein seine Wirkung ist höchst unbedeutend. Ein Filtrum von 115^{mm} Durchmesser mit Weinsteinlösung benetzt und bedeckt ablaufen gelassen, wurde bei Zusatz von Lackmus durch 1 Tropfen Normalkali gebläuet.

Der Weinstein hat vor vielen anderen Salzen die Eigenschaft der Ueberschmelzung, d. h. in Flüssigkeiten, in denen er ihrer Temperatur nach nicht gelöst bleiben kann, lange gelöst zu bleiben und sich erst sehr langsam abzusetzen. Seine erste Absetzung in den Weinfässern, die Jahre lang dauert, giebt davon das schönste Beispiel. Aus diesem Grunde haben andere Methoden der Fällung immer zu geringe Resultate gegeben. Wenn man eine mit doppelt weinsteinsaurem Natron gesättigte Lösung auch noch ferner mit Weinstein sättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche mit neutralen Kalisalzen sogleich starke Niederschläge von Weinstein bildet. Da aber wegen der Schwerlöslichkeit des doppelt weinsteinsauren Natrons viel Wasser vorhanden ist, so setzt sich der Weinstein, trotzdem dass alle Flüssigkeiten damit gesättigt sind, dennoch nicht sogleich ab, und man erhält durch Titriren des Niederschlags zu schwache Resultate.

Es wurde ferner versucht, den abgesetzten Weinstein durch seine Höhe in einer Glasröhre zu bestimmen. Auch dies Verfahren gab keine vergleichbare Zahlen. Es muss hier nothwendig das doppelt weinsteinsaure Natron ebenfalls in gesättigter Lösung angewendet werden, und es tritt wieder der Fall der langsamen Ausscheidung ein.

Ist das Kali in einer alkalischen Verbindung, so ist die Operation noch viel einfacher. Die alkalimetrische Operation genügt hierbei allein nicht, weil noch kohlensaures Natron vorhanden ist, was ebenfalls alkalimetrisch wirkt, und dennoch nicht gemessen werden soll. Dem Salpeterfabrikanten ist es mehr um das Kali als um das Natron zu thun. In diesem Falle bringe man die gewogene Probe in Lösung und sättige sie aus einem tarirten Glase mit gepulverter Weinsteinsäure unter Zuziehung von Lackmuspapier. Ist die Flüssigkeit aber genau gesättigt, so wäge man die verbrauchte Weinsteinsäure ab, und nehme dann noch eine gleiche Menge aus dem Glase und füge es der Probe zu. Dadurch sind Kali und Natron in doppelt weinsteinsaure Salze verwandelt. Man dampft zur Trockne ein, und zieht das Salzgemenge, wie oben, durch kaltgesättigte Weinsteinlösung aus, wodurch nur Weinstein übrig bleibt, der acidimetrisch gemessen wird.

Bolley*) hat diese Methode unter seiner Leitung prüfen lassen und gefunden, dass die Resultate genauer werden bei vermehrtem Zusatz von doppelt weinsaurem Natron. Er leitet dies davon ab, dass Weinstein in Wasser und Natronsalpeterlösung leichter auflöslich ist, als in doppelt weinsaurem Natron, weil eine gesättigte Weinsteinlösung mit einer gesättigten Lösung doppelt weinsauren Natrons einen Niederschlag von Weinstein erzeugt. Er sieht es als eine Schwierigkeit an, das anhängende Natronbitartrat aus dem Niederschlag zu entfernen, erwähnt aber nicht, dass dies in meiner Methode durch eine kaltgesättigte Weinsteinlösung bereits geschehen ist. Es ist ferner nicht mitgetheilt, in welcher Weise die Kalibestimmung aus dem Weinstein geschehen solle, denn wenn man den gefällten Weinstein, wie bei ihm geschah, durch Glühen, Verwandeln in Chlorkalium und Bestimmung dieses als metallisches Platin aus dem Kaliumplatinchlorid bestimmen wollte, so konnte man diesen Weg mit dem angewandten Salpeter selbst einschlagen, ohne den genommenen Umweg. Ich hatte für den Weinstein die alkalimetrische Probe vorgeschlagen.

Gebundenes Kali und Natron als Kieselfluorkalium und -Natrium bestimmt.

1 CC. Normalkali = 0,01955 Grm. Kalium = 0,02355 Grm. Kali.

Die beiden Verbindungen Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium §. 51.
besitzen eine entschieden saure Reaction, worauf Stolba**) ein Verfahren gründet, dieselben maassanalytisch zu bestimmen. Die Doppelfluoride sind schwerlöslich, die Verbindung des Kaliums mehr als jene des Natriums. Dagegen sind sie unlöslich in Weingeist, und müssen dadurch ausgeschieden werden. Kali und Natron können dadurch aus jeder löslichen Verbindung ausgeschieden, aber nicht von einander getrennt werden.

Man beginnt mit Bereitung des Kieselfluorwasserstoffs, indem man feingepulverten Flussspath mit Glaspulver innig mengt, und in einem geringen gläsernen Kolben, der mit einer doppelt gebogenen Glasröhre versehen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Sand eignet sich nicht so gut als Glaspulver, weil er krystallinisch ist, und von Siliciumwasserstoff nur schwach angegriffen wird. Wohl aber wird zerstossener Feuerstein oder Quarz, den man vorher in einem Töpferofen der stärk-

*) Journ. f. prakt. Chem. 103, 495; Zeitschr. des österr. Apothekervereins 1868, S. 354.

**) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 298.

sten Hitze ausgesetzt hat, leicht angegriffen. Glaspulver überhebt aber allen diesen Schwierigkeiten. Die anzuwendende Glasröhre soll nicht zu enge sein und 8 bis 10 Millimeter im Durchmesser haben.

Um hier richtig zu verfahren, füllt man das Entwicklungsgefäss mit seinen Bestandtheilen, setzt das Auffanggefäss fest an, und giesst auf den Boden desselben eine Schicht Quecksilber, worin man die Spitze des Entwicklungsrohrs eintauchen lässt. Jetzt giesst man Wasser auf das Quecksilber, so dass es nicht in die Glasröhre gelangen kann. Das Quecksilber steigt in dieser Röhre um den $13^1/_2$ Theil von der Höhe des Wassers. Wird nun das Entwicklungsgefäss erhitzt, so sinkt das Quecksilber aus der Röhre und endlich treten Blasen aus dem Quecksilber in das Wasser, anfänglich ohne sichtbare Erscheinung. Allmälig scheiden sich Kieselerdeflocken ab, und wenn das Fluorsiliciumgas später rein kommt, so ist die Ausscheidung der Kieselerde so reichlich, dass sich vollkommene Schläuche von Kieselerde bilden, welche bis an die Oberfläche des Wassers reichen und das Gas unverschluckt in die Luft entweichen lassen. Man muss deshalb den Kieselerdebrei öfter mit einem Holzstäbchen, weniger gut mit einem Glasstabe, umrühren. Will man überhaupt jede vorherige Einmengung von Kali und Natron vermeiden, so hat man das Glasgefäss, worin die Absorption geschieht, warm mit einem dünnen Ueberzuge von Wachs zu überziehen. Die Flüssigkeit lässt man eine Zeit lang bedeckt stehen, und filtrirt sie dann in ein mit Wachs innen bekleidetes Glas oder in eine Guttaperchaflasche.

Die Kieselflusssäure hat die Zusammensetzung $HF, SiFl_2$, und ist in Wasser löslich. Beim Zusammenbringen mit einem Kalisalz tauscht sich das Atom Wasserstoff gegen ein Atom Kalium aus, und es entsteht die Verbindung $KFl, SiFl_2$, welche sich wegen ihrer grösseren Schwerlöslichkeit ausscheidet. In dieser Verbindung ist das Fluorkalium neutral, aber das Fluorsilicium reagirt sauer, und erfordert zu seiner Zersetzung 2 At. einer Base, woraus dann 2 fernere Atome einer neutralen Fluorverbindung und 1 At. Kieselerde entsteht, nach der Gleichung:

$$KFl, SiFl_2 + 2KO = KFl, 2KFl + SiO_2.$$

Die Neutralität entsteht also, weil an die Stelle von 1 At. Silicium 2 At. Kalium treten, und das Silicium, welches mit Fluor sauer reagirt, mit Sauerstoff als Kieselerde keine Reaction hat. Von den 3 At. Fluorkalium, welche entstehen, war nur eins in der zu untersuchenden Verbindung und die beiden anderen sind in der Messflüssigkeit (oder Natron) hinzugebracht worden. Man hat also nur die Hälfte der Cubikcentimeter mit dem vollen Atomgewichte oder die ganze Zahl der CC. mit dem halben Atomgewichte anzuwenden. 1 CC. Normalkali repräsentirt also $\frac{0{,}03911}{2} = 0{,}01955$ Grm. Kalium und $\frac{0{,}04711}{2} = 0{,}02355$ Grm. Kali, ebenso 0,0115 Grm. Natrium und 0,0155 Grm. Natron.

Dieser Umstand vermehrt offenbar die Genauigkeit der Bestimmung, dass man eine doppelt so grosse Menge Messflüssigkeit anzuwenden hat.

Das Verfahren ist also folgendes:

Man löse das gewogene Kalisalz in einer möglichst kleinen Menge Wasser auf, setze eine genügende Menge Kieselflusssäure hinzu, bewirke die vollständige Zersetzung durch Erwärmen, und füge dann ein gleiches Volum 90procentigen Weingeist hinzu, vermische tüchtig, und lasse bedeckt absetzen. Der anfangs kaum sichtbare Niederschlag sammelt sich als eine wenig durchsichtige krystallinische Masse auf dem Boden. Man sammelt es auf einem gut durchlassenden Filtrum, spült die Wände des Gefässes mit einem Gemenge von gleichviel Weingeist und Wasser nach und wäscht mit demselben Gemenge vollständig aus, bis die abfallenden Tropfen nicht mehr auf Lackmuspapier wirken. Das Filtrum bringt man sammt Inhalt in eine Porzellanschale, fügt Lackmustinctur hinzu, und titrirt mit Normal-Aetzkali auf Blau. Da sich das Kieselfluorkalium schwer löst, so springt die blaue Farbe noch öfter zurück, so lange von der Verbindung noch etwas ungelöst am Boden liegt, ähnlich wie beim Titriren von Weinstein. Sie muss also zuletzt dauernd stehen bleiben. Die ausgeschiedene Kieselerde verhindert nicht das genaue Erkennen des Endes.

Stolba hat eine grosse Anzahl Kalibestimmungen in reinen Salzen gemacht, um die Methode zu prüfen, und die Resultate sind sehr befriedigend. Dahin gehören Kaliumplatinchlorid, Chlorkalium, chlorsaures Kali, doppelt chromsaures Kali, Weinstein, Blutlaugensalz, neutrales oxalsaures, salpetersaures, schwefelsaures Kali. In soweit sind die Resultate ganz gut, obgleich man bei vielen dieser Salze, wenn man sicher ist, dass nur Kali vorhanden ist, auch auf andere und einfachere Weise verfahren kann. Der grösste Mangel der Methode besteht darin, dass man auch nothwendig das Natron mit bestimmt, weil das Kieselfluornatrium ebenfalls von Weingeist niedergeschlagen wird. Sie hat also einen entschiedenen Nachtheil gegen die Kalibestimmung mit Chlorplatin oder mit doppelt weinsaurem Natron, da diese das Kali allein fällen. Nun ist aber der Fall, dass Kali und Natron zusammen vorkommen, der allerhäufigste, wie bei Chlorkalium, Salpeter, Pottasche, Basalten, Feldspathen, Phonolithen, Zeolithen, Aschen, Kalidüngmittel und ähnlichen, wo gerade eine leichte und gute Kalibestimmung wünschenswerth wäre. Die Vorschläge Stolba's eine indirecte Analyse einzuleiten, können nicht Platz greifen, weil man entweder nicht wissen kann, ob Kali und Natron allein vorhanden sind, oder weil man die Summe derselben nicht kennen kann. Ist nur eine Säure vorhanden, wie Chlor oder Schwefelsäure, und steht es fest, dass nur Kali und Natron vorliegen, so kann man auch durch die Chlorbestimmung oder die Fällung der Schwefelsäure eine indirecte Analyse einleiten. Will man das Kali allein durch Platin ausscheiden und nachher im Rest das Natron durch Kieselflusssäure, so ist der Nutzen der Methode zu beschränkt.

Die indirecte Analyse ist aber unter allen Methoden die schlechteste,

weil sie die Fehler multiplicirt und aus kleinen Differenzen grosse Resultate herausrechnet.

Es ist somit von der gut ausgesonnenen und durchgeführten Methode wenig Anwendung zu erwarten.

Säuremessung im Harn.

§. 52. Die alkalimetrische Säuremessung der natürlichen sauren Reaction des Harns hat ihre besonderen Schwierigkeiten. Wie wir durch Liebig's Untersuchungen wissen, ist es die Harnsäure, welche einen Theil der Phosphorsäure in Freiheit setzt, und obgleich selbst kaum sauer reagirend, dadurch eine entschieden saure Reaction hervorbringt. Gesunder Menschenharn röthet das Lackmuspapier ganz deutlich und ebenso auch die Lackmustinctur. Es gelingt jedoch nicht, durch Zusatz von Lackmustinctur zum Harne und allmäliges Zutröpfeln von Probekali mit Bestimmtheit den Farbenwechsel zu erkennen, was wesentlich durch die natürliche Farbe des Harns verhindert wird. Es entsteht ein trüber Farbenton, in welchem die neu hinzufallenden Tropfen sich als eine entschieden tiefer gefärbte Stelle zu erkennen geben, und fährt man mit Zutröpfeln fort, bis die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton angenommen hat, so hat man längst die Neutralität überschritten, und erhält eine rothes Lackmuspapier stark bläuende Flüssigkeit. Dasselbe findet bei Fernambuk und Campechenholztinctur statt. In der Flüssigkeit selbst kann man das Eintreten der Neutralität nicht so scharf erkennen, dass man nicht nach Beendigung der Operation eine bereits alkalische Flüssigkeit erzeugt hat. Bei allen gefärbten Flüssigkeiten muss man sich des Lackmuspapiers bedienen. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapiere durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässerigen Lackmusauszuge (1 zu 6 Wasser) dargestellt. Ungeleimtes Papier ist entschieden minder gut. Die Flüssigkeit zieht tief hinein, und man sieht doch nur die Wirkung auf der oberen Fläche. Ungeleimtes Papier nimmt schon durch die blosse Befeuchtung mit Wasser einen anderen Ton an.

Wenn das angewendete Papier Chlorbleiche hatte, so wird es nach dem Trocknen fleckig roth.

Das rothe Papier stellt man sich aus dem blauen durch Ueberpinselung mit einer schwachen Säure dar. Sehr zweckmässig ist es, über die blauen Bogen mit dem ausgedrückten sauren Pinsel an einem Lineal ganz gerade Striche zu ziehen, so dass eben so breite Streifen blau stehen bleiben, als der Pinsel roth streicht. Schneidet man nun einen rothen und blauen Streifen in der Mitte mit einer Scheere durch, so erhält man

Streifen, die der Länge nach halb roth und halb blau sind. Diese geben in jeder Flüssigkeit sogleich eine bestimmte Anzeige.

Mit einem solchen Lackmuspapierstreifen prüfe man den Harn auf seine freie Säure. Man messe 50 oder 100 CC. Harn ab, bringe sie in ein offenes Becherglas und tauche eine kleine Feder von einem Feldhuhn oder einem anderen Vogel hinein, sowohl zum Rühren, als um die Striche damit auf Papier zu ziehen. Man ziehe nun zuerst mit der abgestrichenen Feder einen Querstrich über beide Papiere, um die natürliche Reaction des Harns zu sehen. Das blaue wird sogleich roth werden und das rothe unverändert bleiben. Man lässt nun 4 bis 5 Tropfen Aetzkali hinein, rührt um, und streicht mit der Feder wiederum quer über die beiden Farben. Indem man so von 4 zu 4 Tropfen weiter geht, bemerkt man die rothe Färbung allmälig schwächer werden und endlich ganz verschwinden. Man muss die Farbe gleich nach dem Streichen beurtheilen, indem auch die bereits blau gebliebenen Striche nach dem Trocknen roth werden, bekanntlich wegen der im Harne enthaltenen Ammoniaksalze. Sobald der frische Strich mit der Feder blau ist und einige Secunden so bleibt, höre man auf und lese ab. Die erhaltenen Zahlen geben nur den Säuregehalt im Aequivalent von Kali, aber nicht seiner Natur nach an. Allein dies ist bei pathologischen Untersuchungen, wo die saure Reaction des Harns ein Symptom ist, vollkommen genügend. Man erkennt das Ab- oder Zunehmen des Säuregehaltes in Folge eingeschlagener Diät, Bäder oder innerlicher arzneilicher Behandlung.

Nach dem Trocknen des Streifens sind alle Striche auf dem blauen Lackmuspapier entschieden roth geworden, und die letzten auf dem rothen Papiere blau, so dass diese Flüssigkeit scheinbar beide Reactionen zugleich gegeben hat.

Essigäther.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
63. Essigäther . .	$C_8H_8O_4$	88	8,8 Grm.	0,088 Grm.

Der Essigäther wird durch verdünnte und warme Lösungen von ätzenden Alkalien leicht zersetzt, und es gehen essigsaures Alkali und §. 53.

Weingeist daraus hervor. Indem nun ein Theil des Alkalis durch die gebildete Essigsäure gesättigt wird, kann man aus der Bestimmung des nicht zersetzten die Menge des Essigäthers finden. Der Essigäther darf natürlich zu dieser Analyse nicht sauer sein, weil sonst freie Essigsäure als Essigäther in Rechnung käme. Da dieser Körper sehr flüchtig ist, so muss man solche Verfahrungsarten wählen, welche jeden Verlust durch das Wägen und Umgiessen zu vermeiden erlauben. Man verfahre in der folgenden Art.

Ein leichtes leeres Gläschen mit daneben liegendem Korke wird auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht, und von dem zu prüfenden Aether mit einer Pipette 3 bis 5 CC. hineingelassen, dann der Kork aufgesetzt und das Gewicht bestimmt. Wenn die Pipette richtig ist, so geben die Gramme, dividirt durch die Anzahl der CC., bekanntlich das specifische Gewicht. Diese Probe wird nicht zur Analyse genommen, sondern wenn der Essigäther sauer ist, um seine Säure wegzunehmen oder zu bestimmen. Man füge einige Tropfen Lackmustinctur hinzu, welche sich in diesem Falle röthet, und lässt nun aus der Bürette tropfenweise Probekali hinzufliessen, bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn man die Tropfen eines CC. zählt, so erhält man in den gebrauchten Tropfen, weniger einen, ein Maass der freien Säure. Man kennt nun das Gewicht von einer bestimmten Anzahl CC. des Essigäthers. Wäre der Essigäther absolut rein, so würden 8,8 Grm. desselben genau 100 CC. Normalkali sättigen, daraus kann man leicht finden, wie viel Normalkali man zu nehmen habe, um selbst im Falle vollkommener Reinheit noch einen Ueberschuss an Kali zu haben. Man kann demnach auf jedes Gramm Aether 12 CC. Normalkali nehmen. Dies lässt man genau aus der Bürette in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas fliessen, mit der Vorsicht, den Hals nicht zu benetzen. Nun saugt man wieder Aether in die Pipette, und lässt dieselbe Anzahl CC., als man vorher gewogen hat, in das Kali einlaufen, indem man die Spitze der Pipette eintaucht. Man zieht die Pipette heraus, setzt den Glasstopfen fest auf, und schüttelt einige mal gut um. Anfänglich schwimmt der Aether auf der Kaliflüssigkeit, nach sehr kurzer Zeit verschwinden die trüb machenden Aethertröpfchen und die Flüssigkeit wird ganz klar. Man verbindet den Stopfen mit einer Schnur und stellt die Flasche an einen warmen Ort, oder legt sie in warmes Wasser. Zeit und Wärme können sich vollständig ersetzen, so dass es keine bestimmte Temperatur giebt, bis zu welcher man die Flüssigkeit erwärmen müsse. Nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden kann man wieder öffnen, wo dann jede Spur des Geruches nach Essigäther verschwunden ist, sich häufig aber ein Geruch nach Birnäther zeigt, wenn der Aether aus nicht entfuseltem Weingeist bereitet worden ist.

Der zu diesen Versuchen verwendete Aether zeigte sich beim Oeffnen der Flasche vollkommen neutral; auf blauem Lackmuspapier abgetrocknet, machte er einen rothen Fleck. In einem Schüttelgläschen mit einem

gleichen Volum des Wassers geschüttelt, gab er 8 Proc. an das Wasser ab. Das Gläschen fasste 10 CC. Aether und war in 100stel CC. getheilt, so dass man bequem 200stel ablesen konnte.

Ein Stöpselglas, welches bei 14° R. 11,773 Grm. destillirtes Wasser fasste, enthielt bei derselben Temperatur 10,622 Grm. Essigäther. Dies giebt ein specifisches Gewicht von 0,9022.

Von diesem Aether wurden 4,4 Grm. in eine Flasche gelassen, welche 54 CC. Normalkali enthielt, und gleich etwas Lackmustinctur zugesetzt. Nachdem das wohlverschlossene Glas eine Stunde lang warm gestanden hatte, wurde es geöffnet, und es zeigte sich jeder Geruch nach Essigäther verschwunden, dagegen bemerkte man einen deutlichen Geruch nach Birnäther. Die blaue Flüssigkeit wurde mit Normalkleesäure zwiebelroth gemacht, und dazu 6,8 CC. verbraucht. Es wären also 54 — 6,8 = 47,2 CC. Normalkali gesättigt worden. Diese berechnen sich zu 4,1536 Grm. Essigäther = 94,4 Proc.

Die Titrirung des Essigäthers ist keine von den schärfsten alkalimetrischen Operationen, wegen der Gegenwart des essigsauren Alkalis. Kommt nämlich Kleesäure zu dieser Lösung, so wird nach der Sättigung des freien Alkalis das essigsaure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure bewirkt die Reaction. Da deren Menge überhaupt gering ist und dieselbe auch nicht stark auf Lackmus wirkt, so erscheint der Farbenwechsel etwas verdunkelt. Sobald die blaue Flüssigkeit einmal violett geworden ist, bleibt sie selbst bei Zusatz von mehreren Tropfen so, und man muss dann mit Kali rückwärts auf Blau gehen.

Allgemeine Bestimmung gebundener Säuren.

Diese Bestimmung lässt sich ausführen, wenn die mit der Säure verbundene Basis durch reines oder kohlensaures Alkali vollkommen ausgefällt werden kann. Die alkalische Eigenschaft des normalen reinen oder kohlensauren Alkalis geht in einen in Wasser unlöslichen Körper über und verschwindet dadurch für die Reaction. Die Säure der gefällten Basis verbindet sich mit dem fällenden Alkali und sättigt dieses. Hat man nun einen Ueberschuss von Alkali angewendet, so bleibt nur noch dieser Ueberschuss im Filtrat zu bestimmen, um aus der Menge des gesättigten Alkalis die Säure bestimmt zu haben. Diese Methode rührt ursprünglich von Roucher her und ist in Schwarz's Anleitung zur Maassanalyse, 1853, S. 106 kurz beschrieben. Auch finden sich in der ersten Auflage dieses Werkes mehrfache Anwendungen dieser Methode; unter anderen ist im 2. Thle., S. 157, die Bestimmung der Schwefelsäure im Gyps darauf gegründet, und an dieser Stelle ist deutlich ausgespro- §. 54.

chen, dass das kohlensaure Natron so viel an Alkalität verloren hat, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Später haben Langer und Wawnikiewicz*) diese Methode als von Bunsen vorgeschlagen auf eine Anzahl Salze angewendet.

Das Verfahren ist im Allgemeinen folgendes:

Man löst das gewogene Salz in Wasser auf, und lässt aus einer Bürette reines oder kohlensaures Alkali, je nach der Natur der Basis, hinzu, bis eine deutliche alkalische Reaction eingetreten ist. Man filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet, und bestimmt nun den Ueberschuss des Alkalis mit einer titrirten Säure. Oder kürzer: man fällt das Salz in einer 300 CC. Flasche mit überschüssigem Alkali, füllt bis an die Marke an, schüttelt um, lässt absetzen und zieht mit einer Pipette 100 CC. klar heraus, in welchen man das Alkali bestimmt. Dies 3 mal genommen und vom ganzen Alkali abgezogen, giebt das Maass der Säure. Gewöhnlich macht man die Fällungen in der Siedhitze, um die Niederschläge zu verdichten und leichter zum Absetzen zu bringen. Bei Betrachtung der einzelnen Basen ergiebt sich Folgendes zu bemerken.

1. Die Salze der fixen Alkalien bleiben ausgeschlossen, weil man ein Alkali nicht mit sich selbst fällen kann. Das Ammoniak kann weggekocht werden, und dies leistet genau dasselbe, was eine Filtration thut. Es wurde jedoch auch schon so der Säuregehalt des Salmiaks (1 Aufl. Thl. I., S. 66 und oben S. 94) bestimmt, wie von Langer und Wawnikiewicz (loc. cit. S. 235) die Säure des salpetersauren Ammoniaks, weshalb wir diesen Fall hier übergehen können.

2. Die alkalischen Erden, Kalk, Strontian, Baryt, sind im reinen Zustande in Wasser löslich, können also nicht mit reinem, sondern mit kohlensaurem Alkali gefällt werden. Da die kalt gefällten kohlensauren Erden amorph und in Wasser etwas löslich sind, so müssen die Fällungen in der Siedhitze geschehen. Statt vieler Belege möge eine Analyse hier Platz finden.

2 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum erhielten 18,6 CC. normalkohlensaures Natron und das Filtrat 2,2 CC. Normalsalpetersäure. Es sind also 16,4 CC. gesättigt worden. Diese mit 0,122 multiplicirt, geben 2,0008 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum. Selbstverständlich ist auch die Säure oder das Chlor mit gleicher Schärfe darin bestimmt. Es ist nämlich $0{,}03546 \times 16{,}4 = 0{,}581544$ Grm. Chlor und die Formel fordert 0,5813 Grm. Von den schwefelsauren Erden kann nur der Gyps und der schwefelsaure Strontian (Coelestin) mit kohlensaurem Natron zersetzt werden, der Schwerspath aber nicht.

Bittererdesalze können von reinem und kohlensaurem Alkali gefällt werden; Kalialaun durch kohlensaures Alkali, da gefällte Thonerde in reinem Alkali löslich ist.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 230 (Februar 1861).

3. Von den Metallsalzen eignen sich folgende zur Bestimmung der Säure nach dieser Methode:

a. Zinkoxydsalze werden siedend, auch um die Bildung von basischen Verbindungen zu verhindern, mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht; reines Zinkoxyd ist in Kali auflöslich.

b. Kupferoxydsalze, siedend heiss, mit reinem Kali, wobei sich schwarzes wasserleeres Kupferoxyd bildet.

c. Silberoxydsalze werden durch ätzendes Kali zersetzt, sogar Chlorsilber; letzteres aber nicht durch kohlensaures Alkali.

d. Wismuthoxydsalze kochend durch kohlensaures Natron. Es muss eine halbe Stunde gekocht werden (Langer und Wawnikiewicz l. c. S. 235).

e. Nickel und Kobaltoxydulsalze mit kohlensaurem Natron.

f. Bleioxydsalze, auch schwefelsaures und Chlorblei, mit kohlensaurem Natron.

g. Eisenoxydul und Oxydsalze mit reinem und kohlensaurem Alkali in der Siedhitze.

h. Quecksilberchlorid und Chlorür, sowie andere Salze mit reinem Alkali.

i. Manganoxydulsalze kochend mit kohlensaurem Natron.

k. Chromoxydsalze werden durch Kochen mit reinem Kali vollständig zersetzt. In einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron löst sich etwas Chromoxyd auf (H. Rose).

Ohne Zweifel können noch viele andere Salze hierhin gezogen werden, und es ist noch hinzuzufügen, dass, wenn man die Reinheit der Verbindung anderweitig festgestellt hat, in dieser Analyse auch eine Bestimmung der Basis enthalten ist.

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

Allgemeines.

§. 55. Die Oxydations- und Reductionsanalysen bilden einen sehr wichtigen Theil der Maassanalysen, indem dadurch eine Menge von Stoffen quantitativ mit einer Leichtigkeit und Genauigkeit analysirt werden können, wovon die Gewichtsanalyse keine Beispiele hat. Die Erscheinungen der vollendeten Oxydation sind im Allgemeinen so leicht zu erkennen, dass man in den meisten Fällen nicht über einen Tropfen der zuzusetzenden Flüssigkeit im Ungewissen ist. Sauerstoff aufnehmende Stoffe werden direct durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titrirt; Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, aber überschüssige Menge eines reducirenden Körpers reducirt und dann der überschüssige Theil des Reductionsmittels durch Zusetzen des titrirten Oxydationsmittels bestimmt.

Durch die Bemühungen ausgezeichneter Forscher sind unsere Mittel in diesem Felde zu einer bedeutenden Summe angewachsen, und da mehrere der angewandten Mittel sich auf viele Stoffe in gleicher Art anwenden lassen, so entstehen durch Combination eine solche Menge von Analysen und Methoden, dass unser Reichthum fast verwirrend ist. Allein die Methoden sind nicht alle gleich gut und nicht alle gut. Wir haben also bei der systematischen Behandlung dieses Gegenstandes durchaus nicht alle einmal vorgeschlagenen und angewendeten Mittel in historischer Vollständigkeit mitzutheilen, sondern nur die nach allen Erfahrungen besten Methoden voranzustellen, und die minder guten, in einzelnen Fällen immer noch brauchbaren, gelegentlich zu erwähnen. Zunächst müssen wir die angewendeten Oxydations- und Reductionsmittel einzeln und in ihrer Verbindung kennen lernen und darunter eine passende Auswahl treffen.

Als Oxydationsmittel sind angewendet worden: 1. das übermangansaure Kali (*Chamaeleon minerale*), 2. das Chlor, 3. das Jod, 4. das doppelt chromsaure Kali, 5. das Ferridcyankalium; und als Reductionsmittel: 1. die schweflige Säure, 2. das unterschwefligsaure Natron, 3. Zinnchlorür, 4. Eisenoxydulsalze, 5. Kleesäure, 6. arsenige Säure, 7. arsenigsaures Natron, 8. gelbes Cyaneisenkalium, 9. metallisches Zink, 10. Jodwasserstoff.

Diese Stoffe sind nicht alle gleich an Werth und wir müssen die Eigenschaften hervorheben, welche ihren Werth bedingen. Die vorzüglichsten dieser Eigenschaften sind: 1. leichte Darstellbarkeit im chemisch reinen Zustande, 2. Haltbarkeit in verdünnter Lösung, bei den Reductionsmitteln insbesondere Unempfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff, 3. Deutlichkeit der Enderscheinung, 4. fester, nicht flüssiger oder gasförmiger Zustand, 5. keine hygroskopische Eigenschaft, 6. hohes Atomgewicht.

Wenn man jedes der oben genannten Oxydationsmittel mit jedem der Reductionsmittel in Wechselwirkung bringen könnte, so würden daraus 10×5 oder 50 verschiedene Operationsmethoden hervorgehen. Allein diese Combinationen sind nicht alle möglich, weil einige dieser Paare, wie Jod und Kleesäure, oder chromsaures Kali und Kleesäure, gar nicht auf einander wirken, wenigstens nicht in der Kälte und in verdünnten Lösungen, auch sind diese Combinationen nicht alle nothwendig, indem man mit einigen der besten Combinationen alle nur vorkommenden Fälle der Analyse unterwerfen kann; ja selbst durch diese wenigen Combinationen entstehen eine Menge Doppelmethoden, wodurch man einen und denselben Körper bestimmen kann.

Das Zinnchlorür hat die grossen Erwartungen, die man von ihm anfangs fasste, nicht ganz erfüllt, indem seine Wirkung von der Verdünnung abhängt. Es hat sich aber zu einzelnen Fällen, namentlich zur Bestimmung des Eisenoxydes, als ganz brauchbar bewährt. Zink wird zu Reductionen, aber nicht zu Bestimmungen verwendet. Die besten Combinationen, welche sich vollkommen bewährt haben, und deren wir uns im Verlaufe zu unseren Zwecken bedienen werden, sind die folgenden:

1) a. Chamäleon gegen Eisenoxydul mit dem Erkennungszeichen der rothen Farbe.

b. Chamäleon gegen Kleesäure mit demselben Erkennungszeichen.

2) Doppelt-chromsaures Kali gegen Eisenoxydul.

3) a. Jod gegen unterschwefligsaures Natron mit der Jodstärkereaction.

b. Jod gegen arsenigsaures Natron ebenfalls mit der Jodstärkereaction.

Chamaeleon minerale.

Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Kleesäure.

Allgemeines Verhalten.

§. 56. Das übermangansaure Kali ist zuerst von Marguerite*) in die Maassanalyse eingeführt worden. Es stellt im reinen Zustande schwarze, glänzende Nadeln dar, welche sich in Wasser mit wunderschöner violett rother Farbe lösen. Es besitzt eine ungemein stark färbende Kraft, so dass man in durchsichtigen, farblosen Flüssigkeiten gegen weissen Hintergrund die kleinsten Mengen wahrnehmen kann. Auf dieser Eigenschaft und auf jener, dass es an oxydable Körper $^5/_7$ seines Sauerstoffgehalts abgiebt und dann in ein bei dieser Verdünnung farbloses Manganoxydulsalz übergeht, beruht seine Anwendung.

Das übermangansaure Kali krystallisirt ohne Wasser und hat dann die Formel $KO + Mn_2O_7$ und das Atomgewicht 158,25. Da wir uns mit diesem Körper vielfach zu beschäftigen haben, so müssen wir sein Verhalten gegen die meisten Substanzen, mit denen er absichtlich oder zufällig zusammenkommen kann, genau kennen.

Das übermangansaure Kali wird durch starkes Glühen zerstört, indem es 10,8 Proc. Sauerstoff abgiebt und sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, aus welchem Wasser grünes mangansaures Kali auszieht und 54 Proc. schwarzes Manganoxyd zurücklässt. Die Krystalle verpuffen beim Reiben mit Phosphor, stärker beim Erhitzen, mit Schwefel schwächer als mit Phosphor, mit Kohle aber gar nicht durch Reiben, wohl aber durch Erhitzen, indem die Kohle wie Zunder verglimmt.

Starke Säuren zersetzen das übermangansaure Kali; die ausgeschiedene Säure hat dieselbe Farbe wie das Salz in Lösung, allein sie zerfällt nun durch Selbstentmischung bald. Die wässerige Lösung des Salzes mit Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, entwickelt reichlich Sauerstoffgas, während Manganoxyd niederfällt.

Es interessirt uns aber am meisten das Verhalten des Salzes in der gewöhnlichen Temperatur und in verdünnter Lösung zu anderen Stoffen, da wir es nur so angewendet sehen. Die Krystalle lösen sich in 16 Thln. Wasser von 15° C. mit hochpurpurrother Farbe. Zusatz von concentrirter

*) *Annal. de Chim. et de Phys.* 18, 244.

Kalilösung verwandelt die Farbe in Grün, Verdünnung und Zusatz von etwas Säure bewirkt wieder die rothe Farbe.

Verdünnte Schwefelsäure zerstört das Salz nicht. Die rohe englische Schwefelsäure enthält nichts, was das Salz verändert. Man kann sich deshalb dieser Säure zur Versetzung der zu prüfenden Flüssigkeiten bedienen. Da das gewöhnliche Salz einen Ueberschuss an freiem Alkali hat, das durch Zersetzung gebildete Manganoxydul aber nur in saurer Lösung existiren kann, so muss der zu prüfende Körper einen bedeutenden Ueberschuss an freier Säure besitzen. Ohne diese Vorsicht schlägt sich braunes Manganoxyd nieder, dieses nimmt der Flüssigkeit die Durchsichtigkeit und trübt die Erscheinung in einer Weise, die das Erkennen des Endes der Operation unmöglich macht. Es ist in allen Fällen die freie Uebermangansäure, welche die Zersetzungen bewirkt. Wenn sich einmal durch zu starke Concentration und durch zu wenig Säure die Flüssigkeit getrübt hat, so ist es nicht mehr thunlich, durch Zusatz von Säuren wieder Klarheit hervorzubringen, besonders wenn die Flüssigkeit, wie bei der Braunsteinanalyse, schon Manganoxydulsalz enthielt. Die Trübung bei eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kann durch Zusatz von Säuren leicht weggenommen werden.

Die Salzsäure wird bei starker Concentration schon in gewöhnlicher Temperatur, bei geringerer Concentration in höherer Temperatur zersetzt, indem Chlor frei wird. Verdünnte kalte Salzsäure zersetzt das Salz nicht gleich, insbesondere nicht in jener kurzen Zeit, welche zur Vollendung einer Analyse nothwendig ist. Wenn die zu behandelnde Flüssigkeit Salzsäure enthält, wie die Lösungen der Eisenerze, oder wenn sie Schwefelsäure enthält, welche aus dem im gewöhnlichen Chamäleon (nach seiner Bereitung mit chlorsaurem Kali) enthaltenen Chlorkalium Salzsäure in Freiheit setzt, muss man immer eine starke Verdünnung und Abkühlung bis mindestens zur Wärme des Blutes eintreten lassen. Da bei den meisten Stoffen, mit Ausnahme der Kleesäure, die Entfärbung des Salzes augenblicklich und in jeder Temperatur eintritt, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeiten bis zur gewöhnlichen Temperatur abzukühlen. In jedem Falle hat man aber durch den Geruch zu prüfen, ob sich Chlor entwickelt hat. In diesem Falle ist die Analyse als unrichtig anzusehen, indem nun auch von dem Salze ein Theil durch die Salzsäure zerstört worden ist, welche nicht gemessen werden soll. Oefters ist jedoch bemerkt worden, dass selbst bei Wahrnehmung eines leichten Chlorgeruches die Analyse ganz dieselben Zahlen gegeben hat, als wenn er auch vermieden war. Wenn man also genöthigt ist, Salzsäure zuzufügen, um die Flüssigkeit sauer zu machen, so versäume man nicht, immer stark zu verdünnen.

Reine Salpetersäure in starker Verdünnung zersetzt das Chamäleon nicht, ebensowenig salpetersaure Salze in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn aber die kleinste Spur einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs vorhanden ist, so findet Entfärbung statt. Verdünnt

man die rauchende gelbe Salpetersäure mit Wasser bis zur Farblosigkeit, so entfärbt sie dennoch das Chamäleon; nur längeres Kochen kann sie von diesen Stoffen, Stickoxyd, salpetrige Säure, in der Art befreien, dass sie auf das Chamäleon nicht mehr zerstörend wirkt. Man wird jedoch niemals in die Lage kommen, Salpetersäure zu den zu prüfenden Körpern zuzusetzen, da sie selbst oxydirend wirkt und demnach den Zustand des Körpers bereits vor der Analyse verändert hätte.

Aetzendes Ammoniak zu verdünntem Chamäleon gesetzt, entfärbt dasselbe nicht, ebensowenig Ammoniaksalze, welcher letztere Fall der allein mögliche ist, da die zu prüfenden Flüssigkeiten alle stark sauer sein müssen. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen hindert also nicht die Anwendung des Chamäleons.

Die bis jetzt erwähnten Stoffe sind nur nebenbei, als Lösungsmittel, und einer derselben immer vorhanden. Die eigentlich zu prüfenden Stoffe sind meistens Metalle in Lösung, welche zwei Oxydationsstufen haben, von denen die niedere das Chamäleon zerstört, die höhere aber nicht, wie bei Eisen, Zinn, Kupfer. Es ist also das Chamäleon das Maass des Sauerstoffs, welcher nothwendig ist, das Metall von der niederen auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben, und indem man die Natur des Metalls und seiner Oxyde, sowie die Stärke des Chamäleons vorher kennt, kann man die Zusammensetzung oder den Gehalt an Metall finden.

1. Eisen. Die sauren Oxydulsalze des Eisens und das entsprechende Chlorür entfärben das Chamäleon, welches denselben zugesetzt wird, augenblicklich. Der rothe Strahl der Lösung verschwindet beim Umschwenken wie ein abgebrochener Stab in der Eisenlösung. Die rothen Stellen werden bei fortdauerndem Zusatze immer grösser, ehe sie verschwinden, bis plötzlich eine licht rothe Färbung die ganze Flüssigkeit durchdringt. Die Lösungen des Eisenoxyds oder Chlorids sind wirkungslos.

2. Zinn. Zinnchlorür entfärbt eben so rasch wie die Eisenoxydulsalze das Chamäleon, und unter denselben Erscheinungen. Zinnoxydsalze sind wirkungslos.

3. Kupfer. Saure Kupferoxydulsalze entfärben eben so wie die beiden zuerst genannten Metalle das Chamäleon. Es entsteht aus dem farblosen Oxydulsalz ein blaues Oxydsalz, welches die Erscheinung ein wenig trübt. Kupferoxydsalze sind wirkungslos.

4. Zink hat nur eine Oxydationsstufe, ist also wirkungslos gegen Chamäleon. Da sich bei der Desoxydation der Eisenoxydsalze immer ein Zinksalz bildet, so ist dies Verhalten zu beachten.

5. Mangan. Stark verdünnte und gut angesäuerte Lösungen von Manganoxydulsalzen wirken, ungeachtet das Mangan noch höhere Oxydationsstufen hat, nicht auf das Chamäleon. Der erste Tropfen färbt rosenroth und die Farbe bleibt lange stehen.

Neutrale Lösungen von Manganoxydulsalzen geben mit dem Chamäleon, unter Entfärbung desselben, einen braunen flockigen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat, der sich in überschüssiger Säure nicht leicht löst, es sei denn in Salzsäure bei Erwärmung unter Chlorbildung.

Saure Lösungen von Manganoxydul, die aber nicht sehr verdünnt sind, werden anfangs von Chamäleon gefärbt; nach einiger Zeit tritt Entfärbung ohne Trübung ein; bei mehr Zusatz von Chamäleon nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, in der man einen Ueberschuss von Chamäleon nicht mehr erkennen kann, und nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit trüb. Diese Erscheinung ist jedoch viel zu unklar, um darauf eine Bestimmung des Manganoxyduls gründen zu können. Auch ist sie falsch, weil in dem Manganhyperoxydhydrat noch Sauerstoff enthalten ist, der durch Reduction auf Oxydul hätte verwendet werden sollen. Man hat also festzuhalten, dass bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen, wie bei der Braunsteinanalyse, durch starke Verdünnung und starke Ansäuerung jede Wirkung des Oxyduls verhindert werden muss.

6) Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff entfärben augenblicklich. Man macht jedoch davon keinen Gebrauch, da man in der Jodlösung ein weit besseres Bestimmungsmittel dieser Körper hat.

7) Verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte Quecksilberoxydulsalze entfärben augenblicklich, Sublimat und Quecksilberoxydsalze nicht. Quecksilberoxydulsalze fällen jedoch aus dem Chlorkalium des Chamäleons Quecksilberchlorür, welches sich sehr lange als unlöslich der ferneren Wirkung des Chamäleons entzieht.

8) Mit Salpetersäure angesäuerte Bleioxydsalze entfärben nicht.

9) Viele organische Stoffe in verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, wie Weingeist, Weinsäure, Essigsäure, entfärben nicht sogleich. Man hat jedoch grundsätzlich alle organischen Stoffe fern zu halten, was keine Schwierigkeit hat.

10) Eigentliche Neutralsalze, Salpeter, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, die Chloride von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, das phosphorsaure Natron wirken gar nicht auf das Chamäleon; unlösliche oder ungelöste Stoffe werden damit niemals zusammengebracht.

11) Kleesäure zersetzt in der Kälte die Chamäleonflüssigkeit. Das Nähere darüber weiter unten.

Bereitung des Chamäleons.

§. 57. Dieses Salz wird nach der von Wöhler angegebenen Methode aus Braunstein, Kalihydrat und chlorsaurem Kali bereitet. Zuerst muss man sich einen sehr reinen strahligen Braunstein, Pyrolusit, in feinster Form verschaffen. Beim Zusammenschmelzen der Stoffe ist es wichtig, dass nicht der Braunstein und das chlorsaure Kali sich zuerst berühren, ehe das Aetzkali dabei und innig gemengt ist, weil der Braunstein schon bei sehr niederen Temperaturen aus dem chlorsauren Kali Sauerstoff austreibt. Es muss also zuerst das Aetzkali und das chlorsaure Kali innig gemischt sein. Dies kann allerdings durch Auflösen geschehen. Weil aber das Aetzkali schon zum ersten Male mit Mühe eingedampft worden ist, so ist es zweckmässiger, eine frisch bereitete Kalilauge, in der man durch Abdampfen einer kleinen gewogenen Menge den Gehalt an Kalihydrat bestimmt, sogleich mit dem chlorsauren Kali und dem Braunstein vermischt, zur Trockne einzudampfen und das trockne Gemenge in einem hessischen Tiegel oder gusseisernen Grapen mit Stiel zu glühen. Das Schmelzen kann in einem gusseisernen Stielpfännchen oder in einem gewöhnlichen Tiegel geschehen.

Was die anzuwendenden Mengen der einzelnen Stoffe betrifft, so giebt Pelouze 2 Theile Braunstein, 2 Theile Kalihydrat und 1 Theil chlorsaures Kali an. Gregory wendet 8 Theile Braunstein, 10 Theile Kalihydrat und 7 Theile chlorsaures Kali an und ermittelte dies Verhältniss aus der Bedingung von 3 At. Braunstein, 3 At. Kalihydrat und 1 At. chlorsaurem Kali. Dies Verhältniss giebt ein vortreffliches Präparat und eine sehr schöne Ausbeute.

Hat man das Aetzkali bereits in fester Form, so schmilzt man dasselbe mit dem chlorsauren Kali zusammen und fügt dann den gepulverten Braunstein hinzu. Durch die Bildung des mangansauren Kalis wird das Hydratwasser des Aetzkalis disponibel und es findet ein lebhaftes Kochen statt. Man rührt mit einem eisernen Spatel um. In dem Maasse, als die schmelzbaren Salze, chlorsaures Kali und Kalihydrat, zerstört werden, wird die Masse bröcklich und das Geräusch von dem entweichenden Wasser hört immer mehr auf. Man giebt nun etwas stärkeres Feuer, dass die Wände des Tiegels oder der Boden des Pfännchens dunkelroth glühen, und rührt immer um, damit nicht einzelne Theile am spitzen Ende des Tiegels überhitzt werden. Da auch das mangansaure Kali durch sehr starkes Glühen zersetzt wird, so ist solches zu vermeiden. Nachdem die ganze Masse schwach glüht und ein bröckliches Gemenge bildet, hebt man den Tiegel oder Grapen aus dem Feuer und schüttet die heisse lockere Masse aus demselben in eine kupferne oder eiserne Pfanne. Nach dem Erkalten im Tiegel würde sie wieder fest werden und

mit Hammer und Meissel mühsam herausgenommen werden müssen. Man kann in demselben Gefässe sogleich eine zweite Schmelzung vornehmen. Die Salzmasse stösst man zu einem groben Pulver und schüttet sie in eine geräumige mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche, und giesst darauf die 20- bis 30fache Menge kaltes Brunnenwasser. Man befördert die Auflösung durch Umschütteln. Die entstandene Lösung ist anfänglich grün von mangansaurem Kali. Durch blosses Verdünnen mit Wasser wird sie schön roth, da Wasser wie eine schwache Säure wirkt: $3\,MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$; Uebermangansäure löst sich, und Manganhyperoxydhydrat fällt zu Boden. Unterdessen enthält die so bereitete Chamäleonlösung immer noch ansehnliche Mengen Mangansäure, die sich in der Farbe durch einen Stich ins Blaue zu erkennen giebt. Indem sich die Mangansäure allmälig zersetzt und Manganhyperoxyd absetzt, verändert sich der Titre der Lösung und die Wände der Gefässe und Büretten beschmutzen sich mit einem braunen Anfluge. Statt aller der verschiedenen Methoden, die Mangansäure durch heisses Wasser, Kohlensäure oder Schwefelsäure zu zersetzen, kann jetzt nur mehr die vortreffliche von Städeler angegebene Umwandlung durch Hineinleiten von Chlorgas zur Anwendung kommen, denn sie giebt nicht nur rascher, sondern auch in grösserer Menge ein vollkommen reines Product. Wird die Mangansäure durch sich selbst in Uebermangansäure umgesetzt, so geht $^1/_3$ derselben ganz verloren:

$$3\,(MnO_3) = Mn_2O_7 + MnO_2.$$

3 At. Mangansäure geben 1 At. Uebermangansäure und 1 At. Manganhyperoxydhydrat, welches niederfällt. Bei Anwendung von Chlor wird durch das Chlor Kali oder Wasser zersetzt, und das fehlende Atom Sauerstoff von diesem für 2 At. Mangansäure beschafft:

$$2\,(MnO_3) + Cl + KO = Mn_2O_7 + ClK.$$

Man zieht also die kalt bereitete grüne Auflösung durch einen Heber in eine reine Flasche und giesst von neuem wenig Wasser auf den Rückstand, lässt absetzen, und vereinigt die so erhaltenen Flüssigkeiten. Nun wird reichlich Chlor in die grüne Lösung geleitet, welches augenblicklich wirkt, und die an den Wänden hangende grüne Lösung sogleich in Roth umwandelt. Sobald die Farbe lebhaft roth geworden ist, lässt man absetzen, giesst die concentrirte Lösung in eine Porzellanschale und dampft stark ein. Nach dem Erkalten erhält man eine reichliche Krystallisation von übermangansaurem Kali in schwarzen glänzenden Krystallen. Die letzten Auslaugeflüssigkeiten von der Rohmasse behandelt man in ähnlicher Weise und gewinnt daraus neue Mengen Salz; ebenso aus der Mutterlauge, welche zuletzt noch immer stark gefärbt ist, aber alles Chlorkalium, Kieselerde etc. enthält. Die Krystalle müssen einmal umkrystallisirt werden, um ganz rein zu sein. Bei dieser Methode erhält man nicht nur $^1/_3$ mehr Product, sondern auch dieses mit leichterer Mühe, weil man nicht so stark zu verdünnen braucht, um den Farbenwechsel zu bewirken, und deshalb die Eindampfung auch viel rascher beendigt ist.

Es kann deshalb auch nur mehr von der Anwendung des reinen Salzes die Rede sein, und wir verstehen dasselbe unter dem Ausdruck Chamäleon, um das sesquipedale Wort „übermangansaures Kali“ zu entbehren.

Die Auflösung dieses Salzes in reinem destillirtem Wasser ist ungemein haltbar, und aus diesem Grunde kann man die Lösung sogar im Atomverhältniss vornehmen.

Das übermangansaure Kali krystallisirt wasserleer und hat in diesem Zustande die Formel Mn_2O_7, KO und das Atomgewicht 158,11. Bei seiner Reduction durch Eisenoxydul oder Kleesäure geht es in $2\,MnO$ über, giebt also 5 At. Sauerstoff ab. Diejenige Menge, welche 1 At. Sauerstoff abgiebt, ist $^1/_5$ At. = 31,62 Grm., und diejenige Menge Eisen, welche 1 At. Sauerstoff aufnimmt, ist das Oxydul von 56 Grm. Eisen oder 392 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, von 1 At. = 63 Grm. krystallisirter Kleesäure.

Wenn wir nun in Bezug auf Oxydation diejenige Flüssigkeit normal nennen, welche im Liter 1 At. = 8 Grm. Sauerstoff aufnimmt oder abgiebt, so haben wir folgende Lösungen:

	Mit Grammen Substanz im Liter		
	für Normal	f. $^1/_{10}$ Normal	f. $^1/_{100}$ Normal
Uebermangansaures Kali	31,62 Grm.	3,162 Grm.	0,3162 Grm.
Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak . . .	392 „	39,2 „	3,92 „
Metallisches Eisen . . .	56 „	5,6 „	0,56 „
Krystallisirte Kleesäure .	63 „	6,3 „	0,63 „

Wenn es sich bloss um Eisenbestimmung handelt, so gebraucht man eine empirische Eisenlösung mit 10 Grm. Eisen als Oxydul im Liter, also 0,010 Grm. Eisen in 1 CC. Dieselbe stellt man dar, wenn man 10,03 Grm. Eisendraht (die Decimale wegen des Kohlenstoffgehaltes) in Schwefelsäure löst und zu 1 Liter verdünnt, oder einfacher, wenn man 70 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul löst, mit etwas Schwefelsäure zersetzt und zum Liter anfüllt.

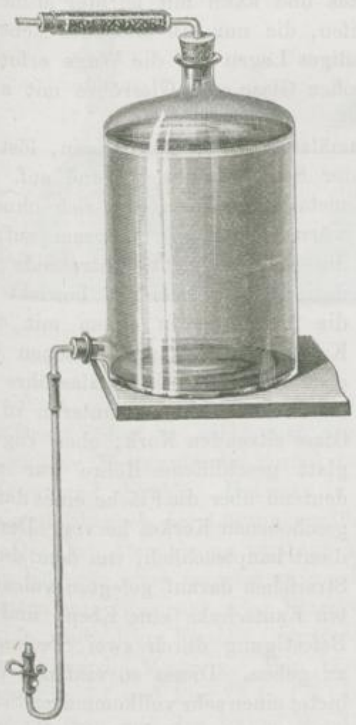
Dieser entspricht genau eine Chamäleonlösung mit $\frac{10 \,.\, 31{,}62}{56}$ = 5,646 Grm. krystallisirten übermangansauren Kalis im Liter.

Titrestellung des Chamäleons.

§. 58. Die im vorigen Capitel aufgestellten Titreflüssigkeiten sind frisch und aus reinen Stoffen bereitet, vollkommen übereinstimmend, und gleiche Volumina der Chamäleonlösung einerseits und der drei anderen Flüssigkeiten andererseits heben sich genau auf. Die Haltbarkeit dieser Flüssigkeiten lässt aber zu wünschen übrig.

Die Eisenoxydullösungen bewahrt man unter Petroleum mit Ausflussröhre in einer Flasche mit Tubulus am Boden. Die Petroleumschichte kann 10^{mm} hoch sein. Die Flüssigkeit behält ihre Zusammensetzung sehr lange. Zur Titrefeststellung des Chamäleons lässt man 10 oder 20 CC. in eine Pipette aufsteigen, indem man den Quetschhahn öffnet.

Fig. 73.



Aufbewahrung der Eisentitreflüssigkeit.

Die Kleesäurelösung bewahrt man vor Licht geschützt. Es ist dieselbe, die auch schon in der Alkalimetrie angewendet wurde.

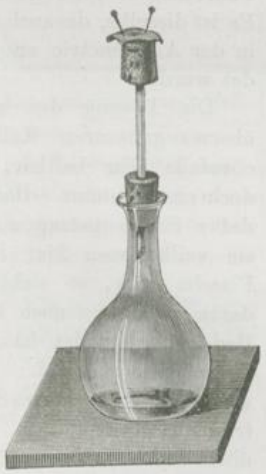
Die Lösung des reinen übermangansauren Kalis ist ebenfalls sehr haltbar, aber doch nicht absolut. Hat man dafür Sorge getragen, dass sie vollkommen klar in die Flasche kam, so sieht man daran, wenn sie noch keinen Bodensatz gebildet hat, dass sie noch richtig ist. Sollte sie aber durch längeres Stehen trüb geworden sein, oder überhaupt den Verdacht einer Veränderung gegen sich haben, oder wenn man absolute Sicherheit haben will, so muss man von neuem den Titre nehmen und zur Wage zurückkehren, falls die Gegenflüssigkeiten (Eisen und Kleesäure) ebenfalls lange gestanden haben.

1. Mit metallischem Eisen.

Man wählt dazu einen dünnen, möglichst biegsamen und rostfreien Eisendraht, dessen man sich zum Verbinden der Flaschen bedient. Je weicher der Draht nach dem Ausglühen ist, desto kohlenfreier ist er. Der starre, stahlartige Klaviersaitendraht soll nicht genommen werden. Man streckt ein gutes Stück dieses Drahtes aus, zieht es einigemal durch Schmirgelpapier durch, und wägt ein Stück ab, entweder im System 0,56 Grm. oder empirisch 0,1 bis 0,3 Grm. Nachdem man die feinste Substanzenwage mit kleinem Balken zurecht gestellt und mit den Gewichten belastet hat, schneidet man mit der Drahtscheere ein Stück Draht ab und bringt es mit der Scheere und zuletzt mit der Feile ins Gleichgewicht. Man hat jetzt die Länge des Drahtes und kann mit leichter Mühe eine ganze Zahl gleicher Drähte abkneifen, die nur ein einfaches Nebeneinanderhalten, Abkneifen und einmaliges Legen auf die Wage erfordern. Dieselben bewahrt man in einem hohen Glase oder Glasröhre mit aufgeschriebenem Gewichte.

Um eine Titrestellung des Chamäleons zu bewerkstelligen, löst man ein solches Drahtstück in verdünnter Schwefelsäure kochend auf. Das metallische Eisen löst sich ohne Erwärmen nur sehr langsam auf; um die hierbei leicht eintretende Oxydation zu vermeiden, bewirkt man die Auflösung in einem mit einem Kautschukventil geschlossenen Gläschen (Fig. 74). Eine Glasröhre geht luftdicht durch den unteren in dem Glase sitzenden Kork; oben ragt die glatt geschliffene Röhre nur unbedeutend über die Fläche eines darüber geschobenen Korkes hervor. Derselbe dient hauptsächlich, um dem dünnen Streifchen darauf gelegten vulcanisirten Kautschuks eine Ebene und eine Befestigung durch zwei Stecknadeln zu geben. Dieses so einfache Ventil bietet einen sehr vollkommenen Schluss von aussen nach innen, während es von innen nach aussen die Gase und Dämpfe entweichen lässt. Wenn man die Säure zum Kochen erhitzt, so entweicht das Wasserstoffgas mit den Wasserdämpfen unter dem Ventil her. Setzt man das Glas nach geschehener Auflösung von der Flamme ab, so legt sich die Platte fest auf die Glasröhre und gestattet der Luft keinen freien Zutritt. Wenn man nach mehreren Minuten auf die Flasche

Fig. 74.



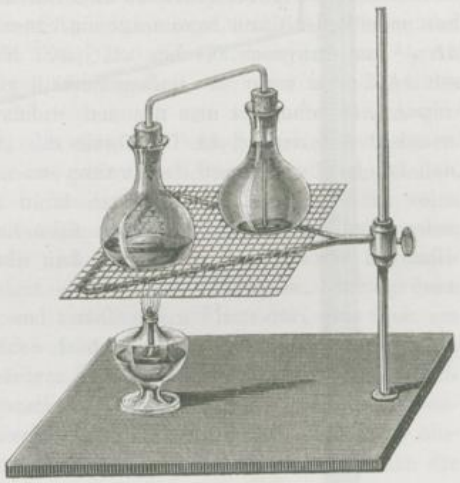
Lösung des Eisendrahts.

bläst, so fängt die Flüssigkeit wieder an im Vacuum zu kochen. Eine andere von Krönig angegebene Form des Ventils ist in Fig 75 gezeichnet und wird weiter unten bei Salpetersäure beschrieben werden. Man kann sich auch einer schief liegenden Proberöhre zum selben Zwecke bedienen. Sehr passend bedient man sich auch des in Fig. 76 dargestellten aus zwei Flaschen bestehenden Apparates. Die Flasche, welche den

Fig. 75.

Lösung des Eisendrahts.

Fig. 76.



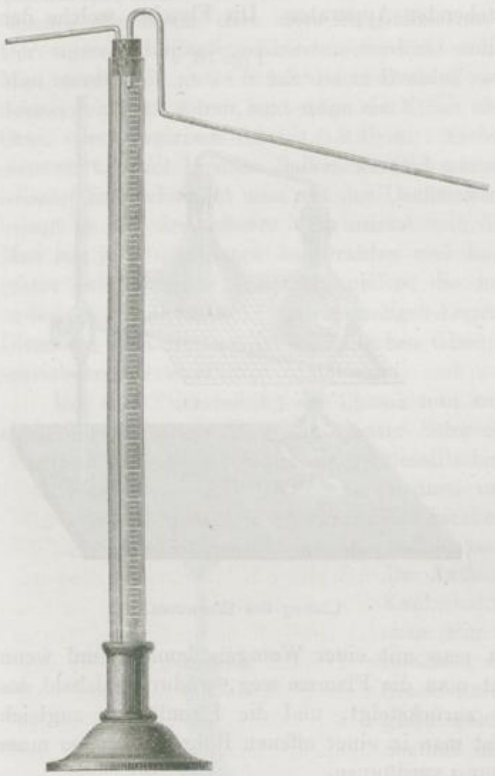
Lösung des Eisenerzes.

Eisendraht enthält, erhitzt man mit einer Weingeistflamme, und wenn aller Draht gelöst ist, zieht man die Flamme weg, wodurch alsbald das Wasser der Vorlageflasche zurücksteigt, und die Eisenlösung zugleich verdünnt und abkühlt. Hat man in einer offenen Röhre gelöst, so muss man sogleich nach der Lösung verdünnen.

Die Chamäleonlösung verträgt keine Berührung mit festen organischen Körpern ohne zersetzt zu werden. Man bedient sich deshalb der Büretten mit Blaserohr oder Blasekugel. Die Eisenlösung bringt man in eine weithalsige Flasche, verdünnt sie stark mit kaltem Wasser und beginnt nun die Messung. Man lässt die Chamäleonlösung aus den Büretten Fig. 77 und Fig. 78 (a. f. S.) im Strahl in die Eisenlösung fliessen, während man mit der linken Hand die Flasche am Halse hält und umschüttelt. So lange die rothe Farbe noch rasch verschwindet, kann man im Strahl einfliessen lassen; sobald aber die gefärbten Stellen grösser werden, tröpfelt man vorsichtig und schwenkt zwischen jedem Zusatz bis zum vollständigen Verschwinden der Farbe um, ehe man einen neuen Zusatz giebt. Ein Tropfen Chamäleon über das Bedürfniss färbt den ganzen Inhalt der Flasche licht rosenroth. Man liest nun, indem man

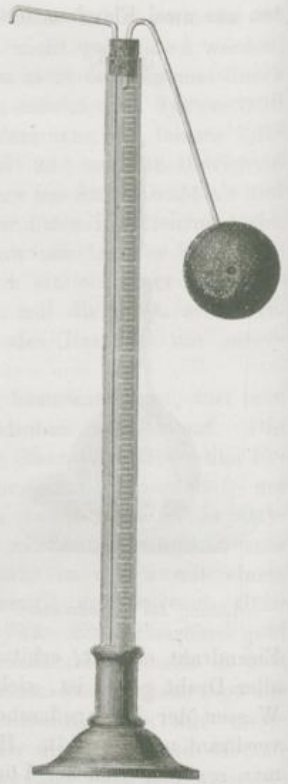
die Bürette aufrichtet, die verbrauchten CC. ab und notirt dieselben mit dem Datum des Tages und Monats auf ein aussen an die Flasche aufgeklebtes Papier. Wenn man die rothe Farbe nach vollständigem Vermi-

Fig. 77.



Handbürette mit Blaserohr.

Fig. 78.



Stehbürette.

schen einmal hat bleiben gesehen, so ist der Versuch beendigt. Es verschlägt nichts, dass die rothe Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Es ist dies nur Folge der Anwesenheit kleiner Mengen organischer Stoffe bei der grossen Verdünnung, während sie gleichzeitig mit Eisenoxydul nicht eine Secunde lang bestehen kann.

2. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Die jedesmalige Lösung von Eisendraht in Schwefelsäure dauert gewöhnlich $^1/_4$ Stunde. Um dieser Mühe überhoben zu sein, bedient man

sich eines Eisenoxydul-Salzes von constanter Zusammensetzung. Der gewöhnliche Eisenvitriol ist dazu nicht zu gebrauchen, weil er in seinen sehr zerbrechlichen Krystallen Mutterlauge einschliesst und manchmal aus nicht bekannten Ursachen sich oxydirt und gelb wird. Dagegen bedient man sich mit grossem Vortheil des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks, welches Salz mit grosser Leichtigkeit chemisch rein dargestellt werden kann, und sich dann in offenen Gefässen unbestimmt lange ohne alle Veränderung aufbewahren lässt. Dieses Salz besteht aus 1 At. schwefelsaurem Eisenoxydul, 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 6 At. Wasser und hat demnach das Atomgewicht 196. Da aber Eisenoxydul nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen, so muss man 2 At. des Salzes oder 392 anwenden, welches demnach sein volumetrisches Aequivalent gegen 63 Kleesäure ist, die ebenfalls 1 At. Sauerstoff aufnehmen.

Das Salz lässt sich rein nur aus ganz reinen Bestandtheilen herstellen, und die Krystallisation giebt nicht die geringste Sicherheit für seine Richtigkeit, weil die dem Ammoniak und dem Eisenoxydul isomorphen Basen Kali, Zinkoxyd, Bittererde und ähnliche immer fort mit krystallisiren. Man stelle sich also zuerst einen reinen hellblauen, nicht grünen Eisenvitriol aus Schwefelsäure und metallischem Eisen dar, und dann ein schwefelsaures Ammoniak aus Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak, allenfalls das letztere bei gehöriger Sorgfalt aus Schwefelsäure und Salmiak. Beide Salze müssen krystallisirt sein. Man wäge nun 1 At. Eisenvitriol (139 Theile) und 1 At. schwefelsaures Ammoniak (66 Theile) einzeln ab, löse sie einzeln in möglichst wenigem Wasser, während man die Lösungen auf 60° bis 70° C. erwärmt, und giesse beide Flüssigkeiten unter der Voraussetzung, dass sie klar seien, sonst mit Filtration, in eine Porzellanschale. In dieser rührt man das Gemisch beständig um, bis es erkaltet ist. Ein Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure ist vortheilhaft, um jede Oxydation zu beseitigen. Während des Erkaltens setzt sich reichlich ein hellblaues Krystallmehl ab, welches man am folgenden Tage auf einem Glastrichter mit Baumwollenpausch sammelt und mit einer Centrifugalmaschine trocken schwingt; ohne eine solche Maschine aus freier Hand an einem Bindfaden nach Art einer Schleuder. Man lässt auf Filtrirpapier an einem mildwarmen Orte trocknen, bis das krystallinische Pulver sich fast wie feinkörniges Jagdpulver verhält.

Es muss von einem trocknen Papiere, aus einem trocknen Uhrglase ganz ablaufen, ohne das kleinste Körnchen sitzen zu lassen. Dieses Salz hat eine angenehme arithmetische Eigenschaft. Es enthält in 196 Theilen 28 Eisen, welches genau $^1/_7$ des ganzen Gewichtes ausmacht. Man kann also ohne weiteres den Werth jeder Menge Eisen in diesem Salze und umgekehrt ausdrücken.

In Procenten berechnet sich der Eisengehalt zu 14,286 Proc. Eine auf volumetrischem Wege gemachte Bestimmung ergab 14,35 Proc. Eisen, was von der theoretischen Zahl nur innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler abweicht. Um ein Salz auf die Richtigkeit seiner Zusammenset-

zung zu prüfen, hat man 1 Theil Eisendraht in Säure gelöst und 7 Theile Salz, ebenfalls in Säure gelöst, einzeln mit demselben Chamäleon abzumessen, wo beide gleichviel davon entfärben müssen.

Das Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali ist nicht so haltbar, wie das Ammoniaksalz, indem es eher verwittert, und hat auch nicht das einfache Zahlenverhältniss zu reinem Eisen.

Der Kürze wegen wird das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak haufig Eisendoppelsalz genannt werden. Die Titrestellung geschieht damit, wie bei gelöstem Eisendraht.

3. Mit Kleesäure.

Die Anwendung der Kleesäure als reducirendes Mittel dem Chamäleon gegenüber rührt von Hrn. Dr. Hempel, früherem Assistenten von Liebig, her. Die Kleesäure kann wie das Eisendoppelsalz einfach in Säure gelöst werden. Man muss natürlich ihrer richtigen Zusammensetzung gewiss sein, was in ihren durchsichtigen, trocknen, harten Krystallen und möglichst vollkommener Flüchtigkeit begründet liegt. Zur Titrestellung ist es sicherer, die Kleesäure jedesmal abzuwägen und sich dabei keiner Lösung zu bedienen, die man aus Büretten nicht so sicher ablaufen lassen, als die Menge der Säure auf der Wage bestimmen kann.

Man wäge genau die Kleesäure (etwa 0,63 Grm.) ab, löse sie in viel Wasser, dem man eine ziemliche Menge Schwefelsäure zufügt, erwärme das Ganze auf 35° bis 40° C. und setze allmälig das Chamäleon aus der auf 0 angefüllten Bürette hinzu. Anfänglich steht die rothe Farbe eine Zeit lang und verschwindet erst nach einiger Zeit. Bei grösserer Concentration und bei mehr Schwefelsäurezusatz verschwindet sie rascher, als im entgegengesetzten Falle. Wenn keine Salzsäure vorhanden ist, kann man etwas höher erwärmen, ohne das Resultat zu ändern. Bei Gegenwart von Salzsäure würde sich bei Erwärmung Chlor entbinden. Ist das erstemal Entfärbung eingetreten, so geschieht dies nachher immer geschwinder. Die durch das Chamäleon bewirkte rothe Färbung geht in Braunroth, dann in lichtes Braun, Gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende geht dieser Uebergang immer rascher vor sich, und die Flüssigkeit wird zwischen jedem Zusatz, wenn sie nur stark verdünnt und genügend sauer war, wieder vollkommen farblos, bis endlich die rosenrothe Färbung stehen bleibt. Hat man die Operation einmal mit Sorgfalt und Erfolg ausgeführt, so ist man über das Ende niemals in Zweifel.

Die Kleesäure, $C_2O_3 + 3$ Aq., geht durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in 2 At. CO_2 über, die sich unter leichtem Aufbrausen entwickeln.

Wenn die angewendeten Substanzen rein waren, so sind die Analysen auf den Eisentitre und auf den Kleesäuretitre ganz gleich laufend.

Bei einem desfalls angestellten Versuche erforderten:

0,56 Grm.	Eisendraht . .	53,95 CC.	Chamäleon
0,63 „	Kleesäure . .	54 „	„

4. Mit Blutlaugensalz.

Gintl*) empfiehlt das Blutlaugensalz zur Titrestellung des Chamäleons. Ich kann die Vorzüge dieses Körpers nicht finden, mit Ausnahme wenn man selbst Blutlaugensalz bestimmen wollte. Da sich immer Kaliumeisencyanid bildet, welches selbst schon eine gelbe Farbe in Lösung hat, so ist der Farbenübergang nicht so deutlich, als beim Eisenoxydulsalz aus farblos in leicht rosenroth. Die sich immer einstellende uranglasartige Trübung ist ebenfalls hinderlich. Da das Eisendoppelsalz absolut haltbar ist, selbst wenn es Jahre lang in Schachteln aufbewahrt wird, so ist kein Grund vorhanden, dasselbe zu verlassen. Zudem wird das Chamäleon viel öfter zum Bestimmen von Eisensalz als von Blutlaugensalz verwendet, und da bleibt es doch immer richtig, den Körper selbst, welchen man bestimmen will, in reiner Verbindung als Titresubstanz anzuwenden.

Berechnung der mit Chamäleon gemachten Analysen.

Wenn man zu einer Analyse eine gewisse Menge Chamäleon verbraucht hat, so lässt sich dasselbe nach dem genommenen Titre, entweder auf metallisches Eisen oder auf Kleesäure reduciren, d. h. man erhält den Werth des Körpers zunächst in Eisen oder Kleesäure ausgedrückt. §. 59.

Ein Körper, der auf 1 At. einer niederen Oxydationsstufe 1 At. Sauerstoff aufnimmt, berechnet sich aus der äquivalenten Menge des Eisens und der Kleesäure nach dem Atomgewicht.

Es wird sich immer verhalten:

$$\left.\begin{array}{c}\text{2 At. Eisen}\\ \text{(oder 1 At. Kleesäure)}\end{array}\right\} : \begin{array}{c}\text{Atomgewicht des}\\ \text{gesuchten Körpers}\\ \text{zu der gesuchten Menge}\\ \text{des Körpers;}\end{array} = \begin{array}{c}\text{die gefundene Menge}\\ \text{Eisen (oder Kleesäure)}\end{array}$$

oder

$$\begin{array}{c}56\\ \text{(resp. 63)}\end{array} : \text{Atom} = \begin{array}{c}\text{Eisen} : x\\ \text{(od. Kleesäure)}\end{array}$$

also $$x = \frac{\text{Atom}}{56\ \text{(resp. 63)}} \times \text{Eisen.}$$

Den Bruch des Atomgewichtes eines Körpers dividirt durch 56 oder 63 kann man im Voraus für alle zur Analyse kommenden Körper berechnen, und er wird sich immer in Gestalt eines ächten oder unächten Bruches darstellen, mit dem man einfach die aus der Analyse resultirenden

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 446.

Mengen Eisen oder Kleesäure zu multipliciren hat, um das Gewicht des unbekannten Körpers zu finden.

Z. B. Manganhyperoxyd oder MnO_2 hat das Atomgewicht 43,57; es ist also

$$\frac{43,57}{56} = 0,778.$$

Das aus dem verbrauchten Chamäleon abgeleitete Eisen mit 0,778 multiplicirt giebt das Gewicht des Manganhyperoxydes in Grammen.

Die zweite Art der Berechnung ist dieselbe wie bei der Alkalimetrie. Man bestimmt den constanten Factor des Chamäleons, reducirt damit die verbrauchten CC. auf Zehntelnormal und sucht dann die Menge des Körpers in den Tafeln.

Nach dem System würde 5,6 Grm. Eisen 1000 CC. Zehntelnormal vorstellen, also 0,56 Grm. Eisen = 100 CC. Zehntelnormal.

Gesetzt man hätte auf 0,56 Grm. Eisen 80 CC. Chamäleon verbraucht, so hat man den Ansatz $x\ 80 = 100$, woraus $x = \frac{100}{80} = 1,25$.

Ebenso würden 6,3 Grm. Kleesäure = 1000 CC. Zehntelnormal sein, also 0,63 Grm. = 100 CC. Hätte man nun für 0,63 Grm. Kleesäure 150 CC. Chamäleon verbraucht, so wäre der Ansatz

$$x\ 150 = 100;\ \text{also}\ x = \frac{100}{150} = 0,667;$$

es waren also im ersten Falle die CC. mit 1,25, im zweiten mit 0,667 zu multipliciren, um sie als Zehntelnormal zu erhalten und dann nach den auf dies Verhältniss eingerichteten Tafeln nachzusehen.

An dieser Stelle verdient bemerkt zu werden, dass Prof. v. Kobell an der Stelle des Chamäleons das phosphorsaure Manganoxyd angewendet hat. Man bereitet diese Verbindung dadurch, dass man fein geriebenen Pyrolusit mit concentrirter Phosphorsäure in einer Porzellan- oder Platinschale im Sandbade bei starker Hitze einkocht bis die Masse syrupartig wird und eine schöne tiefblaue Farbe angenommen hat. Man nimmt die Schale vom Feuer, lässt erkalten, verdünnt den Syrup mit Wasser, lässt absetzen und giesst die klare hochrothe Flüssigkeit ab. Die concentrirte Lösung hält sich nicht gut, dagegen in einer sechsfachen Verdünnung soll sie haltbarer sein. Die Farbe der Lösung hat einen etwas verschiedenen Ton von der Chamäleonlösung, nämlich eine stärkere Beimengung von Roth und weniger von Blau. Man bestimmt den Titre gerade wie bei Chamäleon mit Eisen oder Eisendoppelsalz.

Einen Vorzug vor der Chamäleonlösung kann diese Substanz nicht in Anspruch nehmen; im Gegentheil hat sie mehrere unläugbare Nachtheile im Vergleich zu dieser. Die oxydirende Kraft ist bei dem Oxyd jedenfalls schwächer als bei der Säure, die auf gleichviel Mangan fünfmal soviel freien Sauerstoff enthält. Mn_2O_3 hat 1 At. freien Sauerstoff, und Mn_2O_7 hat 5 Atome freien Sauerstoff. Die Lösung ist ungleich weniger haltbar als Chamäleon. Nach längerem Stehen fand sich in einer

Flasche eine wasserhelle Flüssigkeit über dem gebildeten Oxyde; endlich ist die neue Substanz wegen der Phosphorsäure mit ungleich grösseren Kosten herzustellen, und der Verbrauch zu jeder Analyse wegen des kleineren Sauerstoffgehaltes bedeutend grösser.

Praktische Bemerkungen über den Gebrauch des Chamäleons.

Die Farbe des Chamäleons ist so intensiv, dass man in den meisten §. 60.
Fällen nicht bis in die Mitte der Bürette sehen, und den concaven Meniscus nicht erkennen kann. Man liest deshalb den Rand ab. Diesen sieht man als eine gerade Linie am besten, wenn man sich mit dem Rücken gegen ein Fenster stellt, die Bürette etwas seitlich ins volle Licht hält, und ein weisses Papier in einiger Entfernung hinter die Bürette hält. Man kann alsdann bei getheilten ganzen CC. bequem Zehntel ablesen, wenn man gewöhnt ist, an Barometern Noniusbeobachtungen zu machen.

Eine gut bereitete Chamäleonflüssigkeit ist weit haltbarer, als man gewöhnlich glaubt. Ich habe schon den Titre in 3 Monaten nicht im geringsten geändert gefunden. Die Flüssigkeit ist etwas dem Blasenwerfen und Schäumen unterworfen. Der Schaum bleibt lange stehen und hindert

Fig. 79.

Chamäleonaufbewahrungsflasche.

Fig. 80.

Schwefelsäureflasche mit Kautschukkugelpipette.

das Ablesen in der Bürette. Es ist deshalb wichtig, beim Eingiessen in die Bürette diese schief zu halten, damit die Flüssigkeit am Glase langsam herablaufe. Um den Schaum ganz sicher zu vermeiden, bewahre man die Chamäleonflüssigkeit in einer der Spritzflasche ähnlich vorgerichteten Flasche, Fig. 79. Durch den festschliessenden Kork geht die Ausgussröhre bis nahe an den Boden der Flasche, und die Blaseröhre bis in den leeren Theil der Flasche. Letztere hat die Länge der Entfernung des deutlichen Sehens, d. h. 8 bis 9 Zoll. Um einzufüllen, fasst man die geöffnete Bürette in der linken Hand, bringt das Blaserohr in den Mund und die Ausflussspitze in die Bürette und bläst kräftig in die Flasche. Da der ausfliessende Strahl schief nach unten geht, so fliesst er gewöhnlich in schraubenförmigen Windungen in der Bürette hinab. Diese wird gerade gehalten, weshalb man erkennen kann, ob man den 0 Strich erreicht hat. Diese Art, das Chamäleon zu bewahren und einzufüllen, ist ungleich zweckmässiger, als das Ausgiessen aus dem Halse. Die Flasche wird nicht mehr geöffnet, bis sie leer ist, und es kann also niemals Staub in die Flüssigkeit kommen. Der auf der Oeffnung der Flasche sitzende Staub schadet nicht, weil er nicht, wie beim Ausgiessen, abgespült wird. Der etwa vorhandene Absatz von Manganoxyd wird nicht aufgerührt. Der Kork kommt, wie sich von selbst versteht, niemals mit der Flüssigkeit in Berührung. Wenn man die zum Theil geleerte Flasche langsam seitlich neigt, so kann man beobachten, ob ein Absatz am Boden vorhanden ist. Wenn das nicht der Fall ist, hat man niemals nothwendig, einen neuen Titre zu nehmen.

Die so häufig anzuwendende Schwefelsäure hält man in einer mit einer Kautschukkugel versehenen Pipette (Fig. 80 a. v. S.) vorräthig. Man drückt die Kugel aus, lässt die Schwefelsäure in die Röhre steigen, und führt sie augenblicklich über das Gefäss, wo sie hineinkommen soll. Um Spritzen bei warmen Flüssigkeiten zu verhindern, ist es zweckmässig, die Schwefelsäure etwas verdünnt anzuwenden, was sie in der halb offenen Flasche bald von selbst wird.

Man findet jedoch die mit Ansätzen versehenen Kautschukkugeln nicht leicht im Handel und muss sich der zum Spielen bestimmten Kugeln bedienen, in die man mit Schellack die Glasröhre festkittet.

Eisen. §. 61.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehentnorm. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Zehentnormal ist gleich
64. 2 At. Eisen .	$2\,Fe$	56	0,56	0,0056
65. 2 At. Eisenoxydul	$2\,FeO$	72	0,72	0,0072
66. 1 At. Eisenoxyd	Fe_2O_3	80	0,80	0,0080
67. 2 At. kohlens. Eisenoxydul .	$2\,(FeO + CO_2)$	116	1,16	0,0116
68. 2 At. krystall. Eisenvitriol .	$2\,(FeO + SO_3 + 7\,HO)$	278	2,78	0,0278

Wenn m Grm. Eisen $= k$ CC. Chamäleon sind, so ist 1 CC. Chamäleon $= \frac{m}{k}$ Grm. metallisches Eisen.

		Logarithmus
Metall. Eisen $\times$ 1,2857	= Eisenoxydul	0,1091396
„ „ $\times$ 1,4286	= Eisenoxyd	0,1549106
„ „ $\times$ 2,0714	= kohlens. Eisenoxydul .	0,3162640
„ „ $\times$ 4,9643	= kryst. Eisenvitriol . .	0,6958580

$$\text{Metall. Eisen} \times \frac{\text{Atomgewicht}}{28} = \text{jeder Eisenverbindung, die 1 At. Eisen enthält.}$$

$$\text{Metall. Eisen} \times \frac{\text{Atomgewicht}}{56} = \text{jeder Eisenverbindung, die 2 At. Eisen enthält.}$$

$$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 9}{7} = \text{Eisenoxydul.}$$

$$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 10}{7} = \text{Eisenoxyd.}$$

$$\frac{\text{Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak}}{7} = \text{metall. Eisen.}$$

Das Eisen wird zweckmässig mit Eisen und Eisendoppelsalz und nicht mit Kleesäure gemessen. Sucht man metallisches Eisen und hat

man den Titre mit Eisendraht genommen, so ist die Berechnung eine einfache Proportion. Wenn gleiche Mengen Eisen mit Chamäleon gleiche Zahlen geben, so bedarf es keines Beweises für die Richtigkeit der Resultate.

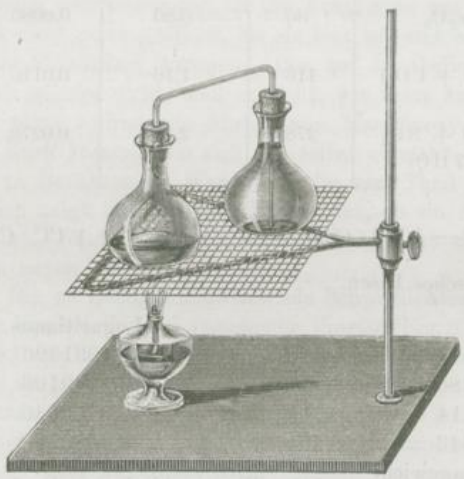
Enthält die zu untersuchende Substanz das Eisen als Oxydul, so ist sie nach dem Lösen zur Messung bereit.

Enthält sie Oxyd, so muss dies erst zu Oxydul reducirt werden.

Enthält sie Oxydul und Oxyd, die man einzeln bestimmen will, so bestimmt man nach der Lösung zuerst das Oxydul, dann reducirt man die Lösung einer gleichen Menge zu Oxydul, und erhält das Oxyd, wenn man von dem Ganzen das Oxydul abzieht.

Bei dem Auflösen einer Substanz, welche Eisenoxydul enthält, das für sich bestimmt werden soll, muss man während der Lösung jede Oxydation vermeiden. Dazu dient am besten der kleine Apparat Fig. 81. In die Flasche zur Linken kommt die zu lösende Substanz mit starker Salzsäure. Man wirft eine kleine Menge doppelt kohlensaures Natron hinein, verstopft sogleich, und lässt die Gasarten durch die zweite Flasche, welche destillirtes Wasser enthält, entweichen. Die erste Flasche wird erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Im ersten Augenblick füllt sich die Flasche mit kohlensaurem Gase an, welches die Luft verdrängt; nachher bilden sich Dämpfe, welche dies Gas wieder verdrängen, so dass Luft nicht hinzu kommt. Zieht man die Flamme weg, so verdichten sich die Dämpfe und das destillirte Wasser steigt in das Lösungskölbchen über. Die Flüssigkeit wird dadurch so weit verdünnt und abgekühlt, dass man sie, in ein passendes Glas übergegossen, sogleich ausmessen kann. Will man alles zu Oxydul reduciren, so ist diese Sorgfalt nicht einmal nothwendig.

Fig. 81.



Lösung des Eisenerzes.

Die Reduction des Oxydes zu Oxydul geschieht am besten mit metallischem Zink. Dies muss natürlich möglichst eisenfrei sein, weil sich sonst sein Eisengehalt mit bestimmt. Das gewöhnliche Zink ist meistens in Eisen ausgegossen oder in eisernen Gefässen zusammengeschmolzen und enthält dadurch eine merkbare Menge Eisen. Bei der Zinkdestil-

lation im Grossen kann man aus den thönernen Vorstössen Zink abnehmen, welches kein Eisen berührt hat. Diese sogenannten Zinkmännchen sind zu der Reduction rein genug. Sie enthalten meistens eine unbedeutende Spur Eisen, die sich durch Entfärben einiger Tropfen Chamäleonlösung verräth, wenn man eine Menge von 2 bis 3 Grm. Zink in destillirter Schwefelsäure aufgelöst hat. Man hat mehrere Arten, die Reduction durch Zink zu bewirken.

Man wirft in die concentrirte noch heisse salzsaure Lösung kleine Stückchen Zink ein, die sich mit stürmischer Wasserstoffentwicklung lösen. Sobald ein Körnchen gelöst ist, muss man ein neues hinzufügen, weil sonst wieder Oxydation eintritt oder wenigstens die Reduction still steht. Die Reduction geht zwar schnell vor sich, allein sie fordert doch eine längere Aufmerksamkeit. Die vollständige Reduction erkennt man an der vollkommenen Farblosigkeit der Flüssigkeit oder durch einen Versuch mit Schwefelcyankalium, wenn man einen in die Eisenlösung eingetauchten dünnen Glasstab in ein Reagenzgläschen mit Schwefelcyankaliumlösung eintaucht. Hierbei darf keine stärkere Röthung stattfinden. Zu dieser Reductionsmethode löst man den Körper am besten in einer etwas weiten Probirröhre, die man während der Zinkwirkung schief stellt. Es entsteht dann von selbst ein lebhaftes Kreisen der Flüssigkeit, welches alle Theile derselben an das Zink bringt.

Fig. 82.

Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die langsame Reduction geschieht in einer verdünnten und kalten Flüssigkeit. Sie dauert zwar etwas längere Zeit, allein man kann auch den Versuch sich selbst überlassen, und ihn nachher zu jeder Zeit der Messung unterwerfen. Sie geschieht entweder in einem Glascylinder, auf dessen Boden man einige grössere Stücke amalgamirten Zinkes wirft, und darauf einen grossen Platinspatel setzt. Der Wasserstoff entwickelt sich am Platin und die Reduction geht sowohl auf dem Platin als auf dem Zinke vor sich.

Schnell und sicher macht man die Reduction in einer Flasche, welche eine so grosse Menge amalgamirter Zinkstücke enthält, dass die verdünnte Flüssigkeit sie eben nur überragt. Es entwickelt sich wenig Wasserstoffgas und dennoch geht die Reduction kräftig vor sich, weil der als Gas entwickelte Wasserstoff überhaupt nicht wirkt. Man bedeckt die Flasche mit einer Glasplatte, um Luftwechsel zu verhindern. Den Abgang des Zinkes ersetzt man von Zeit zu Zeit mit einigen neuen Stücken und einigen Tropfen Quecksilber, wodurch die Stücke glänzend erscheinen. Eine

solche Reductionsflasche ist sehr bequem, immer bereit, wenn man in den Zwischenzeiten die Stücke hoch mit Wasser bedeckt aufbewahrt. Die Amalgamation hat den Vortheil, dass sich nicht viel mehr Zink löst, als dem Eisenoxyd entspricht, indem eine verdünnte Säure das amalgamirte Zink nicht angreift, während bei nicht amalgamirtem Zink zuletzt alle Säure mit Zinkoxyd gesättigt wird.

Sehr rasch führt sich die Reduction des Eisenoxydes durch Zink in einer bedeckten Platinschale mit sehr wenig Zink aus. Es entsteht ein galvanisches Element und die ganze bedeckte Bodenfläche der Platinschale entwickelt Wasserstoff und reducirt.

Sucht man den Gehalt an metallischem Eisen, so nimmt man den Titre mit 0,1 Grm. Eisendraht oder mit 0,7 Grm. Eisendoppelsalz. Ein concretes Beispiel giebt Gelegenheit sämmtliche Berechnungen in Ausführung zu bringen.

Titrestellung:

0,7 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak erforderten 17,3 CC. Chamäleon.

0,7 Grm. Eisendoppelsalz sind = 0,1 Grm. Eisen, also ist 1 CC. Chamäleon $= \frac{0,1}{17,3} = 0,00578$ Grm. Fe; ferner ist $39,2 : 1000 = 0,7 : 17,85$ Zehntelnormal; da nun $17,3 \,.\, x = 17,85$, also $x = 1,032$, so ist diese Zahl der constante Factor für die vorhandene Flüssigkeit.

Analyse: 1 Grm. Eisenvitriol gebrauchte 32,6 CC. Chamäleon; wie viel Eisen enthält derselbe?

Empirisch berechnet: 32,6 mal 0,00578 geben 0,188424 Grm. Eisen oder 18,84 Proc. (nach der Formel 18,79 Proc.).

Systematisch berechnet: 32,6 CC. mit dem Factor 1,032 multiplicirt geben 33,64 CC. Zehntelnormal, und diese mit dem systematischen Gehalt 1 CC. Zehntelflüssigkeit oder 0,0056 multiplicirt geben 0,1883 Grm. = 18,83 Proc. Eisen.

Die specielle Anwendung auf Eisenerze und Schlacken im praktischen Theile.

Von der ungemeinen Schärfe der Eisenbestimmung durch Chamäleon möge hier noch ein Beispiel folgen. Es waren zwei Flüssigkeiten frisch bereitet aus $^1/_{100}$ Atom übermangansaurem Kali = 1,583 Grm. auf das Liter, und von $^{10}/_{100}$ At. = 19,6 Grm. Eisendoppelsalz, weil die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgiebt, und das Eisenoxydul nur $^1/_2$ At. aufnimmt. Beide Flüssigkeiten waren äquivalent. Es wurden

Genommen Eisenlösung	Enthält	Gebraucht Manganlösung	Gefunden
1 CC.	0,00028 Grm. Fe	1 CC.	0,00028 Grm. Fe
1,4 „	0,000392 „ „	1,4 „	0,000392 „ „
1,8 „	0,000504 „ „	2 „	0,00056 „ „
3,2 „	0,000896 „ „	3,2 „	0,000896 „ „
4,8 „	0,001344 „ „	4,8 „	0,001344 „ „
8 „	0,00224 „ „	8,2 „	0,002296 „ „
8,8 „	0,002464 „ „	8,9 „	0,002492 „ „
20 „	0,00560 „ „	20,2 „	0,005684 „ „
25 „	0,00700 „ „	25,2 „	0,007056 „ „
30,8 „	0,008624 „ „	31 „	0,00868 „ „

Es erhellt aus diesen Zahlen, dass diese Bestimmung des Eisens zu den schärfsten gehört, die überhaupt in der analytischen Chemie vorkommen, und dass sie die Gewichtsanalyse um ein Bedeutendes überragt. Wenn man zu 100 CC. Wasser einige Tropfen reine Schwefelsäure setzt und dann 1 Tropfen obiger Chamäleonlösung zusetzt, so ist die Röthung schon sichtbar, bei 2 Tropfen aber ganz deutlich. 2 Tropfen sind aber $^1/_{12}$ CC. und die wirklich erreichbare Grösse der Schärfe wäre $\frac{0,00028}{12}$ = 0,000023 Grm., d. h. etwa $^1/_{50}$ Milligramm Eisen. Es wird sich deshalb die Eisenbestimmung mit sehr verdünntem Chamäleon ganz besonders empfehlen, wenn man mit sehr kleinen Mengen Eisen zu thun hat, wie bei Brunnenwasser, Mineralwasser, Pflanzenaschen, Blutasche, rohem schwefelsaurem Natron, Mergel, Mineralanalysen u. s. w., und da würde die Reduction in der Platinschale mit wenig Zink anzuwenden sein.

Manganhyperoxyd. §. 62.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehntel = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Zehntel ist gleich
69. Manganhyperoxyd	MnO_2	43,5	0,435 Grm.	0,00435 Grm.
70. Freier Sauerstoff	O	8	0,08	0,0008

2 At. Eisenoxydul zersetzen 1 At. MnO_2, also 56 Eisen = 43,5 MnO_2.

Metallisches Eisen × 0,777 = Manganhyperoxyd.
Krystall. Kleesäure × 0,682(5) = „
Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak / 9 = Manganhyperoxyd.

Eisendoppelsalz × 0,701 = Manganmetall
„ × 0,2015 = Mn_2O_3
„ × 0,292 = Mn_3O_4
„ × 0,111 = MnO_2

Alle Manganoxyde, welche mehr als eine gleiche Anzahl Atome Metall an Sauerstoff enthalten, haben sogenannten freien Sauerstoff und entwickeln mit Salzsäure eine äquivalente Menge Chlor. Dieses Chlor kann von Eisenoxydulsalzen gebunden werden, die dadurch in Oxydsalze übergehen, oder es kann die Kleesäure in Kohlensäure verwandeln. In beiden Fällen wird der übrig bleibende Theil von Eisenoxydul und Kleesäure mit Chamäleon gemessen. Die Unlöslichkeit der Manganoxyde in Säuren ohne Zersetzung oder Chlorentwicklung bedingt, dass man diese Oxyde nicht mit einer eben genügenden Menge Eisensalz oder Kleesäure zersetzen kann, sondern dass man einen Ueberschuss davon anwenden muss, wodurch die Analyse immer zu einer Restanalyse wird. Die zur Zersetzung der Manganoxyde verwendeten Stoffe müssen gewogen werden, damit man sie trocken zugeben kann, und nicht genöthigt ist, eine zu grosse Verdünnung zu bewirken, welche hinderlich auf die Lösung anderer Stoffe, z. B. des Eisenoxydes, wirkt. Bedient man sich der Normalkleesäure, so löst sich durch Salzsäure das Eisenoxyd nicht mehr auf, und der etwa angewendete Braunstein ist weniger sicher aufgeschlossen.

In jedem Falle wird durch eine Oxydationsanalyse nur der freie Sauerstoff gemessen, und nicht das Manganmetall, so dass man durch eine einzige Operation nicht die ganze Zusammensetzung des Oxydes erfährt.

Die Kenntniss des freien Sauerstoffs würde genügen, wenn man die Natur des Oxydes aus anderen Thatsachen wüsste.

Das Mangan hat folgende Oxyde:

1. Manganoxydul . . . . . MnO = 35,50
2. Manganoxyd . . . . . Mn_2O_3 = 79,00
3. Manganoxydoxydul . . . Mn_3O_4 = 114,50
4. Manganhyperoxyd . . . MnO_2 = 43,50

Von diesen Oxyden hat das Oxydul gar keinen freien Sauerstoff; die drei anderen Oxyde haben in einem Atom auch 1 Atom freien Sauerstoff, aber wie man aus den Atomzahlen ersieht, auf eine ungleiche Menge Substanz. Den freien Sauerstoff bestimmt man mit Eisensalz oder Kleesäure, indem man den Titre des Chamäleons auf dieselben Körper stellt.

Bei den natürlichen Manganoxyden handelt es sich meistens nur um den freien Sauerstoff, gleichgültig, ob derselbe als Mn_2O_3 oder als MnO_2 darin enthalten ist. Da aber zur Chlorbereitung für gleichviel freien Sauerstoff bei Mn_2O_3 gerade doppelt soviel Salzsäure im Rest bleibt, als bei MnO_2, so ist es auch von Interesse, die eigentliche Zusammensetzung in Betreff der beiden gemischten Oxyde zu bestimmen.

Eine hierauf näher eingehende Untersuchung wird im praktischen Theile unter Braunstein vorkommen.

Uebermangansäure.

§. 63.

Kleesäure × 0,352(3) = Uebermangansäure
" × 0,502 = übermangansaurem Kali.
Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak × 0,0566 = Uebermangansäure
" " × 0,0806 = übermangans. Kali.

Die Titrestellung des Chamäleons ist zugleich seine Analyse in Bezug auf seinen Gehalt an Uebermangansäure. Diese, Mn_2O_7, wird zu 2 At. Manganoxydul Mn_2O_2 zersetzt, und giebt 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 5 At. Kleesäure oder 10 At. Eisenoxydul.

Man wäge 0,56 Grm. Eisen, oder 3,92 Grm. Eisendoppelsalz, oder 0,63 Grm. Kleesäure ab, löse sie in Schwefelsäure und titrire sie roth.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon enthalten 0,222 Grm. Uebermangansäure oder 0,3162 Grm. übermangansaures Kali, nämlich $\frac{1}{500}$ Atom von jedem, da man die Substanzen ebenfalls im System zu $\frac{1}{100}$ Atom abgewogen hat. Daraus kann man die Stärke leicht berechnen.

Wäre das Chamäleon Zehntellösung, so müssten 100 CC. auf obige Mengen verbraucht werden. Man berechnet also den Factor, um es in Zehntellösung zu verwandeln. Man kann aber auch beliebige Mengen der Titresubstanzen abwägen.

Z. B. 1 Grm. Eisendoppelsalz gebrauchte 22,1 CC. Chamäleon. 1 Grm. des Salzes ist = 0,0806 Grm. übermangansauren Kalis, und diese sind in 22,1 CC. enthalten, also 100 CC. enthalten $\frac{100 \,.\, 0{,}0806}{22{,}1}$ = 0,364 Proc. übermangansaures Kali.

---

§. 64. Kleesäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
71. Wasserleere Kleesäure . .	C_2O_3	36	3,6	0,036
72. Kleesäurehydrat	$C_2O_3 + 3HO$	63	6,3	0,063

Es bedarf keines ferneren Beweises, dass man Kleesäure mit Chamäleon messen könne, wenn das Chamäleon mit Kleesäure titrirt ist. Es findet also hier das Princip des Messens eines Körpers mit ihm selbst statt.

Kleesaure Salze werden abgewogen, in viel Wasser gelöst (1 Theil in 400), mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleon roth titrirt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem bekannten Titre auf CC. Normalkleesäure reducirt und diese auf den Körper berechnet. Die Resultate sind so genau, als der Titre des Chamäleons richtig genommen ist.

Ich will nur ein Beispiel anführen: 1 Grm. neutrales trocknes kleesaures Natron wurde in destillirtem Wasser gelöst und zu 500 CC. verdünnt. Davon wurden jedesmal 100 CC. herauspipettirt und mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rosenrothen Farbe versetzt.

Es wurden verbraucht:

1. 16,2
2. 16,2
3. 16,2 CC. Chamäleon,

also auf die ganze Menge 81 CC.

Diese nach dem Tagestitre auf Normalkleesäure reducirt, gaben 14,945 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,067 ($NaO + C_2O_3 = 67$) multiplicirt, geben 1,00136 Grm. statt 1 Grm. kleesaures Natron. Da hier das ganze Gewicht herauskommt, so folgt daraus, dass das Salz wasserleer ist.

Die in Wasser unlöslichen kleesauren Salze lösen sich in Salzsäure oder besser Schwefelsäure und lassen sich dann mit Chamäleon bestimmen.

3 Grm. Rhabarber wurden mit Salzsäure versetzt und erwärmt; dann filtrirt und ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt bis die braune Farbe eintrat. Nach 24 Stunden hatte sich ein

festes weisses Pulver auf dem Boden abgesetzt, von dem die gefärbte Flüssigkeit rein abgegossen werden konnte. Nach einmaligem Abwaschen und Absetzenlassen des Pulvers wurde es in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 7,2 CC. Chamäleon verbraucht. Diese waren, nach dem vorhandenen Titre, gleich 1,6214 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,064 (1 Atom kleesaurer Kalk = 64) multiplicirt, geben 0,10377 Grm. kleesauren Kalk = 3,44 Procent.

Kalk.

§. 65.

1 CC. reducirtes Zehntelchamäleon = 0,0028 Grm. Kalk
1 CC. „ „ = 0,0050 Grm. kohlens. Kalk.
Kleesäure × 0,444 = wasserleerem Kalk.
„ × 0,793 = kohlensaurem Kalk.
Eisendoppelsalz × 0,07143 = Kalk.
„ × 0,12755 = kohlensaurem Kalk.

Die Bestimmung des reinen und mit Kohlensäure verbundenen Kalkes ist bereits auf alkalimetrischem Wege ausgeführt worden, und es bleibt diese Methode für grössere Mengen Kalk im reinen und kohlensauren Zustande immer die passendste. Die Kleesäure, welche mit dem Kalke ein sehr schwer lösliches Salz von gleichbleibender Zusammensetzung bildet, gestattet den Kalk aus allen seinen Verbindungen auszuscheiden, und mit sehr grosser Schärfe zu bestimmen, selbst wenn nur kleine Mengen davon vorhanden sind, da die Reaction des Chamäleons viel schärfer ist als die alkalimetrische.

Der Kalk wird aus seinen Lösungen nach den bekannten Regeln der analytischen Chemie mit gelösten kleesauren Salzen zu einer gewissen Zeit gefällt, und diese tritt bei den Mineralanalysen und bei Mineralwasseranalysen ein, nachdem Eisenoxyd und Thonerde aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt sind und filtrirt worden ist. Den Niederschlag des kleesauren Kalkes sammelt man auf einem Filtrum und wäscht aus. Wenn der Niederschlag noch feucht ist, so spritzt man ihn mit einem Wasserstrahl in ein Becherglas, und wäscht das Filtrum mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure aus. In dem Filtrat löst sich der kleesaure Kalk, man erwärmt gelinde und bestimmt die Kleesäure nach dem beschriebenen Verfahren. Den Titre des Chamäleons nimmt man mit gewogener Kleesäure.

Es ist sicherer, den kleesauren Kalk direct, als durch Restanalyse aus der überstehenden klaren Flüssigkeit der Kleesäure zu bestimmen.

0,5 Grm. trockner reiner kohlensaurer Kalk wurde in wenig Salzsäure gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit kleesaurem Ammoniak ge-

fällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde vom Filtrum abgespritzt, dieses mit Salpetersäure und warmem Wasser ausgewaschen, und dann mit Chamäleon gemessen. Es wurden 54 CC. davon verbraucht. Der Titre des Chamäleons war: 0,315 Grm. Kleesäure = 5 CC. Normalkleesäure waren = 27 CC. Chamäleon.

$$27 : 5 = 54 : 10.$$

Es ist demnach die verbrauchte Chamäleonmenge = 10 CC. Normal, und diese mit 0,050 multiplicirt geben 0,5 Grm. kohlensauren Kalk, wie auch genommen war.

1 Liter Brunnenwasser mit Kleesäure gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Chamäleon gemessen erforderte 21,5 CC. (Titre: 0,3 Grm. Kleesäure = 21,7 CC.). Die 21,5 CC. Chamäleon sind also = 0,297 Grm. Kleesäure, und diese $= \frac{0,297 \cdot 50}{63} = 0,236$ Grm. kohlensaurem Kalk in 1 Liter Brunnenwasser.

Durch Restmethode wurden 0,238 Grm. erhalten.

Die Fällung des Kalkes in der Mineral- und Mineralwasseranalyse geschieht regelmässig vor der Fällung der Bittererde, so dass der gefällte oxalsaure Kalk noch mit den gelösten Bittererdesalzen zusammenkommt. Wittstein*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass der oxalsaure Kalk in neutralen Bittererdesalzen löslich ist, man also bei Anwesenheit beider Stoffe zu wenig Kalk und zuviel Bittererde erhält, indem der gelöst bleibende oxalsaure Kalk durch die Fällung der Bittererde mit Phosphorsäure ebenfalls niederfalle. Die Sache ist jedoch nicht so gefährlich, wie sie aussieht, denn ein Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak, der immer vorhanden ist, verhindert wesentlich die Lösung des oxalsauren Kalkes, auch kann die Wirkung nur erheblich sein, wenn die Bittererdemenge sehr überwiegend über den Kalk ist, ein Fall, der selten vorkommt, etwa nur bei Soolmutterlaugen, wo dann die Fällung des Kalkes mit Schwefelsäure und Alkohol vorzuziehen ist.

Blei.

Eisendoppelsalz × 0,264 = Blei.

§. 66. Die Bestimmung des Bleies durch Kleesäure ist ebenfalls durch Hempel vorgeschlagen worden. Es dürfen natürlich in der Lösung, aus welcher das Blei durch Kleesäure gefällt werden soll, keine anderen Metalloxyde oder Erden vorhanden sein, welche mit Kleesäure niederfallen können. Der gewaschene Niederschlag von kleesaurem Bleioxyd

*) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 318.

wird mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon bis zum Hellrothen austitrirt.

Hat man den Titre des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalze genommen, so erhält man das verbrauchte Chamäleon in Grammen dieses Salzes, welche mit der obigen Zahl 0,264 multiplicirt metallisches Blei geben. Es ist nämlich 1 At. Blei (103,57), dividirt durch 2 At. Eisendoppelsalz (392), gleich diesem Bruche.

Da bei dieser Methode nicht das Blei selbst, sondern die mitgefällte Kleesäure bestimmt wird, so hängt die Richtigkeit der Resultate von der vollständigen Fällung im neutralen Zustande ab. Es darf nichts gelöst bleiben, und es darf nichts Fremdes mit niederfallen. Alle mit dieser Methode angestellten Versuche haben einen Verlust an Blei gegeben, und dieser ist in der Löslichkeit des kleesauren Bleioxydes zu suchen. Wenn man neutrales salpetersaures Bleioxyd mit einem kleinen Ueberschusse von neutralem kleesaurem Ammoniak fällt, warm stellt bis zum Absetzen, so giebt die abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser eine stark bräunliche Färbung. Dasselbe geschieht, wenn kleesaures Natron zum Fällen genommen wurde. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von kleesaurem Ammoniak, so ist die Trübung durch Schwefelwasserstoff noch stärker. Diese Löslichkeit ergiebt sich auch daraus, dass kleesaures Bleioxyd durch kohlensaures Natron mit Leichtigkeit zersetzt wird. Lässt man das salpetersaure Bleioxyd in die Lösung von kleesaurem Ammoniak fallen, so lösen sich die gebildeten Flocken ziemlich lange auf, bis endlich der Niederschlag bleibend wird. Dies zeigt eine Neigung zur Doppelsalzbildung an. Man kann deshalb die umgekehrte Fällung schon aus diesem Grunde nicht vornehmen. Denn da man die Menge des Bleioxydes, welches bestimmt werden soll, nicht kennt, so wird man leicht einen zu grossen Ueberschuss des kleesauren Ammoniaks verwenden, welches lösend auf den Niederschlag wirkt. Fällt man aber mit kleesaurem Ammoniak, welches zur Bleilösung gesetzt wird, die in den meisten Fällen eine salpetersaure sein wird, so wird salpetersaures Bleioxyd mit niedergerissen. Aus diesem Grunde fehlt es an Kleesäure im Niederschlag, und da gerade diese, und nicht das Bleioxyd durch Chamäleon gemessen wird, so wird auch hierdurch ein Deficit entstehen, wie es die Versuche ergeben haben.

So wurden aus 0,5 Grm. salpetersaurem Bleioxyd 0,493 Grm. und 0,489 Grm. wieder gewonnen, und was das Schlimmste ist, die Verluste sind nicht gleichbleibend, sondern von der Art des Fällens, dem Ueberschuss des Fällungsmittels, der Verdünnung und dergleichen abhängig.

Eine andere maassanalytische Methode für Blei ist von Schwarz angegeben worden. Sie besteht darin, dass man das gelöste Bleisalz mit neutralem oder saurem chromsaurem Kali fällt, und den ausgewaschenen Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen zersetzt, und den Ueberschuss des Eisenoxyduls mit Chamäleon zurückmisst. Die Analyse wird also in dieses Capitel gehören.

Es wird hier ebenfalls nicht das Bleioxyd selbst, sondern die mitgefällte Chromsäure bestimmt, und die Richtigkeit der Resultate hängt, genau wie im vorhergehenden Falle, von der richtigen Zusammensetzung des Niederschlages ab. Der Niederschlag hat aber auch dieselben Unarten wie das kleesaure Bleioxyd; seine Zusammensetzung ist etwas wandelbar nach der Art der Fällung und der Verdünnung, und da er ausserdem schwierig von dem Eisensalz zersetzt wird, so können wir von dieser Methode absehen. Eine auf die blosse Fällung des Bleies durch chromsaures Kali gerichtete Methode wird unter den Fällungsanalysen betrachtet werden.

Es geht aus allem hervor, dass man bis jetzt Blei nicht durch einen mitgefällten Körper analytisch bestimmen könne, sondern dass man wo möglich die Bestimmung des Bleioxydes selber versuchen müsse, was bereits in der Alkalimetrie mit den basischen Eigenschaften des Bleioxyds geschehen ist.

---

§. 67. Kupfer.

1. Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
74. 2 At. Kupfer .	$2\,Cu$	63,36	6,336 Grm.	0,06336 Grm.
75. 1 At. Kupferoxydul	Cu_2O	71,36	7,136	0,07136
76. 2 At. Kupferoxyd	$2\,CuO$	79,36	7,936	0,07936
77. 2 At. trockner Kupfervitriol .	$2\,(CuO + SO_3)$	159,36	15,936	0,15936
78. 2 At. krystall. Kupfervitriol .	$2\,(CuO + SO_3 + 5\,HO)$	249,36	24,936	0,24936

2. Eisentitre.

a. Eisen × 1,1314 = Kupfer,
„ × 1,4171 = Kupferoxyd,
„ × 4,453 = kryst. Kupfervitriol.

b. Schwefels. Eisenoxydulammoniak × 0,16163 = Kupfer,
„ „ × 0,2024 = Kupferoxyd,
„ „ × 0,6361 = kryst. Kupfervitriol.

1. Nach Schwarz, durch Oxydation des Kupferoxyduls.

Eine auf Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls gegründete Methode ist von Schwarz*) angegeben worden. Sie ist gleichsam die Umkehrung der Zuckerbestimmungsmethode, gründet sich wenigstens auf dieselbe Zersetzung.

Schwarz zersetzt die alkalische Kupferlösung durch einen Ueberschuss von Traubenzucker unter Erwärmung, filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Kupferoxydul ab, zersetzt das Kupferoxydul durch Eisenchlorid und Salzsäure, wodurch Eisenchlorür und Kupferchlorid gebildet werden, und bestimmt das Eisenchlorür mit Chamäleon. Ich weiche von diesem Gange nur insofern ab, als ich nur ein wenig Eisenchlorid anwende, da das gelöste Kupferchlorür die Chamäleonflüssigkeit in derselben Art und viel deutlicher erkennbar zersetzt, weil die gelbe Farbe des Eisenchlorids nicht dazwischen tritt.

Bekanntlich besteht die Trommer'sche Probe Traubenzucker zu entdecken, in der Anwendung einer alkalischen Kupferlösung. Dieselbe ist nur möglich, wenn gleichzeitig fixe organische Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure, sich in der Lösung befinden. Es entsteht dann eine tief lazurblaue Flüssigkeit, ganz von derselben Farbe, wie das Kupferoxydammoniak. Wird die alkalische Kupferlösung mit Traubenzucker oder Milchzucker erwärmt, so trübt sie sich bei einer etwas höheren Temperatur und erscheint hellgrün, dann nimmt sie eine Missfarbe aus Grünblau und Roth an und endlich tritt die rothe Farbe des Kupferoxyduls immer deutlicher auf, bis zuletzt ein brennend rothes Pulver in der Flüssigkeit suspendirt ist. Dasselbe ist Kupferoxydul, Cu_2O, und in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich. Es hat eine compacte, fast krystallinische Structur und kann durch ein Filtrum leicht von der Flüssigkeit getrennt werden. Diese hat jede Spur von der Kupferfarbe verloren und ist entweder farblos, hellgelb, oder, wenn viel Traubenzucker und Kali vorhanden war, braunroth gefärbt. Eine gelbliche Färbung ist ein sicheres Zeichen, dass alles Kupfer gefällt ist. Kocht man längere Zeit, was ganz überflüssig ist, so wird die Farbe des Niederschlags schmutzig braunroth, was von einer anderen Cohäsion herrührt, und, nach Schwarz, auf das

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 84.

Resultat ohne Einfluss ist, wie ich es auch gefunden habe. Es wird sich demnach das praktische Verfahren bei der Kupferbestimmung in folgender Art gestalten.

Man löst die kupferhaltige gewogene Substanz in Wasser oder Säuren auf, bringt sie in eine Kochflasche und stumpft den grossen Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Natron ab, setzt eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali zu und löst. Es entsteht bei neutralen Salzen ein hellgrüner Niederschlag von weinsaurem Kupferoxyd. Man giebt jetzt ätzendes Kali oder Natron hinzu, bis Alles zu einer tief blauen Flüssigkeit gelöst ist. Sollte dies nicht sogleich eintreten, sondern ein Niederschlag bleiben, so fügt man noch etwas weinsaures Kali hinzu. Man erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade oder über einer kleinen Weingeistflamme auf 40 bis 50° R. und setzt reinen Stärkezucker oder Honigzucker, selbst reinen weissen Honig hinzu. Es treten nun die oben beschriebenen Farbenänderungen der Reihe nach ein. Sehr gut ist es, öfters umzuschütteln, damit kein Theil der Flüssigkeit zu stark erhitzt werde. Wenn der Niederschlag die brennend rothe Farbe angenommen hat, nimmt man das Glas vom Feuer, verdünnt etwas mit Wasser und giesst die Flüssigkeit auf ein bereits vorbereitetes nasses Filtrum von gutem, leicht durchlassendem Papier.

Man süsst den Niederschlag mit heissem Wasser aus, bis dasselbe geschmack- und farblos abläuft. Sollte anfänglich etwas von dem Niederschlage mit durchgehen, so giesst man noch einmal auf. Wenn man zu schwach erhitzt hat, so ist das Kupferoxydul gelb und Hydrat. Es setzt sich dann aus dem Filtrate nach längerer Ruhe noch etwas Kupferoxydul ab, welches der ersten Probe entgeht. Es haftet so fest am Boden, dass man die Flüssigkeit am folgenden Tage rein abgiessen und den Niederschlag abwaschen kann, um ihn noch nachträglich in Salzsäure zu lösen und mit Chamäleon zu messen. Wenn die Flüssigkeit vor dem Abfiltriren gekocht hat, so findet das Durchlaufen von Kupferoxydul weniger statt. Hat sie stark oder lange gekocht, so wird das Kupferoxydul, wie schon erwähnt, schmutzig braunroth. Dieses Oxydul schwebt lange in der Salzsäure, ehe es sich löst, so dass ich erst vermuthete, es wäre metallisches Kupfer, dessen Farbe es zeigte. Zuletzt löste es sich aber vollständig auf und gab auch dasselbe Resultat, wie weniger lange gekochte Niederschläge. Das ausgewaschene Filtrum sammt Niederschlag bringt man in eine weithalsige Flasche, schüttet eine gute Menge Kochsalz hinzu und dann Salzsäure. Das Kupferoxydul löst sich zu farblosem Kupferchlorür. Da dies ziemlich schwerlöslich ist, so ist das Kochsalz zugegeben, welches damit eine leichter lösliche Doppelverbindung bildet. Die vollkommen farblose Flüssigkeit verdünnt man noch ansehnlich und lässt unter beständigem Umschütteln das Chamäleon hinzufliessen. Die Anwesenheit der Filterstücke in der Flüssigkeit hindert durchaus nicht die Anwendung des Chamäleons, da man nach geschehener Uebersättigung die rosenrothe Farbe oft lange Zeit stehen sieht.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Thatsachen: 1 Atom Kupferoxydul, welches 2 At. Kupfer enthält, nimmt 1 At. Sauerstoff auf; 2 At. Eisenoxydul, welche 2 At. Eisen enthalten, nehmen ebenfalls 1 At. Sauerstoff auf; folglich ist 1 At. Eisen oder Eisendoppelsalz gleich 1 At. Kupfer oder einer Kupferverbindung, welche 1 At. Kupfer enthält. Es sind demnach 28 Eisen = 31,68 Kupfer = 39,68 Kupferoxyd = 124,68 kryst. Kupfervitriol; und 196 schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak sind denselben Werthen gleich. Hat man das Chamäleon auf Kleesäuretitre stehen, so ist 1 CC. Kleesäure = $^2/_{1000}$ eines Atoms von Kupfer oder Kupferverbindung, weil 1 At. Kleesäure eben so viel Sauerstoff aufnimmt, als 2 At. Kupfer im Oxydul. Es wurden folgende Analysen gemacht:

0,606 Grm. galvanisch gefälltes Kupfer wurden in Salpetersäure gelöst, die freie Säure mit kohlensaurem Natron abgestumpft, dann weinsaures Kali und Aetzkali bis zur Lösung hinzugesetzt. Die erwärmte Flüssigkeit wurde mit Honigzucker versetzt und bis zum Rothwerden erwärmt, dann filtrirt und mit heissem Wasser ausgesüsst, der Niederschlag sammt Filtrum in eine weithalsige Flasche gebracht, mit Kochsalz und Salzsäure versetzt und mit Chamäleon titrirt.

Der Titre des Chamäleons war in zwei ganz gleichen Versuchen: 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 10,8 CC. Chamäleon.

Im obigen Falle wurden 39,9 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf das Eisendoppelsalz bezogen, geben 3,694 Grm. desselben, und diese Zahl mit 0,16163 multiplicirt, giebt 0,597 Grm. Kupfer statt 0,606 Grm.

1,007 Grm. galvanisches Kupfer, eben so behandelt, erforderten 66,4 CC. Chamäleon = 6,148 Grm. Eisendoppelsalz. 6,1472 × 0,16163 = 0,9937 Grm. Kupfer statt 1,007 Grm.

2. Nach Carl Mohr, durch Fällung mit Eisen und Bestimmung des Eisenoxyduls.

Eine andere indirecte Bestimmung des Kupfers, die mit Chamäleon beendigt wird, ist von meinem Sohne Carl*) angegeben worden.

Die bekannte Thatsache, dass Kupferoxydsalze von metallischem Eisen gefällt werden und dieses in Oxydul übergeht, liegt dem Verfahren zu Grunde. Die Menge des Eisenoxydulsalzes wird durch übermangansaures Kali bestimmt.

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa $^1/_4$ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schliessendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30° R. beschleunigt wird. In dem Maasse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction grösser, so dass in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es lässt sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei Folgendes zu beach-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 92, S. 97.

ten. Die Lösung darf nicht zu sauer sein, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke Wärme einwirken zu lassen, weil dadurch ein basisches Eisenoxydsalz als ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der auf Chamäleon ohne Wirkung ist. — Nach vollendeter Reduction, was man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, hat man an der Stelle des Kupferoxydsalzes ein Eisenoxydulsalz nach der Formel $CuO, SO_3 + Fe = FeO, SO_3 + Cu$. Es folgt jetzt die Titrirung mit Chamäleon. Man verdünnt die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen pulverigen Kupfer zu 300 oder 500 CC., von der man 50 oder 100 CC. mit der Pipette herauszieht und mit Chamäleon titrirt. Dadurch ist es möglich, mehrere Controlanalysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, um ein sicheres Resultat zu erhalten. Das Cementkupfer setzt sich leicht ab und wird von der Pipette nicht aufgesogen. Die geringe Menge Kochsalz und die freie Säure befördern durch vermehrte Leitungsfähigkeit die Zersetzung.

Es mögen hier einige Analysen folgen:

1,120 Grm. krystallisirter Kupfervitriol wurden so behandelt. 50 CC. von der zu 300 CC. verdünnten Flüssigkeit forderten 5 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 30 CC. Die Stärke des Chamäleons war für $^1/_2$ Grm. Eisen zu 60 CC. gefunden worden.

Man berechnet erst das Eisen, welches hier ersichtlich 0,25 Grm. betragen muss, und multiplicirt dies mit dem an der Spitze stehenden Quotienten des Atomgewichts der Verbindung, dividirt durch das Atomgewicht des Eisens (28); 0,25 mal 4,453 giebt 1,113 Grm. Kupfervitriol statt der genommenen 1,120 Grm.

In einem anderen Falle wurden für 1 Grm. Kupfervitriol 1,004 Grm. gefunden; für 1,4627 Grm. Kupfervitriol wurden 1,468 Grm. erhalten.

Rothkupferdraht wurde derselben Behandlung unterworfen. In der salpetersauren Lösung wurde die Salpetersäure durch Kochen mit Salzsäure zerstört und die Lösung um ein Bedeutendes eingedampft. Der Ueberschuss an Säure wurde durch kohlensaures Natron bis zur geringen sauren Reaction weggenommen, wodurch zugleich die zur besseren Leitungsfähigkeit nöthige Menge Kochsalz gebildet wurde.

0,5 Grm. Rothkupferdraht titrirten sich zu 0,5001 Grm., in einem anderen Falle zu 0,501 Grm.

Die Analyse des Messings geschieht nach derselben Art, indem das Zink keineswegs störend einwirkt.

Ein Eisengehalt würde sich als Kupfergehalt berechnen, wenn er vorhanden wäre. Man kann das Eisen getrennt bestimmen, wenn man die Lösung mit reinem Zink vollkommen ausfällt, wo dann das Eisen als Oxydul übrig bleibt und mit Chamäleon direct bestimmt wird. Andere Metalle, welche ebenfalls von Eisen gefällt werden, müssen durch analytische Operationen vorher getrennt werden. Diejenigen Metalle, welche in chemischer Beziehung dem Eisen sehr nahe stehen, wie Zink, Nickel,

Mangan, haben nicht den geringsten Einfluss auf die Reduction und können als Oxyde resp. Oxydule neben dem Kupferoxyd in Lösung sein.

Man hatte bei dieser Bestimmung die Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass das ausgeschiedene Cementkupfer allmälig von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure zu einem Kupferoxydsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure aufgelöst wird. Ausgewaschenes Cementkupfer wurde mit viel destillirtem Wasser versetzt und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Nach 10 Minuten zeigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff schon eine deutliche Reaction auf Kupfer, und nach einer Stunde machte das durch Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelkupfer die Flüssigkeit undurchsichtig. Es lag nun der Gedanke nahe, dass bei der Oxydation sich auch schweflige Säure gebildet habe, und dieselbe ward auch durch das empfindliche Löwenthal'sche Reagens (Dingl. Journ. CXXX, 398), welches eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium mit einigen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung ist, in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grossen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

3. Nach Fleitmann, durch Fällung von metallischem Kupfer, Auflösen desselben in Eisenchlorid, und Bestimmung des gebildeten Eisenoxyduls.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times$ 0,08081 = Kupfer.

Eine Kupferbestimmung dem Gewichte nach wurde von mir in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 96, S. 215) mitgetheilt, und von Fleitmann (Bd. 98, S. 141) zu einer maassanalytischen Methode benutzt. Die Gewichtsbestimmung besteht darin, dass das Kupfer durch metallisches Zink in salzsaurer Lösung gefällt und im trocknen Zustande gewogen wird. Diese Analyse ist so einfach und giebt so sichere Resultate, dass sie wohl an die Stelle mancher maassanalytischen Methode gestellt zu werden verdient. Man bedarf dazu eines destillirten Zinkes, welches sich in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Rückstand löst. Die Kupferlösung darf keine Salpetersäure und keine andere durch Zink fällbare Metalle enthalten. Nun ist aber die häufigste Beimengung des Kupfers das Eisen, welches diesen Process nicht stört, sondern selbst neben dem Kupfer sehr leicht bestimmt werden kann.

Fleitmann lässt den Kupferniederschlag, ohne ihn zu trocknen, in Eisenchlorid lösen, und das gebildete Eisenchlorür mit Chamäleon bestimmen. Das Kupfer, welches 1 At. Chlor aufnimmt, erzeugt dadurch 2 At. Eisenchlorür:

$$Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2\,FeCl.$$

Man nimmt den Titre mit 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, dividirt die bei der Analyse gebrauchten Cubikcentimeter Chamäleon mit jener Anzahl Cubikcentimeter, welche auf 1 Grm. Eisensalz kommen, und multiplicirt den Quotienten mit 0,08081. Es entsprechen

nämlich 2 At. Eisensalz (392) 1 At. Kupfer (31,68); und man muss 392 mit $\frac{31,68}{392}$ (oder 0,08081) multipliciren, um 31,68 zu erhalten.

Die Lösung des metallischen schwammartigen Kupfers geschieht in der mit Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung mit überraschender Schnelligkeit. Will man sehr genau verfahren, so bewirkt man die Lösung in einer mit kohlensaurem Gase gefüllten und geschlossenen Flasche oder nachdem man etwas doppelt kohlensaures Natron hineingeworfen hat. Zu technischen Zwecken dürfte dies überflüssig sein.

1 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, welches seiner Formel nach 14,353 Procent metallisches Kupfer enthält, wurde mit Zink gefällt, das Kupfer in salzsaurem Eisenchlorid gelöst, und bei starker Verdünnung mit Chamäleon (Titre 1 Grm. Eisensalz = 20,6 CC.) gemessen. Es wurden 38 CC. gebraucht. Diese entsprechen nach dem Titre $\frac{38}{20,6}$ oder 1,844 Grm. Eisensalz, und diese, mit 0,08081 multiplicirt, geben 0,15 Grm. oder 15 Procent Kupfer.

Bei solchen Lösungen, bei welchen ein Vorhandensein von Salpetersäure die Fällung verhindern würde, versetzt man mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt von einem etwa entstandenen Niederschlage (Eisenoxyd, Wismuth- oder Bleioxyd) ab und bewirkt die Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung mit feinvertheiltem reinen Zink. Dies geht bei Erhitzung ziemlich rasch vor sich, obgleich nicht so rasch, wie in der salzsauren Lösung. Das vollständige Verschwinden der Farbe giebt das Zeichen der vollendeten Zersetzung. Wenn es an Ammoniak fehlt, so schlägt sich Zinkoxyd nieder. Nach geschehener Entfärbung giesst man die Flüssigkeit ab, übergiesst mit Salzsäure, welche das Zinkoxyd und die Reste von Zink löst. Es darf zuletzt keine Gasentwicklung mehr stattfinden. Man verfährt dann weiter, wie oben. Die Lösung in Eisenchlorid und Titrirung mit Chamäleon nimmt kaum so viel Zeit weg, als eine Austrocknung und Wägung des Kupferschwammes, allein die Wägung ist sicherer und directer und giebt den Körper selbst in die Hand.

4. Terreil*) hat eine Methode angegeben, das Kupfer mit Chamäleon zu titriren. Das Kupfer muss in einer salpetersäurefreien Lösung sein, und im Falle es in Salpetersäure gelöst war, wie bei den Schwefelverbindungen, wird durch Verdampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockne die Salpetersäure ausgetrieben. Man nimmt nun das Kupfer in Ammoniak auf, wodurch zugleich mehrere Metalle, wie Eisenoxyd, ausgeschieden werden.

Nach dem Filtriren wird die azurblaue Flüssigkeit unter Zusatz von schwefligsaurem Natron gekocht, bis sie entfärbt ist, dann durch Zusatz von freier Salzsäure und Kochen die überschüssige schweflige Säure vertrieben, und zuletzt das Kupferchlorür mit Chamäleon titrirt. Dem

*) Comptes rendus, Febr. 1858, Nr. 5. — Dingler, polyt. Journ. Bd. 148, S. 365.

Wesen nach beruht die Methode auf demselben Princip, wie jene von Schwarz und mir, wonach Kupferoxydul mit Chamäleon gemessen wird.

Das vollständige Wegkochen der schwefligen Säure ist eine etwas unsichere Arbeit, für deren Beendigung man kein sichtbares Zeichen hat, sondern nur das Verschwinden des Geruches. Geschieht dies Kochen nicht ganz unter Ausschluss der Luft, so oxydirt sich leicht wieder etwas Kupfer, wenigstens bemerkt man bei Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak eine lichtblaue Farbe.

Es mag hier bemerkt werden, dass man das Kupferoxydul nicht passend durch Zusatz von Eisenchlorid mit doppelt chromsaurem Kali bestimmen kann, weil die gemischte Reaction von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul nicht deutlich ist.

Eine andere Bestimmung des Kupferoxyduls ist von H. Schiff angegeben worden. Man soll das Kupferoxydul in Salzsäure lösen und dann von einer titrirten Lösung von Eisenchlorid so lange hinzutröpfeln, bis ein kleiner Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist, der durch Betupfen von Tröpfchen Schwefelcyankaliumlösung auf einem Porzellanteller ermittelt wird. Bei dem Versuche zeigte sich, dass die rothe Färbung bei den ersten Zusätzen von Eisenchlorid eintritt, wenn noch sehr viel Chamäleon auf dieselbe Flüssigkeit zu verbrauchen war.

Blutlaugensalz. §. 68.

Eisen . . .	× 7,543 =	kryst. Blutlaugensalz.	Log. = 0,8775441.
Eisendoppelsalz	× 1,077 =	„ „	Log. = 0,0322157.

Die Methode, das Blutlaugensalz durch Chamäleon zu bestimmen, ist von de Haen*) unter Leitung von Fresenius ermittelt worden. Sie stellen den Titre des Chamäleons auf chemisch reines Blutlaugensalz und messen damit das unbekannte Salz. Es wird also dabei der Körper mit sich selbst gemessen. Es findet jedoch auch eine bestimmte Beziehung zu den übrigen Titren des Chamäleons statt. Das Blutlaugensalz ($FeCy + 2KaCy + 3aq.$) verhält sich nämlich wie ein Eisenoxydulsalz und es geht das Eisencyanür ($FeCy$) in Cyanid (Fe_2Cy_3) über, wobei es also, wie aus der Formel ersichtlich, nur $^1/_2$ At. Cyan oder auf 2 At. Cyanür 1 At. Cyan aufzunehmen hat. Aus 2 At. Blutlaugensalz entsteht 1 At. Ferridcyankalium (Gmelin's rothes Blutlaugensalz), genau wie in der Darstellung dieses Salzes durch Chlor. 1 At. Cyankalium wird zersetzt, indem das Kalium an Chlor tritt, welches bei Chamäleon aus Salzsäure und der Uebermangansäure erzeugt wird, und sein Atom Cyan wirft sich

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160.

auf die 2 At. Eisencyanür, wodurch das Fe_2Cy_3 entsteht. Es müssen also äquivalente Mengen Blutlaugensalz und metallisches Eisen, zu Oxydul gelöst, gleiche Mengen Chamäleon gebrauchen. Dies ist auch durch den Versuch bewahrheitet worden.

De Haen verlangt eine Lösung von reinem Blutlaugensalz, auf welche der Titre gestellt wird. Da aber diese Lösung bis jetzt keinen anderen Zweck und Gebrauch in der Maassanalyse gefunden hat, so scheint es überflüssig, die vielen bereits vorhandenen Flüssigkeiten noch durch eine neue zu vermehren, da derselbe Zweck auch durch Abwägen von reinem Salze erreicht werden kann.

Die Operation führt man nun in der folgenden Art aus: Das auf Blutlaugensalz zu prüfende Salz wird abgewogen, in Wasser gelöst und so stark verdünnt, dass ungefähr nur 0,1 Grm. des Salzes auf 100 CC. Flüssigkeit kommen. Dann wird stark mit Salzsäure angesäuert. Zu dieser Flüssigkeit wird das Chamäleon unter Schütteln oder Umrühren hinzugesetzt. Man mache diese Operation in einer sehr weissen Porzellanschale, worin man die Farbenveränderung am besten erkennen kann. Bei dem Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit milchig trübe, mit einem Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Chamäleon, dessen Farbe augenblicklich verschwindet, entsteht mit dem gebildeten Ferridcyankalium eine gelblich grüne, sehr lüstere Farbe, welche in Verbindung mit der Trübung die grösste Aehnlichkeit mit den Urangläsern hat, die man in Glasläden findet. Später geht die Farbe etwas ins Graue über, aber trotz der Trübung erkennt man die eigenthümliche Farbe des Chamäleons doch deutlich. Am anderen Tage ist alle Trübung verschwunden und die reine Farbe des rothen Blutlaugensalzes, dessen Lösung gelb ist, eingetreten. Wäre diese Trübung nicht, so würde man das Ferrocyankalium sehr gut als Titresubstanz für Chamäleon gebrauchen können. Es bleibt dadurch allerdings eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung der Erscheinung, und die von de Haen mitgetheilten Analysen haben nicht diejenige Uebereinstimmung, die man bei Anwendung chemisch reiner Stoffe erwarten kann. Die Resultate liegen nämlich zwischen 99,6 und 100,4 Proc., haben also eine Differenz von 0,8 Proc. Da beide Analysen mit chemisch reinem Salze angestellt waren, so nehmen sie den Rang einer Titrestellung ein, und es ist klar, dass der Titre selbst um die obige Grösse von 0,8 Proc. unsicher ist. Es liegt dies, wie bemerkt, in der Trübheit der Erscheinung.

0,5 Grm. chemisch reines Blutlaugensalz wurde in viel Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Chamäleon abgemessen. Es wurden verbraucht

1. 5,1 CC. Chamäleon
2. 5,2 „ „
3. 5,1 „ „
4. 5,1 „ „

in der Mehrzahl also 5,1 CC. Chamäleon.

$^1/_4$ Grm. weichester Stabeisendraht erforderte, frisch gelöst, 19,6 CC. desselben Chamäleons. Es ist demnach 1 CC. Chamäleon $= \frac{0,25}{19,6}$ $= 0,012755$ Grm. Eisen. Diese mit 5,1 multiplicirt, geben 0,06505 Grm. Eisen, und diese mit 7,541 multiplicirt, geben 0,49054 Grm. statt 0,500 Grm. Blutlaugensalz.

1 Grm. reines Blutlaugensalz verbrauchte 10,4 CC. Chamäleon. Diese mit 0,012755 multiplicirt, geben 0,13265 Grm. Eisen, und diese mit 7,541 multiplicirt, geben 1,00031 statt 1 Grm. Blutlaugensalz.

Man ersieht hieraus, dass man auch, ohne den Titre durch Blutlaugensalz selbst zu bestimmen, zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt. Für einen Blutlaugensalzfabrikanten, welcher wohl von dieser Titrirmethode den ausgedehntesten Gebrauch machen dürfte, ist es jedoch bequemer, eine titrirte Lösung von chemisch reinem Blutlaugensalz vorräthig zu halten. Es verhält sich alsdann die Reinheit der Salze wie die zur Hervorbringung der rothen Farbe nöthigen CC. Chamäleon.

Gesetzt, man habe auf eine gewisse Menge reines Blutlaugensalz 80 CC. Chamäleon verbraucht und auf die gleiche Menge unreines nur 70, so ist die procentische Reinheit $\frac{70}{80}$.

Setzt man, um Procente zu erhalten,

$$\frac{70}{80} = \frac{x}{100}, \text{ so ist } x = \frac{70 \,.\, 100}{80} = 87,5 \text{ Proc.}$$

Um den Blutlaugensalzgehalt einer Lauge, die noch andere Stoffe enthält, welche auf Chamäleon wirken, zu bestimmen, fällt man, nach E. Erlenmeyer, die schwach angesäuerte Lösung mit Eisenchlorid, wäscht den Niederschlag aus, und zersetzt ihn mit der kleinsten Menge ätzenden Alkalis, welches nun die reine Menge des Blutlaugensalzes enthält und in gleicher Art durch Chamäleon bestimmt wird, nachdem eine genügende Menge Salzsäure zugegeben ist. Die verschiedenen Sorten von Berlinerblau können ebenfalls nach dieser Methode gemessen werden, und als Titresubstanz würde man ein selbstbereitetes chemisch reines Berlinerblau annehmen, womit man das käufliche vergliche, um seinen Werth in Procenten der reinen Substanz auszudrücken.

Ferridcyankalium.

Rothes Blutlaugensalz. Gmelin's Salz.

$$Fe_2Cy_3 + 3\,KaCy = 329{,}33.$$

§. 69. Eisen . . . . × 11,76 = Ferridcyankalium. Log. = 1,0704073.
Eisendoppelsalz × 1,68 = „ Log. = 0,2253093.

Das Ferridcyankalium wird in alkalischer Lösung mit Bleioxyd gekocht und dadurch reducirt, indem sich Bleihyperoxyd und gewöhnliches Blutlaugensalz bildet. Das letztere wird durch Filtration getrennt und mit Chamäleon bestimmt, wie im vorigen Capitel gezeigt wurde.

Als reducirendes Mittel wurde zuerst Bleioxyd angewendet, welches, mit Wasser zerrieben, im feinzertheilten Zustande zu der mit Aetzkali versetzten, ziemlich concentrirten Lösung des Blutlaugensalzes hinzugefügt und damit gekocht wurde, bis die überstehende Flüssigkeit durch ihre Entfärbung die Zerstörung des Ferridcyankaliums anzeigte. Es wurde dann filtrirt und mit Chamäleon gemessen.

Noch einfacher konnte man die zersetzte Flüssigkeit in ein 300 CC. Glas bringen, absetzen lassen, was leicht geschieht, und zweimal eine Probe von 100 CC. herausziehen. Diese wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit Chamäleon gemessen. Es entstand dann immer ein weisser Niederschlag von Ferrocyanblei, um den man sich nicht weiter zu kümmern hatte.

Viel besser geht aber die Reduction durch eine Lösung von Eisenvitriol vor sich. Man versetzt das Ferridcyankalium stark mit Aetzkali, erhitzt zum Kochen und giesst eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol hinein. Anfänglich schlägt sich reines gelbes Eisenoxyd nieder, durch ferneren Zusatz auch Oxydul, welches mit dem Eisenoxyd durch Kochen in schwarzes Oxydoxydul übergeht. Da dieser Niederschlag sich nicht so leicht absetzt, wenigstens nicht vollständig, so ist es am einfachsten, zu 300 CC. zu verdünnen und davon zwei Proben von 100 CC. abzufiltriren, welche angesäuert gemessen werden. Ein Zeichen der vollständigen Reduction des Ferrocyankaliums ist einerseits die Farblosigkeit der Flüssigkeit an den Wänden, andererseits die schwarze Farbe des Niederschlags, welche beweist, dass zur vollständigen Oxydation keine genügende Menge Ferridcyankalium mehr vorhanden sei. Man titrirt das Ferrocyankalium, was nun in der Lösung ist, nach starker Ansäuerung mit Salzsäure, am besten in einer gestielten Porzellanschale, weil man darin den Farbenwechsel am deutlichsten erkennt.

Wilhelm Gintl*) empfiehlt zweckmässig zur Reduction des Fer-

*) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Mai 1867; Fresenius Zeitschr. 6, 447.

ridcyankaliums das Natriumamalgam in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit, und zwar in einem mehr hohen als weiten Gefässe. In einer schief gelegten Probirröhre findet am besten jener Kreisstrom statt, welcher alle Theile der Flüssigkeit an den Boden bringt. Ohne Anwendung von Wärme ist die Reduction in längstens 10 Minuten vollendet.

1 Grm. zerriebenes und gut getrocknetes reines Ferridcyankalium wurde mit Eisenvitriollösung gekocht, zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abfiltrirt. Sie forderten

1. 4,5 CC. Chamäleon
2. 4,4 „ „

Mittel 4,45. Dies dreimal genommen, giebt 13,35 CC. Chamäleon = 3,0067 CC. Normalkleesäure (Titre 5 CC. Normalkleesäure = 22,2 CC. Chamäleon).

3,0067 × 0,32933 giebt 0,9901 Grm. statt 1,000 Grm.

1 Grm. desselben Salzes, ebenso behandelt, erforderte zu $^1/_3$ der Flüssigkeit

1. 4,5 CC. Chamäleon
2. 4,5 „ „

also im Ganzen 13,5 = 3,0405 CC. Normalkleesäure. Diese mit 0,32933 multiplicirt, giebt 1,001 Grm. statt 1,000 Grm. Ferridcyankalium.

Manganoxydul.

§. 70.

Blutlaugensalz × 0,0842 = MnO.
„ × 0,06526 = Mn.
Eisendoppelsalz × 0,0911 = MnO.
„ × 0,07033 = Mn.

Nach Ernst Lenssen. Diese Methode schliesst sich an die Bestimmung des Blutlaugensalzes an. Wenn man Ferridcyankalium mit Aetzkali oder Aetznatron versetzt und zum Kochen erhitzt, und in diese Flüssigkeit ein gelöstes Manganoxydulsalz eintröpfelt, so verwandelt sich das Manganoxydul in Hyperoxyd und wird ausgeschieden, und das Ferridcyankalium ist in Blutlaugensalz übergegangen. Nach dem Filtriren und Ansäuern kann man das gebildete Blutlaugensalz durch Chamäleon bestimmen. Es fand sich jedoch, dass das gebildete Manganhyperoxyd nicht immer gleiche Zusammensetzung hat, und dass dies nur dann stattfindet, wenn man dem Manganoxydulsalz vorher eine genügende Menge eines Eisenoxydsalzes zugesetzt hat. Der Niederschlag enthält alsdann ein Gemenge von MnO_2 und Fe_2O_3 mit überschüssigem Eisenoxyd.

MnO nimmt 1 At. Sauerstoff zu MnO_2 auf, und 1 At. Ferridcyankalium ist in 2 At. Blutlaugensalz übergegangen. Es ist also 422,44 Blutlaugensalz = 35,5 Manganoxydul = 27,5 Manganmetall.

Nimmt man den Titre des Chamäleons mit reinem Blutlaugensalz, so erhält man die verbrauchten CC. desselben in Grammen Blutlaugensalz, welche mit dem obigen Factor multiplicirt das Manganoxydul oder Manganmetall geben.

Die Ausführung der Methode geschieht folgendermaassen. Die saure Manganoxydullösung wird mit einer gewissen Menge Eisenchlorid versetzt, so dass man sicher ist auf 1 At. MnO je 1 At. Fe_2O_3 in Lösung zu haben. Man trägt jetzt langsam die Mischung in eine siedende Ferridcyankaliumlösung ein, welche mittelst Aetznatron zuvor stark alkalisch gemacht ist. Man erhält einen braunschwarzen Niederschlag, der sich in der tief gelben Flüssigkeit befindet. Schon nach kurzem Kochen wird der Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volum ein. Man lässt vollständig erkalten, filtrirt, wäscht aus, bringt auf ein gewisses Volum (etwa 300 CC.) und bestimmt nun nach Ansäuern mit Salzsäure das gebildete Blutlaugensalz im Filtrat. Es ist also eine Restanalyse.

Man berechnet das gebrauchte Chamäleon auf Blutlaugensalz nach dem eben genommenen Titre und multiplicirt das gewonnene Gewicht mit einem der beiden Factoren in der Rubrik, je nachdem man Manganoxydul oder Mangan finden will.

Steht das Chamäleon auf Eisendoppelsalz-Titre, so ist der Factor für Manganoxydul $\frac{35,5}{392} = 0,0906$ und für Mangan $\frac{27,5}{392} = 0,0702$.

In einer von Lenssen gemachten Bestimmung von Manganvitriol wurden von 100 Thln. 100,3 Thle. erhalten.

Es kann hier bemerkt werden, dass, wenn der Niederschlag genau die Verbindung MnO_2 enthält, man mit grösserer Sicherheit auf ihn selbst operiren kann. Enthält er aber nicht genau MnO_2, so muss auch obige Methode falsche Resultate geben. Die Bestimmung eines auf nassem Wege ausgeschiedenen Manganoxydes geschieht sehr leicht, wenn man dasselbe in warmer verdünnter Schwefelsäure vertheilt, und nun mit Zehenteisenlösung (39,2 Grm. Eisendoppelsalz zu 1 Litre) dazu geht, bis die braune Färbung verschwunden ist; oder wenn man den Niederschlag mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt, und nun mit zehntelunterschwefligsaurem Natron die blaue Jodstärkefarbe hinwegnimmt.

Salpetersäure.

$NO_5 = 54.$

§. 71.

Met. Eisen . . × 0,3214 = wasserleerer Salpetersäure.
Log. = 0,5070459 — 1.
„ „ × 0,6018 = Kalisalpeter, Log. = 0,7794522 — 1.
Eisendoppelsalz × 0,0459 = wasserleerer Salpetersäure.
„ × 0,08598 = Kalisalpeter.

$$\text{Met. Eisen} \; . \; . \times \frac{1 \text{ Atom salpetersaures Salz}}{168} = \text{Grammen desselben salpetersauren Salzes.}$$

$$\text{Eisendoppelsalz} \times \frac{1 \text{ Atom salpeters. Salz}}{1176} = \text{Gr. dess. salpeters. Salzes.}$$

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Verbindungen besitzen wir bis jetzt nur eine ziemlich zuverlässige Maassmethode von Pelouze*), welche eine Restmethode ist und sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze gründet. Hat man eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes in Arbeit hineingezogen, so wird nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure der Rest des Eisenoxyduls durch Chamäleon bestimmt. Um eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes zu haben, löst man entweder eine gewogene Menge weichen Eisendrahts auf, oder man nimmt bestimmte, in jedem Falle überschüssige Mengen von reinem krystallisirten Eisenvitriol, oder am besten von dem Eisendoppelsalz.

Da das Eisenoxydul, um in Oxyd überzugehen, nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, die Salpetersäure aber, um auf Stickoxydgas zurückzugehen, 3 At. Sauerstoff abgiebt, so ist ersichtlich, dass 1 At. Salpetersäure oder salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen zu oxydiren vermag. $NO_5 + 6\,FeO = NO_2 + 3\,Fe_2O_3$. Um noch einen Rest Oxydul zu haben, muss man also etwas mehr als 6 Atom Eisen auflösen. So wäre z. B. auf 1 At. Kalisalpeter, welches 101,11 wiegt, 6 mal 28 oder 168 Eisen eben genügend, man würde also in jedem Falle ungefähr 180 anwenden müssen, um sicher einen Rest zu haben; d. h. man würde für 1 Grm. reinen Kalisalpeter 1,8 Grm. metallisches Eisen vorher lösen. Bei allen anderen Verbindungen würde man dieses Verhältniss leicht finden, wenn man 6 At. Eisen oder 168 durch das Atom des neutralen salpetersauren Salzes dividirte.

Bei dieser Arbeit hängt alles von der richtigen und exacten Ausführung ab. Es sind dabei eine Menge Fehlerquellen, welche störend auf das Resultat einwirken. Die wesentlichsten sind folgende:

*) *Compt. rend.* 1847, Nro. 1. Annalen der Chemie und Pharmacie 64, 400.

1. Vor allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben dem Wasserstoff vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

2. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch mehr Chamäleon reducirt wird, besonders bei verdünnten Flüssigkeiten.

3. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat, also bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschusse an Eisenchlorür.

4. Etwa auch Verlust an Eisen durch Ueberspritzen bei unvorsichtigem Kochen.

Um diese Klippen zu vermeiden, hat Fresenius*) das folgende modificirte Verfahren mit Erfolg eingeschlagen.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse, und spanne sie so ein, dass letzterer etwas schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch 1,5 Grm. weichen Eisendraht, und setze 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus einen Strom von durch Kali gewaschenem Wasserstoffgas, und verbinde den Hals der Retorte mit einer U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Röhre. Den Bauch der Retorte erwärme man im Wasserbade bis zur erfolgten Lösung des Eisens. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten, und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Glasröhrchen enthaltene abgewogene salpetersaure Salz hinein, dessen Menge so zu berechnen ist, dass es nicht über 0,2 Grm. Salpetersäure enthalte. Nachdem die Verbindung mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde lang, dann auf einer Flamme in wallendem Kochen, bis die dunkle Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und dann noch einige Minuten länger. Es ist wesentlich, dass sich kein festes Salz an den Retortenwänden ansetze, das man wohl dadurch am besten erreicht, dass man den Bauch der Retorte in ein rundes Loch einer Blechscheibe setzt, die die Flamme von den Wänden der Retorte abhält.

Man verstärke den Wasserstoffstrom etwas beim Einstellen des Siedens, damit keine Luft durch die U-Röhre eintrete. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten und bestimme dann den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon.

In mehreren Versuchsanalysen erhielt Fresenius 100,1 bis 100,57 der reinen Substanz aus der Analyse wieder.

Man ersieht leicht, dass die ganze Bestimmung keine leichte und einfache ist, und durch den Apparat zur Wasserstoffentwicklung, Wasserbad und Lampe sich namentlich nicht zu technischen Prüfungen eignet.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 106, S. 217.

Zudem ist sie noch eine Restanalyse, wobei an sich der Fehler der Bestimmung um so grösser sein kann, je grösser der zu bestimmende Rest ist, und ebenso ist ein grosser Rest von Eisenoxydul Schuld, dass das Stickoxydgas sich nicht leicht entwickelt.

Salpetrige Säure.

$NO_3 = 38$.

Die salpetrige Säure bildet Salze, die Untersalpetersäure NO_4 aber keine. Man kann deshalb für die salpetrige Säure einen sicheren Messkörper anwenden. Das passendste Salz für diesen Zweck ist das salpetrigsaure Silberoxyd, $AgO, NO_3 = 154$, welches das unlöslichste dieser Salze ist und aus einer warmen Lösung in deutlichen Krystallen dargestellt werden kann. Man stellt dasselbe dar aus stark geschmolzenem Kalisalpeter, den man auflöst, und aus welchem man den meisten Salpeter herauskrystallisiren lässt. Die Mutterlauge fällt man mit einer concentrirten Lösung von Silbersalpeter. Den Niederschlag wäscht man etwas ab und krystallisirt ihn einmal oder mehrmal um. Wenn die Mutterlauge viel freies Kali enthält, so entsteht ein basisches Salz, welches ein gelbes Pulver darstellt; in diesem Falle setzt man einige Tropfen verdünnter Salpetersäure zu. Das krystallisirte salpetrigsaure Silberoxyd enthält 24,675 Proc. wasserleere salpetrige Säure, und will man zur Titrestellung 0,1 Grm. salpetrige Säure haben, so hat man 0,405 Grm. salpetrigsaures Silberoxyd abzuwägen. §. 72.

Die salpetrige Säure wird nach Feldhaus*) am besten mit reiner Chamäleonflüssigkeit gemessen, und giebt dann constante und richtige Resultate. Man löst das salpetrigsaure Salz in destillirtem Wasser, welches gegen Chamäleon als ganz wirkungslos geprüft ist, setzt etwas reine, ausgekochte Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure zu, und misst mit Chamäleon aus, bis zum Auftreten der lichtrothen Farbe. Die Verdünnung ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen. 0,154 Grm. oder $^1/_{1000}$ Atom Silbernitrit verlangen etwa 200 CC. Wasser, wenn man keinen Geruch von Salpetergas wahrnehmen soll. Auch hat sich empfohlen, erst die Flüssigkeit schwach anzusäuern und die Oxydation der salpetrigen Säure fast zu Ende zu führen, dann stärker anzusäuern und jetzt erst bis zur lichtrothen Farbe weiter zu gehen.

Die salpetrige Säure geht dabei in Salpetersäure über, nimmt also 2 At. Sauerstoff auf; da aber die $^1/_{10}$ Chamäleonflüssigkeit mit 3,162 Grm.

*) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 426.

im Liter (S. 164) nur auf Abgabe von 1 At. Sauerstoff berechnet ist, so entspricht 1 CC. $^1/_{10}$ Chamäleon nur einem halbzehntausendstel oder 0,0019 Grm. NO_3. Das Sicherste bleibt auch hier den Titre mit der zu messenden Substanz selbst zu nehmen.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist ein wechselndes Gemenge von Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetriger Säure. In der dunkel gefärbten Säure ist die Gegenwart der salpetrigen Säure jedenfalls sehr gering, wenn nicht ganz zweifelhaft. Prüfen lässt sich dieser Umstand nicht, weil die Untersalpetersäure ebenfalls sehr stark auf Chamäleon wirkt. Setzt man der rothen rauchenden Salpetersäure tropfenweise Wasser zu, so entweicht unter Erwärmung Stickoxyd- oder Salpetergas, die Flüssigkeit wird bei grösserem Wasserzusatz farblos und zeigt das Verhalten der salpetrigen Säure neben Salpetersäure. Die Menge des entweichenden Stickoxydgases ist abhängig von dem rascheren oder langsameren Zusetzen des Wassers, von dem mehr oder minder vollständigen Vermischen jedes zugesetzten Wasserantheiles, und deshalb kann die Menge der zurückbleibenden salpetrigen Säure nicht constant sein. Anders aber verläuft die Sache, wenn man die rothe rauchende Salpetersäure in so viel Wasser von mittlerer Temperatur unter raschem Bewegen desselben einfliessen lässt, dass keine Erwärmung bemerkbar wird. Lässt man z. B. aus einer Pipette einige CC. rothe Säure in mehrere hundert CC. Wasser unter Bewegen desselben einfliessen, so tritt Vermischung ein, ohne dass man eine Entwicklung von Stickoxydgas bemerkt. Man darf hieraus schliessen, dass sich die Untersalpetersäure nicht anders und nicht weiter als in salpetrige und Salpetersäure umsetzt:

$$2\,NO_4 = NO_5 + NO_3.$$

Mit diesen Vorsichtsmaassregeln bestimmte Feldhaus bei ungleicher Verdünnung in sechs Versuchen den Gehalt an salpetriger Säure innerhalb der Gränzen von 4,117 Proc. und 4,221 Proc., was als sehr befriedigend angesehen werden muss.

Gewichtsanalysen mit Harnstoff und Bleihyperoxyd geben keine so richtige und übereinstimmende Resultate. 2 At. Bleihyperoxyd, $2\,PbO_2$, geben an NO_3 2 At. Sauerstoff, und es löst sich das in Oxyd verwandelte Bleihyperoxyd in der freien Salpetersäure auf. Die durch Wägung bestimmte Gewichtsabnahme des Bleihyperoxyds entspricht also einem halben Atom salpetriger Säure.

Phosphorsäure.

Die Anwendung des Chamäleons zur Bestimmung der Phosphorsäure §. 73.
beruhte auf der Bestimmung des gleichzeitig mit niedergeschlagenen Eisenoxydes. Es setzt dies voraus, dass der Niederschlag eine constante Zusammensetzung habe, eine Bedingung, die nur in dem Falle eintritt, wo Phosphorsäure im Ueberschuss ist. Will man aber die Phosphorsäure bestimmen, so kann sie selbst nicht im Ueberschusse bleiben, weil sonst ein Theil derselben der Bestimmung entginge, und der zweite Fall, dass kein Eisenoxyd im Ueberschuss sein solle, ist auch eigentlich unzulässig, weil man alsdann nicht sicher ist, alle Phosphorsäure gefällt zu haben. Aus diesen Gründen hat diese anfänglich mit so vielem Beifalle begrüsste, und mit so vielen tüchtigen Untersuchungen bearbeitete Methode immer noch keinen vollständigen Erfolg gehabt.

Zunächst müssen wir die Art der Fällung phosphorsaurer Lösungen durch Eisenoxydsalze näher ins Auge fassen. Es ist überall nur von der dreibasischen oder c-Phosphorsäure die Rede.

Wenn phosphorsaures Natron und Eisenchlorid zusammen kommen, so sind theoretisch genommen zwei verschiedene Fällungsarten denkbar:

1. Es zersetzen sich 2 At. Eisenchlorid mit 3 At. phosphorsaurem Natron in der Art, dass anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird und Chlornatrium in der Lösung bleibt:

$$2\,Fe_2Cl_3 + 3(2\,NaO + PO_5) = 2(Fe_2O_3 + 3\,PO_5) + 6\,NaCl.$$

2. Oder es zersetzen sich gleiche Atome beider Salze in der Art, dass neutrales phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt, Kochsalz und freie Salzsäure in der Auflösung bleibt, nach der Formel:

$$Fe_2Cl_3 + 2\,NaO + PO_5 + HO = (Fe_2O_3 + PO_5) + 2\,NaCl + ClH.$$

Die erste dieser Formeln wurde von Gmelin als die normale angesehen, die zweite von Raewsky und Liebig. Die Entscheidung der Frage ist rein factisch.

Nach der ersten Formel muss die Flüssigkeit nach der Fällung neutral bleiben, da der Niederschlag nicht reagirt und das Kochsalz neutral ist; nach der zweiten Formel muss die Flüssigkeit sauer reagiren. Der Versuch zeigt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, dass also die Zersetzung der zweiten Formel eintritt. Gleichwohl hat der Niederschlag fast niemals genau die Zusammensetzung der Formel $Fe_2O_3 + PO_5$, sondern ist sehr schwankend, je nachdem in der Flüssigkeit Phosphorsäure oder essigsaures Eisenoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das phosphorsaure Eisenoxyd ist löslich in Mineralsäuren, aber unlöslich in Essigsäure, weshalb jedesmal vor der Fällung eine genügende Menge essigsaures Natron zuzusetzen ist, damit keine andere freie Säure als Essigsäure vorhanden ist.

Ferner ist das phosphorsaure Eisenoxyd ziemlich bedeutend löslich in essigsaurem Eisenoxyd, weshalb auch von diesem Fällungsmittel kein Ueberschuss oder nur ein sehr kleiner zu nehmen ist.

Raewsky*) wendete einen Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd zur Fällung an, filtrirte ab, löste das phosphorsaure Eisenoxyd in Salzsäure, reducirte mit schwefligsaurem Natron und bestimmte das Eisen mit Chamäleon, indem er aus dem gefundenen Eisen die Phosphorsäure nach der Formel $Fe_2O_3 + PO_5$ berechnete.

Way und Ogston**) fanden, dass das phosphorsaure Eisenoxyd, welches aus einer sauren Flüssigkeit, die ein Eisenoxydsalz und überschüssiges phosphorsaures Alkali enthält, durch essigsaures Ammoniak gefällt wird, je nach der relativen Menge der Reagentien wechselnd zusammengesetzt ist, und erklärten die Methode von Raewsky für unbrauchbar.

Fresenius und Will***) untersuchten die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds, welches aus einer überschüssigen, phosphorsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit bei freier Essigsäure niedergeschlagen wird, und fanden dieselbe $2\,Fe_2O_3 + 3\,PO_5$, das giebt einen Procentgehalt von:

Eisenoxyd	42,78
Phosphorsäure. . . .	57,22.

Durch eine Reihe von Versuchen †) habe ich später festgestellt, dass die normale Zusammensetzung bei Ueberschuss von Phorsphorsäure die von Liebig und Raewsky angenommene Fe_2O_3, PO_5 ist, mit dem Procentgehalt:

Eisenoxyd	52,84
Phosphorsäure. . . .	47,16.

Aus allen diesen Thatsachen ersieht man, dass die Zusammensetzung dieses Niederschlags so wechselnd ist, dass man sich einer Bestimmung des darin enthaltenen Eisenoxyds nicht bedienen kann, um die Phosphorsäure daraus zu berechnen.

Man müsste also alle Phosphorsäure durch überschüssiges essigsaures Eisenoxyd und durch Kochen fällen, den geglühten Niederschlag wägen, und alsdann darin das Eisenoxyd durch Titriren bestimmen. Da wäre es aber einfacher, das zugesetzte Eisenoxyd aus dem Gewichte des aufgelösten Eisendrahts oder aus dem Zusatz bestimmter Mengen einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zu wissen, wodurch dann die Arbeit aus den volumetrischen Operationen ganz ausschiede.

*) Jahresbericht von Kopp und Liebig 1847—48, S. 945. — **) Ebendaselbst für 1849, S. 571. — ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 50, S. 79. — †) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 2.

Schwefelwasserstoff.

Metallisch. Eisen × 0,3035 = Schwefelwasserstoff. Log. = 0,4821587 — 1. §. 74.
Eisendoppelsalz × 0,04336 = „ Log. = 0,6370893 — 2.

Wenn man ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich Schwefel aus, und es entsteht eine dem Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenoxydulsalz. Der ausgeschiedene Schwefel ist bei grosser Verdünnung ohne Wirkung auf das Chamäleon, da der Versuch zeigte, dass von derselben Flüssigkeit sowohl filtrirte als unfiltrirte Flüssigkeit gleich viel Chamäleon verbrauchten. Auch verschwindet die Trübung nicht durch einen Ueberschuss von Chamäleon, sondern man erkennt die rothe Färbung durch die Trübung sehr leicht.

Setzt man aber Chamäleonlösung zu einem sauren Schwefelwasserstoffwasser, ohne vorher Eisenchlorid zuzusetzen, so wird das Chamäleon auch zerstört, aber langsamer, als vom Eisenoxydulsalz, es scheidet sich kein oder sehr wenig Schwefel aus, die Flüssigkeit bleibt meist klar und man verbraucht im Ganzen mehr Chamäleon, als zu der mit Eisenchlorid versetzten Probe. Es ist deshalb der vorläufige Zusatz von Eisenchlorid unentbehrlich.

Behufs der Analyse bringt man in eine weithalsige Flasche reines Eisenchlorid, welches natürlich frei von Oxydul sein muss, was man mit Chamäleon prüft, und giebt concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die tief gelbe Farbe des Eisenchlorids wird dadurch licht gelb. Man saugt nun das Schwefelwasserstoffwasser in eine Pipette, lässt bis Null ablaufen, taucht die Pipette in die Eisenchloridflüssigkeit und lässt auslaufen. Es geht dadurch keine Spur von Schwefelwasserstoff verloren. Die Flüssigkeit wird trübe von ausgeschiedenem Schwefel, hat aber noch einen Stich ins Gelbliche von dem überschüssigen Eisenchlorid. Dieses muss in jedem Falle vorhanden sein, weshalb man auch eine Probe mit Blutlaugensalz in der Art machen kann, dass man einen Glasstab mit einem daran hängenden Tropfen auf einen Porzellanteller aufsetzt, auf welchem sich schon ein Tropfen Blutlaugensalzlösung befindet. Es muss im ersten Augenblick eine tiefblaue Farbe entstehen. Man verdünnt noch stärker mit Wasser, dass die Flüssigkeit fast farblos erscheint, und misst mit Chamäleon aus. Man sieht die röthliche Färbung ebenso leicht in der klaren wie in der trüben Flüssigkeit.

Die Zersetzung ist sehr einfach. Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff geben Eisenchlorür, Schwefel und freie Salzsäure:

$$Fe_2Cl_3 + SH = 2\,FeCl + S + ClH.$$

Man sieht hieraus, dass 2 At. Eisen 1 At. Schwefelwasserstoff entsprechen, oder 56 Eisen = 17 Schwefelwasserstoff, folglich Schwefelwasserstoff = Eisen mal $\frac{17}{56}$, d. h. mal 0,3035.

Man hat also die verbrauchten CC. Chamäleon nach dem Tagestitre auf metallisches Eisen zu berechnen und dies mit 0,3035 zu multipliciren.

Von einem vorhandenen Schwefelwasserstoffwasser wurden 10 CC. in der vorbeschriebenen Art behandelt. Es wurden verbraucht:

1. 14,1 CC.
2. 14 „
3. 13,5 „

Mittel 13,86 CC. Chamäleon (Titre: $^1/_4$ Grm. Eisen = 44,5 CC.).

Diese 13,86 CC. Chamäleon sind = 0,077865 Eisen und diese mit 0,3035 multiplicirt geben 0,0236 Grm. = 0,236 Procent Schwefelwasserstoff.

Auch Schwefelammonium könnte man in derselben Art auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff prüfen. Man würde das Eisenchlorid vorher stark mit Salzsäure versetzen und dann das Schwefelammonium einfliessen lassen. Man verdünnt zu 300 CC., filtrirt schnell eine Portion durch ein Sternfilter ab, nimmt davon 100 CC. und misst sie mit Chamäleon aus. Es ist noch Substanz vorhanden, um die Probe ein zweites Mal zu machen.

Der Schwefel, welcher aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, setzt sich sehr langsam ab und geht selbst bei der Filtration zum Theil durch das Papier. Uebrigens wird Schwefelwasserstoff viel genauer und leichter durch arsenigsaures Natron und auch durch Jodlösung bestimmt, wie an seiner Stelle gezeigt werden wird.

Zink.

§. 75. Eisen	× 0,5809	= Zink.	Log.	= 0,7641014 — 1.
„	× 0,724	= Zinkoxyd.	Log.	= 0,8597386 — 1.
Eisendoppelsalz	× 0,08298	= Zink.	Log.	= 0,9189734 — 2.
„	× 0,1039	= Zinkoxyd.	Log.	= 0,0166155 — 1.

Unmittelbar an die Schwefelwasserstoffbestimmung durch Chamäleon schliesst sich die Zinkbestimmung von Schwarz. Sie beruht darauf, dass Schwefelzink mit Eisenchlorid und bei freier Salzsäure sich in Eisenchlorür, Chlorzink und ausgeschiedenen Schwefel zersetzt:

$$ZnS + Fe_2Cl_3 = 2\,FeCl + ZnCl + S.$$

Man hat also das Zink erst als Schwefelzink zu fällen. Zu diesem Zwecke bringt man das Zinkerz mit Salzsäure in Lösung, oder bei Blende mit Salz- und Salpetersäure, fällt mit überschüssigem Ammoniak und fil-

trirt. Das Zink fällt man aus dieser Lösung mit Schwefelnatrium, welches sich besser hält als Schwefelammonium, filtrirt und wäscht mit warmem Wasser aus. Das erste Filtrat muss Bleilösungen schwärzen.

In eine mit Glasstopfen gut verschliessbare Flasche von ziemlich weitem Halse von 600 bis 800 CC. Inhalt bringt man eine genügende Menge Eisenchlorid und freie Salzsäure, wirft nun das ganze Filtrum mit dem Schwefelzinkniederschlag hinein, verstopft augenblicklich und schüttelt anfangs leise um. Nach einiger Zeit schüttelt man stärker und lässt dann $^1/_2$ Stunde ruhig stehen. An der gelben Farbe des Gemenges erkennt man, dass eine genügende Menge Eisenchlorid zugegeben ist. Durch zu rasche Entwicklung von Schwefelwasserstoff könnte der Stopfen gelüftet werden. Es ist deshalb zweckmässig, die Flasche in eine Ecke einer Schieblade auf den Stopfen zu stellen. Beim Oeffnen der Flasche muss aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden sein. Man verdünnt stark mit Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und bestimmt das Eisenoxydul mit Chamäleon. Sowohl der ausgeschiedene Schwefel als auch die Fasern des Filtrums wirken auf Chamäleon in kalter und verdünnter Lösung fast gar nicht, so dass, wenn die rosenrothe Farbe einmal gestanden hat, die Operation als beendigt anzusehen ist.

Da 1 Atom Eisenchlorid Fe_2Cl_3 nur 1 Atom Chlor an das Zink abgiebt, so entsprechen 2 Atome Eisen 1 Atom Zink. Es sind also 56 Eisen $= 32{,}53$ Zink, folglich Zink $=$ Eisen $\times \frac{32{,}53}{56} = 0{,}5809$. In gleicher Art sind die in der Rubrik enthaltenen anderen Factoren erhalten.

Schwefelzink zersetzt sich mit neutralem Eisenchlorid nicht vollständig, weshalb man durch einen vorherigen Säurezusatz zum Eisenchlorid die Zersetzung bedingt, die nun zwischen Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eintritt.

0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelnatrium gefällt, gewaschen und mit saurem Eisenchlorid behandelt erforderten 123,9 CC. Chamäleon vom Titre: $^1/_4$ Grm. Eisen $=$ 44,5 CC. Es berechnen sich also die 123,9 CC. zu 0,696 Grm. Eisen, welche mit dem Factor für Zinkoxyd 0,724 multiplicirt 0,503 Zinkoxyd geben.

Zinnchlorür.

Zinnchlorür zersetzt Chamäleon allerdings kräftig, allein die Zersetzung geht nicht bis zu Ende; da hier zu gleicher Zeit eine Säure (Zinnsäure) und ein Oxyd (Manganoxydul) entstehen sollen, so tritt das Gleichgewicht der Affinitäten unter den jedesmaligen Bedingungen früher ein, §. 76.

als die Zersetzung vollendet ist. Verdünnt man Zinnchlorür stark, so braucht man weniger Chamäleon, als bei geringer Verdünnung. Giesst man in eine grosse Menge Wasser einige Tropfen Zinnchlorür, und titrirt sie dann mit Chamäleon lichtroth, so ist noch Zinnchlorür vorhanden; denn setzt man Stärkelösung zu, so gebraucht man eine merkbare Menge Jodlösung, um die blaue Farbe zu erzeugen. Es können also Uebermangansäure und Zinnchlorür zugleich in einer verdünnten Lösung bestehen.

Dagegen wird die Zersetzung ganz richtig, wenn man das Zinnchlorür durch Kochen mit Eisenchlorid in Zinnchlorid und Eisenchlorür umsetzt. Man braucht immer mehr Chamäleon zu dem Eisenchlorür als zu der ursprünglichen Menge Zinnchlorür, von der das Eisenchlorür gebildet wurde. So wurden für 1 CC. einer Zinnchlorürlösung 7,5 bis 7,7 CC. Chamäleon verbraucht, dagegen für das daraus entstandene Eisenchlorür 9 CC. und 9,1 CC. Die Messung geschieht demnach in der folgenden Art.

Man bringt in einem Glase eine genügende Menge Eisenchlorid oder Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit freier Salzsäure zum Kochen, und bringt nun die gemessene Zinnlösung oder das gewogene Salz hinzu, lässt noch eine kleine Zeit kochen, verdünnt dann reichlich mit Wasser und misst mit Chamäleon. Den Titre nimmt man mit gefälltem Zinn, das frisch in Salzsäure in einem Platintiegel gelöst und in gleicher Art mit Eisenchlorid behandelt wurde.

Quecksilber.

§. 77. Eisendoppelsalz × 0,5104 = Quecksilber.
„ × 0,6914 = Quecksilberchlorid.

Die vorliegende Methode habe ich auf die von Hempel (s. u. unter Jod gegen unterschwefligsaures Natron) angegebene Bestimmung des Quecksilbers gegründet. Sie beruht darauf, dass Quecksilberchlorid in alkalischer Lösung von Eisenoxydulsalzen zu Chlorür reducirt wird, und dass ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergeführt wird. Der Rest des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon zurück gemessen, der Titre des Chamäleons wird mit reinem Eisendoppelsalz genommen.

Es kann nur ein Quecksilberoxydsalz oder Quecksilberchlorid so bestimmt werden, und wegen des Eisenoxyduls darf auch keine Salpetersäure vorhanden sein. Wenn also das Quecksilberoxydsalz nicht schon eine andere Säure enthält, so muss es durch Abdampfen mit Salzsäure in Chlorid verwandelt werden. Jedes Quecksilberoxydulsalz kann mit Salpetersäure und Salzsäure durch Eindampfen zur Trockne ebenfalls in Chlorid übergeführt werden. Da wir also Mittel haben, jede Quecksilberverbindung

in Chlorid überzuführen, so können wir damit Quecksilber allgemein bestimmen, und nehmen zur Prüfung der Methode reines Quecksilberchlorid (Sublimat) als Ausgangspunkt.

Dieser Körper giebt, um in Chlorür überzugehen, $^1/_2$ Atom Chlor ab, und da 1 Atom Eisendoppelsalz auch $^1/_2$ Atom Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, so sind gleiche Atome beider Stoffe äquivalent:

$$2\,HgCl + 2\,FeCl = Hg_2Cl + Fe_2Cl_3,$$

also 196 Eisendoppelsalz = 100,05 Quecksilber, folglich Eisendoppelsalz $\times \frac{100,05}{196}$ = Quecksilber. Dies giebt den Factor 0,5104.

Ebenso ist für das Chlorid $\frac{135,51}{196} = 0,6914$ als Factor gefunden worden.

Ein specieller Fall enthält alle dabei vorkommenden Operationen und Berechnungen.

1 Grm. Quecksilberchlorid wurde in warmem Wasser gelöst und 3 Grm. Eisendoppelsalz zugefügt. Das Eisensalz muss mindestens hinreichen, die Hälfte des Chlors aufzunehmen, und dies ergiebt sich, wenn nach geschehener Zersetzung noch etwas Eisenoxydul in der Lösung ist. Es wurde nun Aetznatron zugesetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte, was man wegen des im Eisendoppelsalz enthaltenen Ammoniaks riechen oder durch ein darüber gehaltenes rothes Lackmuspapier leicht erkennen kann. Nach öfterem Umschütteln wurde Salzsäure zugesetzt, wodurch die anfangs schwarze Farbe des Gemenges allmälig in Weiss übergeht, indem sich das Quecksilberoxydul in Chlorür verwandelt und das ebenfalls schwarze Eisenoxydoxydul sich auflöst.

Das Ganze wurde zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, und von dem Filtrat 100 CC. mit Chamäleon gemessen. Sie gebrauchten in zwei Versuchen jedesmal 12,8 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 38,4 CC.

Die Titrestellung ergab, dass 1 Grm. Eisendoppelsalz = 24,8 CC. Chamäleon war, also 3 Grm. = 74,4 CC. Ziehen wir davon die CC. Chamäleon für das noch übrige Eisen mit 38,4 CC. ab, so bleiben 36 CC. Chamäleon übrig.

Diese entsprechen aber $\frac{36}{24,8} = 1,451$ Grm. Eisendoppelsalz und dies mit 0,6914 multiplicirt giebt 1,003 Grm. Quecksilberchlorid statt 1 Grm., also mit befriedigender Uebereinstimmung.

Es ist dies eine indirecte Methode, während jene von Hempel direct auf das Quecksilberchlorür wirkt. Dagegen ist die eben beschriebene Methode ungleich leichter auszuführen, als jene von Hempel, da man nach dem Filtriren nur noch das Eisenoxydul mit Chamäleon zu bestimmen hat, während nach Hempel das Quecksilberchlorür mit Jodlösung in Quecksilberjodid überzuführen ist, und erst dann die Bestimmung vor sich gehen kann.

Gold.

§. 78. Das Gold ist ebenfalls von Hempel in den Kreis seiner Kleesäurebestimmungen gezogen worden.

Bekannt und zur analytischen Ausscheidung der Goldes benutzt (Rose's ausführliches Handb. der analytischen Chem. Bd. II, S. 268) ist das Verhalten des Goldchlorids gegen freie Kleesäure. Durch eine, längere Zeit dauernde Digestion wird das Gold vollständig im regulinischen Zustande ausgeschieden und die Kleesäure verwandelt sich in Kohlensäure. Hat man eine gemessene Menge titrirter Kleesäure angewendet, so kann man den Rest der Kleesäure in der übrig bleibenden Flüssigkeit durch Chamäleon bestimmen und so den zersetzten Theil, welcher das Maass des Goldes ist, finden.

Da das Goldchlorid $AuCl_3$ ist, die Kleesäure aber nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen kann, so zersetzt 1 At. Goldchlorid 3 At. Kleesäure; oder was dasselbe ist, 1 CC. Normalkleesäure ist gleich dem dritten Theil von

$\frac{1}{1000}$ Atom Gold = 0,06556 Grm. Gold.

Es ist nun unter allen Umständen nöthig, dass das Gold in Chlorid verwandelt werde. Dies geschieht bekanntlich durch Auflösen in Königswasser und Abdampfen bis zur Trockne im Wasserbade. Da kein anderes Metall unter ähnlichen Umständen die Kleesäure zersetzt, so ist auch deren Gegenwart nicht störend. Quecksilber wird man immer vorher durch Erhitzen entfernen können. Die häufigsten Legirungen des Goldes sind die mit Kupfer und Silber. Das Silber wird schon durch die Lösung in Königswasser als Chlorsilber abgeschieden und das Kupfer kann man unbeachtet lassen.

Man bringt die Lösung des eingedampften Goldchlorids in eine 300 CC.-Flasche und giebt die nöthige Menge Normalkleesäure hinzu. Dieselbe kann man leicht im Voraus berechnen, wenn man das ganze Gewicht als reines Gold betrachtet. Es würde nämlich für jede 0,06556 Grm. Gold 1 CC. Normalkleesäure zu nehmen sein, also ungefähr für $^1/_2$ Grm. Gold 7,7 bis 8 CC. Normalkleesäure.

Man lässt das Gemenge 24 Stunden an einem warmen Orte stehen, wo dann die eingetretene Farblosigkeit, wenn keine anderen Metalle vorhanden sind, das Ende der Zersetzung bekunden würde. Das Gold hat sich in Gestalt von gelben Lamellen abgesetzt. Man füllt bis an die Marke an, schüttelt um, zieht mit einer Pipette 100 CC. heraus und misst sie mit Chamäleon aus. Man kann den Versuch noch zweimal wiederholen, da man 300 CC. Flüssigkeit hat.

Man berechnet nach dem bekannten Kleesäure-Titre die im Ganzen gebrauchte Menge Chamäleon auf CC. Normalkleesäure, zieht diese von

der angewendeten Zahl CC. Normalkleesäure ab und multiplicirt den Rest mit 0,06556, wodurch man das Gold in Grammen erhält.

Da das Gold selten in wissenschaftlichen Analysen, sondern meistens nur, wegen seines hohen Werthes, in technischen und monetarischen Untersuchungen eine Rolle spielt, so möchte es nicht ganz gerathen erscheinen, diesen Körper durch eine Restmethode zu bestimmen, besonders da man ihn auch hier gerade in derjenigen reinen Form ausscheidet, in welcher er gewogen werden kann.

Absorbirter Sauerstoff im Wasser.

§. 79.

1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff.
Eisendoppelsalz × 0,020408 = Sauerstoff. Log. = 0,3098004 — 2.
1000 CC. Sauerstoff (0° C.; 0,76^{mm} Bar.) = 1,43 Grm.
1 Grm. Sauerstoff „ „ „ = 700 CC.

Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sind sehr wenig sauerstoffanziehend, besonders wenn eine starke Säure, etwa Schwefelsäure, vorwaltet. Der Grund dieser Erscheinung mag wohl der sein, dass das Eisenoxyd eine so sehr schwache Basis ist, die ein geringes Bestreben hat, sich mit Schwefelsäure zu verbinden, während Eisenoxydul ein sehr starkes hat. In neutraler Lösung nehmen die Eisenoxydulsalze leichter Sauerstoff auf und das freie, von seiner Schwefelsäure getrennte Oxydul nimmt den Sauerstoff am leichtesten auf.

Wenn man Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt, so hat man Sorge zu tragen, dass freie Schwefelsäure vorhanden sei, weil in diesem Falle sowohl der absorbirte Sauerstoff des verdünnenden Wassers, als auch die Berührung der Atmosphäre während der Dauer eines Versuches ganz ohne Wirkung sind.

Als ich eine bestimmte Menge Eisenvitriolflüssigkeit mit kaltem Wasser mischte, dann durch Zusatz von Aetzkali das Eisenoxydul fällte und nach kurzer Zeit wieder durch Zusatz von Schwefelsäure löste, brauchte ich merkbar weniger Chamäleon, als ohne die Fällung. Es ist also auf diesem Wege ein Theil des Eisenoxyduls oxydirt worden, und dazu konnte der Sauerstoff nur von dem verdünnenden Wasser und von der in dem Gefässe vorhandenen Luft herrühren. Schliesst man die letztere Ursache aus, so ist es möglich, den im Wasser absorbirten Sauerstoff maassanalytisch zu bestimmen. Es kommt nun darauf an, die Methode handgerecht zu machen und die Festigkeit ihrer Resultate zu beweisen. Es wurde eine dünne Eisenvitriollösung gemacht und dieselbe mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, um ihre Unveränderlichkeit während der Dauer der Versuche zu versichern.

5 CC. dieser Lösung erforderten mit ausgekochtem Wasser und Säure versetzt 8,5 CC. von einem vorhandenen Chamäleon.

5 CC. Eisenvitriollösung mit 100 CC. Brunnenwasser und Schwefelsäure verdünnt erforderten ebenfalls 8,5 CC. Chamäleon.

Desgleichen mit 500 CC. frischgeschöpftem Rheinwasser und Schwefelsäure 8,5 CC. Chamäleon.

Es geht daraus hervor, dass die Verdünnung der Eisenprobe mit lufthaltigem Wasser die Resultate nicht ändert.

5 CC. Eisenvitriollösung wurden in eine Kochflasche gebracht und diese mit kohlensaurem Gase durch rasches Einströmenlassen gefüllt, dann dünne Aetzkaliflüssigkeit zugefügt und nun das verschlossene Glas eine Zeitlang geschüttelt. Nach dem Oeffnen wurde verdünnte Schwefelsäure zum Wiederlösen des Eisenoxyduls zugesetzt und mit Chamäleon titrirt. Es wurden genau 8,5 CC. Chamäleon verbraucht. Dieser Versuch beweist, dass das blosse Fällen des Eisenoxyduls, wenn man freien Sauerstoff abhält, und Wiederauflösen im Resultat nichts ändert.

Nun wurde zu Bestimmungen übergegangen. 5 CC. Eisenvitriollösung wurden in 500 CC. frisches Brunnenwasser einfliessen gelassen, dann die Flasche mit Kohlensäure gefüllt und nun noch vor dem Verschliessen etwas Aetzkaliflüssigkeit zugegeben. Es entstand ein grüner, sich bald absetzender Niederschlag. Nach 10 Minuten wurde die Flasche geöffnet, sogleich Schwefelsäure hineingegossen, und nach vollkommener Aufklärung mit Chamäleon titrirt. Es wurden nur 1,8 CC. Chamäleon verbraucht, statt 8,5; folglich sind 6,7 CC. Chamäleon das Maass des in 500 CC. Brunnenwasser vorhandenen freien Sauerstoffs.

Der Versuch wurde in ganz gleicher Art wiederholt, nur das Gemenge $^1/_2$ Stunde lang stehen gelassen. Es wurden nach dem Wiederauflösen des Niederschlags 1,9 CC. Chamäleon zur Hervorbringung einer eben sichtbaren rothen Färbung verbraucht. Maass des Sauerstoffs 6,6 CC. Chamäleon. Man ersieht hieraus, dass längeres Stehenlassen das Resultat nicht merkbar ändert.

Es wurde nun der Versuch mit der doppelten Menge Eisenvitriol wiederholt. 500 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriollösung. Nach Fällung mit Aetzkali, $^1/_4$ Stunde Stehenlassen und Auflösen in Schwefelsäure wurden 10 CC. Chamäleon verbraucht. Da 10 CC. Eisenvitriollösung für sich 17 CC. Chamäleon würden gebraucht haben, so ist hier 7 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs.

1000 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriollösung erforderten 2,6 CC. Chamäleon. Demnach sind 14,4 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs in 1000 CC. Wasser.

Als Mittel dieser Versuche sind 13,75 CC. Chamäleon das Maass des freien Sauerstoffs in 1 Liter Brunnenwasser.

500 CC. Rheinwasser mit 5 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag erschien ganz gelb, eisenoxydfarbig. Nach dem Wiederauflösen

wurden nur 0,4 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs 8,1 CC. Chamäleon.

500 CC. Rheinwasser mit 10 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag ebenfalls gelb. Es wurden 8,8 CC. Chamäleon verbraucht, also Maass des Sauerstoffs 17 — 8,8 = 8,2 CC.

1000 CC. Rheinwasser mit 20 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag war grün. Es wurden 17,7 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs 4 . 8,5 — 17,7 = 16,3 CC.

Diese drei Versuche stimmen sehr gut überein, da sie für das Liter die Zahlen 16,2, 16,4 und 16,3 ergeben. Die letzte Zahl ist zugleich das Mittel aller Zahlen.

Schliesslich wurde der Titre des Chamäleons genommen. 5 CC. Normalkleesäure = 53,8 CC. Chamäleon, also 1 CC. Chamäleon = 0,09293 CC. Normalkleesäure.

Wir haben für Brunnenwasser 13,75 CC. Chamäleon
und für Rheinwasser 16,30 „ „
gefunden. Reduciren wir diese nach dem eben mitgetheilten Titre auf Normalkleesäure, so erhalten wir
für Brunnenwasser 1,277 CC. Normalkleesäure,
für Rheinwasser 1,5148 „ „
als Maass des freien Sauerstoffs in 1 Liter.

Da jeder CC. einer normalen Flüssigkeit $^1/_{1000}$ Atom repräsentirt, so ist 1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff. Es wiegt demnach der in 1 Liter enthaltene Sauerstoff
für Brunnenwasser 0,010216 Grm.
für Rheinwasser 0,012120 „

Unter Zugrundelegung der Thatsache, dass 1000 CC. Sauerstoff von 0° C. und 0,76^{mm} Barometerstand 1,43 Grm. wiegen, enthält 1 Liter Brunnenwasser 7,144 CC. Sauerstoffgas, reducirt auf 0° C. und 0,76 Druck, Rheinwasser 8,475 CC.

Da beide Wasser freie Kohlensäure enthalten, so erreichen die gefundenen Absorptionscoëfficienten nicht die von Bunsen für reines Wasser ermittelten Werthe.

Schwefelsäure.

Eine Schwefelsäurebestimmung ist von Schwarz*) vorgeschlagen worden, welche sich ebenfalls mit Chamäleon beendigt. Wenn ein schwefelsaures Salz mit einer bestimmten Menge einer titrirten Bleilösung ge- §. 80.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 98.

fällt wird, so verschwindet aus der Lösung ein der Schwefelsäure entsprechender Antheil des Bleies, weil schwefelsaures Blei gefällt wird. Bestimmt man nun den noch übrigen Theil des Bleisalzes in der Lösung, so erhält man durch Abzug diejenige Menge Blei, welche das Maass der Schwefelsäure ist. Schwarz bewirkt dies in der Art, dass er die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit saurem chromsaurem Kali ausfällt, das ausgewaschene chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter Eisenvitriollösung zersetzt und den nicht oxydirten Theil des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt. Oder auch indirect, indem das von der Schwefelsäure nicht gefällte Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter saurer chromsaurer Kalilösung versetzt, vom chromsauren Bleioxyd abfiltrirt, der Ueberschuss des sauren chromsauren Kalis mit einer titrirten Menge Eisenvitriollösung zerstört und endlich der Rest des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt wurde. Es ist nicht zu leugnen, dass die einzelnen Operationen alle möglich und der Theorie nach richtig sind, allein da bei jeder Operation ein Fehler begangen werden kann, so dürften sich dieselben bei einer Restmethode der dritten Potenz sehr häufen. Schwarz giebt auch selbst zu, dass die Methode praktisch nicht anwendbar sei, indem ein Zeitgewinn gegen eine Auswaschung und Wägung von schwefelsaurem Baryt gar nicht mehr vorhanden ist. Dass man drei titrirte Flüssigkeiten dazu gebrauchen muss, dient auch nicht zur Empfehlung.

Dem Princip nach ähnlich ist die von Carl Mohr angegebene Schwefelsäurebestimmung, die schon S. 117 u. folg. beschrieben wurde. Man bedarf dazu nur einer titrirten Barytlösung und der darauf gestellten Salpetersäure. Der erste Rest giebt schon das Resultat, während bei Schwarz erst der dritte Rest rückwärts zum Resultat führt.

Chlorsäure.

§. 81. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak × 0,03208 = Chlorsäure.
Log. = 0,5062344 — 2.
" " × 0,05211 = chlorsaurem Kali.
Log. = 0,7169211 — 2.

Man kann sich des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks bedienen, um die Chlorsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure zu zersetzen. Da ein Eisenoxydulsalz $^1/_2$ At. Sauerstoff oder Chlor aufnehmen kann, so ist 1 At. chlorsaures Salz hinreichend, 12 At. des Eisenoxydulsalzes zu oxydiren, weil ersteres 6 At. Sauerstoff abgeben kann. Es sind also 12 . 196 oder 2352 Theile schwefelsaures Eisenoxydul-Am-

moniak erforderlich, um 122,57 Theile chlorsaures Kali zu oxydiren, also ungefähr die zwanzigfache Menge vom chlorsauren Kali.

0,2 Grm. chlorsaures Kali wurde zu einer Lösung von 4 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak mit etwas Schwefelsäure gesetzt und erhitzt, bis die gelbe Farbe der Eisenoxydsalze eingetreten war. Die verdünnte Flüssigkeit forderte noch 2 CC. Chamäleon, von welchem 21,5 CC. = 1 Grm. des Eisensalzes waren. Die 4 Grm. Eisendoppelsalz waren = 86 CC. Chamäleon, davon gingen 2 CC. ab, es bleiben also 84 CC. Diese sind nach dem angeführten Titre = 3,907 Grm. Eisendoppelsalz, und diese, mit 0,05211 multiplicirt, geben **0,203** Grm. chlorsaures Kali statt 0,200. Die Zahl 0,05211 ist erhalten aus der Division von 1 At. chlorsaurem Kali durch 12 At. Eisensalz; $\frac{122,57}{2352} = 0,05211$.

0,5 Grm. chlorsaures Kali mit 10 Grm. Eisendoppelsalz und Schwefelsäure erhielt noch 3 CC. Chamäleon. 10 Grm. Eisendoppelsalz sind 215 CC. Chamäleon, davon 3 CC. ab, bleiben 212 CC. Chamäleon = 9,860 Grm. Eisensalz. Diese, mit 0,05211 multiplicirt, geben **0,5138** Grm. chlorsaures Kali.

Diese Analysen geben wohl deswegen leicht etwas zu viel, weil sich etwas Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs in den Gefässen oxydirt, da man durchaus erhitzen muss, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Das oxydirte Eisen wird aber nothwendig auf Chlorsäure berechnet.

Chromsäure.

Eisendoppelsalz	× 0,12642 = dopp. chroms. Kali.	Log. = 0,1018158 — 1.	§. 82.
„	× 0,08636 = Chromsäure.	Log. = 0,9363126 — 2.	
„	× 0,0659 = Chromoxyd.	Log. = 0,8188854 — 2.	
„	× 0,04554 = Chrom.	Log. = 0,6583930 — 2.	
„	× 0,2761 = chroms. Bleioxyd.	Log. = 0,4250449 — 1.	
„	$\times \frac{\text{Verbindung mit 2 At. Chrom}}{1176}$	= ders. Verbind.	
„	$\times \frac{\text{Verbindung mit 1 At. Chrom}}{588}$	= „ „	

Die Chromsäure zersetzt sich mit Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung augenblicklich in Chromoxyd und Eisenoxyd. Es bietet uns dies Verhalten ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Chromsäure dar. Zersetzt man das chromsaure Salz mit einer bestimmten und überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes, so hat man nur rückwärts mit Chamäleonlösung die Menge des noch vorhandenen Eisenoxyduls zu bestimmen, um

diejenige Menge des Eisenoxyduls zu finden, welche von der Chromsäure oxydirt worden ist. Als Eisenoxydulsalz bietet sich nun als bequemstes Urmaass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak dar.

0,1 Grm. doppelt chromsaures Kali wurde in Wasser gelöst und dazu 0,9 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak gefügt und mit Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Das überschüssige Eisenoxydul forderte 1,5 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 15 CC. Chamäleon), die 1,5 CC. Chamäleon sind demnach = 0,1 Grm. Eisensalz. Diese von 0,9 abgezogen, lassen 0,8 Grm., welche, mit 0,12642 multiplicirt, 0,1011 Grm. doppelt chromsaures Kali geben.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen wiederholt und gab dasselbe Resultat.

9,6 CC. Zehntel-Chromlösung, welche 0,004955 Grm. doppelt chromsaures Kali im CC. enthält, also im Ganzen 0,04756 Grm. doppelt chromsaures Kali, erhielten 0,4 Grm. Eisendoppelsalz und 0,5 CC. Chamäleon. Dieses letztere ist = 0,033 Grm. Eisendoppelsalz, welche, von 0,4 Grm. abgezogen, 0,367 Grm. lassen; diese, mit 0,12642 multiplicirt, geben 0,04639 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Es schliesst sich auch hier die Analyse des chromsauren Bleioxyds an. Man wägt dasselbe ab, bringt es in einen Mörser, fügt eine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak hinzu und zerreibt das Gemenge aufs Innigste mit reiner Salzsäure. Um nicht zu viel Eisensalz hinzuzusetzen, kann man eine grössere Menge davon tariren und nach geschehener Zersetzung, die man daran erkennt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit Ferridcyankaliumpapier blau färbt, das Verbrauchte durch Ergänzen der Tara mit Gewichten bestimmen. Man verdünnt stark mit reinem Wasser und misst mit Chamäleon das überschüssige Eisenoxydulsalz aus.

1 Grm. reines chromsaures Bleioxyd wurde mit 4 Grm. Eisendoppelsalz und Salzsäure zerrieben und der Rest des Pulvers durch Feinreiben mit Wasser und Salzsäure in eine Flasche geschlämmt. Nach der Verdünnung wurden noch 3,4 CC. Chamäleon gebraucht. Diese, abgezogen von 44, lassen 40,6 CC. Chamäleon, welche gleich sind 3,691 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Da 1 At. chromsaures Bleioxyd 3 At. Eisenoxydul oxydirt, so ist in Zahlen 162,35 chromsaures Bleioxyd = 3 . 196 oder 588 des Eisendoppelsalzes. Es muss dieses also mit $\frac{162,35}{588}$ oder 0,276 multiplicirt werden, um chromsaures Bleioxyd zu erhalten. 0,276 mal 3,691 geben 1,018 Grm. chromsaures Bleioxyd statt 1 Grm.

Endlich ist hier noch zu erwähnen, dass Hempel die Analyse der chromsauren Salze durch Kleesäure vorgeschlagen hat. Es zersetzen sich jedoch dieselben nicht leicht und vollständig mit der normalen Kleesäurelösung, sondern nur in concentrirten Flüssigkeiten bei stark vorwaltender Schwefelsäure. Ich habe deshalb hier von der Verfolgung dieser Methode

Abstand genommen, da die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks uns ein so bequemes Maass der Titrestellung des Chamäleons an die Hand gegeben hat. Eine Titrestellung des Chamäleons durch Kleesäure könnte auch, nach Hempel, nicht entbehrt werden.

Im folgenden Abschnitte, wo Chromsäure dem Eisenoxydul gegenübersteht, finden wir eine noch sicherere Methode, die Chromsäure mit sich selbst zu messen.

Chlor und unterchlorigsaure Salze.

Eisendoppelsalz × 0,09046 = Chlor.

Freies Chlor lässt sich mit Eisenoxydul bestimmen, aber nicht mit §. 83.
Kleesäure. In saurer Lösung bindet jedoch das Eisenoxydul das Chlor schwierig, gerade wie saure Oxydullösungen auch an der Luft wenig Sauerstoff aufnehmen. Es ist deshalb nöthig, die Flüssigkeit vorübergehend alkalisch zu machen, indem man etwas reine verdünnte Natronlauge zufügt. Hat man Chlorwasser zu prüfen, so lässt man dasselbe aus einer Pipette von 25 bis 50 CC. Inhalt in eine Lösung von gewogenem Eisendoppelsalz laufen, die in einem Stöpselglase befindlich ist, fügt Aetznatron hinzu und nach einmaligem tüchtigen Durchschütteln sogleich Schwefelsäure und Wasser, um wieder alles in Lösung zu bringen, und bestimmt nun das freie Eisenoxydul mit Chamäleonlösung. Den Titre nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz. Man erfährt so den Gehalt an Chlor in Gewicht von diesem Salze, wenn man das zur Probe verbrauchte Chamäleon von demjenigen abzieht, welches auf die angewandte Menge Eisendoppelsalz kommen würde, und den Rest auf Chlor berechnet.

Zu einer Lösung von 1 Grm. Eisendoppelsalz (Titre = 24,8 CC. Chamäleon) wurden 25 CC. starkes Chlorwasser gelassen, Aetznatron zugesetzt, dann Schwefelsäure und nun der Rest von Eisenoxydul bestimmt. Es wurden 1,1 CC. Chamäleon gebraucht; es waren also weniger gebraucht 23,7 CC., welche 0,955 Grm. Eisendoppelsalz entsprechen. Diese mit 0,09046 multiplicirt geben 0,0864 Grm. Chlor oder 27,25 CC. bei 0° und 760^{mm} Barometerstand, und da diese in 25 CC. Chlorwasser enthalten waren, so enthielt es 1,081 mal sein Volum an Chlor.

Chlorkalk wird im Mörser zu einem Schlamm zerrührt und in eine Stöpselflasche gebracht, dann das Eisendoppelsalz zugesetzt, umgeschüttelt und gelöst; darauf Salzsäure zugefügt und der Rest des Eisenoxyduls bestimmt.

Gebundenes Jod.

§. 84. Wenn man ein Jodsalz mit überschüssigem Eisenchlorid destillirt, so geht alles Jod über und Eisenchlorür bleibt zurück. Letzteres kann man mit Chamäleon bestimmen. Da man aber bei dieser Operation das Jod leicht in vorgeschlagenem Jodkalium auffangen und lösen kann, so ist es sicherer das Jod selbst zu bestimmen, was mit unterschwefligsaurem Natron geschieht (s. dieses).

Hieran schliesst sich eine andere auf Oxydation des Jods zu Jodsäure gegründete von Hempel angegebene Methode an.

Wenn man zu einer mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzten Lösung von übermangansaurem Kali ein lösliches Jodmetall bringt, so schlägt sich in ein bis zwei Minuten ein Oxyd des Mangans nieder und alles Jod ist, wenn Uebermangansäure im Ueberschuss vorhanden war, in Jodsäure verwandelt. Hat man aber einen grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angewendet, so scheidet sich kein niederes Oxyd aus und die Flüssigkeit bleibt vollkommen durchsichtig, aber roth gefärbt. Ebendasselbe findet statt, wenn man zur Lösung des Jodmetalls viel verdünnte Säure und dann allmälig die Lösung von Uebermangansäure hinzusetzt, so dass diese letztere vorwaltet, was man leicht an der bleibend rothen Farbe und daran erkennt, dass die Flüssigkeit nicht mehr nach Jod riecht. Die Zersetzung ist folgende:

$$J + Mn_2O_7 + 2SO_3 = JO_5 + 2(MnO, SO_3),$$

bei Jodwasserstoff:

$$5HJ + 6(Mn_2O_7) + 12SO_3 = 5JO_5 + 5HO + 12(MnO, SO_3).$$

Man hätte also nur den Ueberschuss von Uebermangansäure zu bestimmen, um zu erfahren, wie viel davon zersetzt war.

Bei den von mir mit dieser Methode angestellten Versuchen erhielt ich keine günstigen Ergebnisse. Die Versuche von Hempel sind mit so kleinen Mengen Substanz angestellt, dass wenn die Versuche mit grösseren nicht gelängen, die Brauchbarkeit der Methode schon sehr beschränkt wäre. Bei Quantitäten von 0,2 Grm. Jodkalium entstand selbst bei viel freier Schwefelsäure immer ein brauner Niederschlag, welcher jedes Erkennen verhinderte, und da das Chamäleon in starker Verdünnung von selbst in kurzer Zeit verschwindet, so blieb man über die vollständige Zersetzung ungewiss. Auch wollte die trübe Flüssigkeit sich durch Kleesäure nicht vollständig aufhellen und klären.

Kobalt.

Ch. Winkler*) hat eine Bestimmung des Kobalts durch Chamäleon angegeben, welche sich auf folgende Umstände gründet. §. 85.

Wird eine neutrale Lösung von Kobaltchlorür mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Quecksilberoxyd versetzt, so tritt zunächst keine Veränderung ein; fügt man aber übermangansaure Kalilösung hinzu, so entfärbt sich letzteres sofort, während das in der Flüssigkeit suspendirte Quecksilberoxyd sich durch Ausscheidung von Kobalthyperoxydhydrat und Manganhyperoxydhydrat bräunt. Das Quecksilberoxyd wird aus Sublimat und Aetzkali dargestellt, in der Flasche selbst durch Decantiren ausgewaschen und unter Wasser als Schlamm aufbewahrt.

Da Nickeloxydul dieselbe Erscheinung nicht zeigt, sondern das übermangansaure Kali nicht entfärbt, so dient diese Methode zugleich zur Trennung beider Metalle und zur Bestimmung des Kobalts.

Die mit Quecksilberoxyd versetzte Lösung von Chlorkobalt und Chlornickel bringt man unter die Chamäleonbürette, und lässt unter stetem Umrühren so lange zufliessen, bis die letzten Tropfen die ganze Flüssigkeit zwiebelroth färben. Man liest die verbrauchten CC. der Chamäleonlösung ab. Den Titre der letzteren stellt man mit demselben Versuche auf reines Kobaltchlorür, welches man aus gewogenem Oxyd bereitet hat. Das Kobalt befindet sich alle im Niederschlag, da derselbe aber auch Mangan enthält, so kann man durch Verflüchtigung des Quecksilberoxydes dasselbe nicht rein erhalten. Die Lösung enthält alles Nickel ohne eine Spur Kobalt. Das Nickel kann daraus nach bekannten Methoden erhalten werden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 88, 486; Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 266.

Vierter Abschnitt.

Chromsäure.

Doppelt chromsaures Kali gegen Eisenoxydul.

Allgemeines Verhalten.

§. 86. Diese zuerst von Penny und unabhängig von ihm auch von Schabus angegebene Methode beruht auf der Zersetzung der Chromsäure in saurer Lösung durch Eisenoxydulsalze:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3.$$

2 At. Chromsäure und 6 At. Eisenoxydul geben 1 At. Chromoxyd und 3 At. Eisenoxyd. Diese Zersetzung findet augenblicklich beim Umschütteln statt. In neutraler Lösung scheint eine Zersetzung nicht oder nur theilweise vor sich zu gehen, indem man dann die gelbe Farbe der chromsauren Salze erkennen kann. Die freien Säuren können Salz- oder Schwefelsäure sein, wegen des Eisenoxyduls keine Salpetersäure.

Das doppelt chromsaure Kali hat als oxydirende Substanz die wesentlichen Vorzüge, dass seine Lösung ganz titrebeständig ist, dass man es sehr leicht im chemisch reinen Zustande herstellen kann, dass es kein Krystallwasser enthält und dass es, einmal durch Schmelzen von seinem hygroskopischen Wasser befreit, sich sehr lange aufbewahren lässt, ohne dass es sich verändert. Es kommt im Handel in grossen, hochmorgenrothen wasserleeren Krystallen vor, die sehr häufig ganz rein sind. Die wichtigste Verunreinigung ist die durch schwefelsaures Kali. Man kann jedoch nicht mit Barytsalzen auf Schwefelsäure prüfen, ohne die Chromsäure vorher zerstört zu haben, weil sie mit Baryt ein schwerlösliches, hellgelbes Salz bildet.

Die Chromsäure kann man zerstören, wenn man eine Lösung des Salzes mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür versetzt, welche selbst auch von Schwefelsäure frei sein muss, worauf sie ohne weiteres mit Chlorbaryum geprüft werden kann. Auch kann man das chromsaure Kali mit Salzsäure und Weingeist erwärmen, wobei sich flüchtige Producte entwickeln, die gelbe Lösung des Salzes aber in eine smaragdgrüne übergeht. Hierzu setzt man das Chlorbaryum in Lösung. Es darf nicht die geringste Trübung entstehen.

Sollte das Salz Schwefelsäure enthalten, so muss es einigemal umkrystallisirt werden. Das umkrystallisirte und nochmals auf seine Reinheit zu prüfende Salz muss gegen Beimischung von organischen Substanzen geschützt werden.

Behufs der Abwägung muss es vollkommen getrocknet werden. Man kann dies in zweierlei Art. Man zerreibt das Salz in einem Mörser zu einem gröblichen Pulver und setzt es in einer Porzellanschale einem Wasserbade oder Sandbade aus, jedoch ohne es im letzteren zu schmelzen, und lässt die warme Schale über Chlorcalcium unter einer Glasglocke erkalten. Nach dem Erkalten füllt man es in ein Glas mit gut passendem Glasstöpsel, dessen Hals weit genug ist, um das Salz mit einem Löffel herauszunehmen.

Gewöhnlich wird das Salz einmal geschmolzen. Es schmilzt bei sehr niedriger Temperatur, und es kann diese Operation in einer Porzellanschale oder in einer Platinschale vorgenommen werden. Die Flamme hält man sehr niedrig, dass keine Ueberhitzung einzelner Theile stattfinde. Die Schale lässt man bedeckt über Chlorcalcium erkalten. Erst krystallisirt das Salz in grossen schwimmenden Platten, beim ferneren Erkalten bekommt es unzählige Risse, kleine Stückchen Salz fliegen in die Höhe, und das Ganze zerfällt zu einem Krystallmehl, wie man es beim bestimmten Abwägen gerade gebrauchen kann. Man bewahrt es in beschriebener Weise.

Das Eisenoxydul hat als reducirendes Mittel vor dem sonst empfohlenen Zinnchlorür gewisse Vorzüge und Nachtheile. Es ist ein Vorzug, dass es in saurer Lösung gegen den Sauerstoff der Luft und das Wasser ziemlich unempfindlich ist, und für die Dauer eines Versuches als ganz gleichgültig angesehen werden kann. Dagegen hebt es die Farbe der Jodstärke nicht auf, weshalb man auf diesen schönen Indicator verzichten muss. Das Eisen lässt sich im ziemlich reinen Zustande als Eisendraht abwägen, und es hat feste, sehr haltbare Oxydulsalze, welche sich bequem zu Titresubstanzen anbieten. Das darauf Bezügliche ist unter Chamäleon ausführlich verhandelt worden.

Es kommt nun darauf an, das Ende der Operation, d. h. jenen Moment zu erkennen, wo die letzte Spur Eisenoxydul oxydirt worden ist. Da die Chromsäure nur auf Eisenoxydul wirkt, so ist einleuchtend, dass der zu bestimmende Eisengehalt als Oxydul vorhanden sein muss, und

dass, wenn diese Bedingung nicht geleistet ist, zuerst eine Reduction des Oxyds oder Chlorids zu Oxydul oder Chlorür stattfinden muss. Dies darf aber nur durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff in der Siedhitze geschehen und nicht durch Zink, weil die Zinksalze mit dem Kaliumeisencyanid selbst eine gelbbraune Fällung geben, welche die blaue Farbe des Berlinerblaus verdeckt und das Ende der Erscheinung nicht deutlich erkennen lässt. Es ist dies der erheblichste Vorwurf, den man der Methode machen kann, dass sie die kalte Reduction des Eisens durch Zink ausschliesst.

Die Reduction durch schweflige Säure geschieht in folgender Weise. Man bereitet sich eine Auflösung von schwefligsaurem Natron, die man in einem sehr gut schliessenden Glase aufbewahrt. Wird diese Auflösung einer kalten und nicht sehr sauren Auflösung eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids zugesetzt, so entsteht eine braunrothe Färbung wie von essigsaurem Eisenoxyd. Diese Färbung verschwindet aber bald wieder, und lässt die Farbe des Eisensalzes rein zurück. Man setzt nun wieder schwefligsaures Natron zu, so lange sich die dunkle Färbung zeigt. Sobald diese nicht mehr eintritt, ist kein Oxydsalz mehr vorhanden, und man hat dann nur den kleinen Ueberschuss von schwefliger Säure wegzukochen. Gelindes Erwärmen befördert allerdings die Entfärbung, doch soll man die Operation nicht durch Kochen forciren, sondern die Reduction, welche Zeit erfordert, ruhig abwarten. Sobald die Flüssigkeit entfärbt ist, bringt man sie zum Kochen, und hält sie so lange darin, als die Dämpfe noch nach schwefliger Säure riechen. Um eine Oxydation des Eisenoxyduls zu verhüten, kann man die ganze Operation in einer Kochflasche vornehmen, die mit einem Kautschukstopfen und aufgesetztem Kautschukröhrenventil, wie es an anderer Stelle, S. 166, beschrieben wurde, versehen ist. Die Dämpfe treten an dem Schnitt in der Kautschukröhre horizontal heraus und lassen die Geruchsempfindung am deutlichsten wahrnehmen.

0,1 Grm. metallisches Eisen als Chlorid in dieser Weise reducirt, erforderte 18 CC. $^1/_{10}$-Chromlösung, welche mit 0,0056 multiplicirt 0,1008 Grm. Eisen geben.

Die Reduction mit Schwefelwasserstoffgas ist nur bequem, wenn man einen gehenden Entwicklungsapparat hat, wie er ebenfalls an einer anderen Stelle beschrieben werden wird. Man lässt das Gas in die Eisenchloridlösung einströmen, bis der leere Raum des Glases damit gefüllt ist, verstopft das Glas und lässt es eine Zeitlang stehen. Es scheidet sich weisser Schwefel aus, der nicht zusammenballt. Nachdem die Flüssigkeit entfärbt ist, erhitzt man sie zum Kochen. Der Ueberschuss des Gases lässt sich leicht austreiben. Die trübe Flüssigkeit wird mit $^1/_{10}$-Chromlösung ausgemessen.

Wir haben zwei sehr empfindliche Reagentien, welche ausschliesslich eines der beiden Oxyde des Eisens anzeigen, und diese sind Ferridcyankalium für Eisenoxydul, und Rhodankalium (Schwefelcyankalium) für

Eisenoxyd. Durch Anwendung des Rhodankaliums kann man feststellen, ob die zu untersuchende Lösung Eisenoxyd enthalte. Es entsteht alsdann eine tief braunrothe Färbung. Hierbei muss Salzsäure vorwalten, da essigsaures Eisenoxyd mit Rhodankalium diese Reaction nicht zeigt. Nach Ausspruch dieser Probe muss die Probe der Reduction unterworfen werden oder nicht. Sobald sie vollkommen zu Eisenoxydul reducirt ist, beginnt die Bestimmung. Es wird immer vorausgesetzt, dass man die titrirte Lösung des doppelt chromsauren Kalis in der Bürette habe, und mit dieser den Versuch beendige. Die zu prüfende Flüssigkeit enthält immer das Eisen als Oxydul. Man lässt nun die chromsaure Kalilösung zu der stark sauren Eisenoxydullösung aus einer Quetschhahnbürette, die hierzu allein anwendbar ist, weil man sie nicht aus der Hand zu legen hat, einfliessen, und prüft von Zeit zu Zeit, ob die Eisenlösung mit Ferridcyankalium noch eine blaue Färbung hervorbringe. Zu diesem Zwecke muss man sich die Gewissheit verschaffen, dass das Ferridcyankalium kein Blutlaugensalz enthalte. Diese Probe macht man einmal für den ganzen Vorrath.

Man löst ein Körnchen dieses Salzes frisch auf und setzt dazu eine Eisenoxydlösung, die entschieden kein Oxydul enthält. Diese Bedingung lässt sich leicht leisten, wenn man reinen Eisenoxyd-Ammoniakalaun anwendet, oder ein Eisenchlorid, dessen verdünnte Lösung von einem Tropfen Chamäleon schon gefärbt wird, oder ein Eisenchlorid, was nach seiner Bereitung durch Salpetersäure kein Oxydul enthalten kann. Wird das Ferridcyankalium von dem reinen Eisenoxydsalze bräunlich gefärbt, ohne Spur einer Beimischung von Blau oder Grün, so ist es frei von Blutlaugensalz und brauchbar.

Die Lösung des Kaliumeisencyanids ist aber nicht haltbar, setzt einen blauen Absatz ab und enthält dann auch Blutlaugensalz. Mit einer solchen Flüssigkeit kann man nicht zu Ende kommen, weil sie sowohl auf Eisenoxydul- als Eisenoxydsalze reagirt. Ich habe gefunden, dass sie nur im Lichte zerstört wird, und dass im vollkommen dunklen Raume die Flüssigkeit sich sehr lange hält. Man stelle die Flasche aus weissem Glase in eine Kapsel aus dicker Pappe, verschliesse sie mit einem Stopfen, durch welchen die Tüpfelröhre fest hindurchgeht, und oben über den Stopfen schiebe man fest eine kreisrunde Pappscheibe, welche eben in die Pappkapsel hineingeht und alles Licht abschliesst. Man fasst beim Gebrauche diese Röhre an dem hervorragenden Ende an, und zieht sie mit der Pappscheibe und dem Stopfen aus dem Glase, um die Tropfen auf der Porzellanschale aufzusetzen. Die Flüssigkeit kann sehr verdünnt sein. Ein Körnchen des Salzes von der Grösse einer Erbse reicht hin für 50 bis 60 CC. der Probeflüssigkeit, und hierbei ist auffallend, dass eine sehr verdünnte Flüssigkeit ebenso deutlich gelb gefärbt ist, als eine solche, die 5 bis 6 mal mehr Salz enthält.

Von dieser Flüssigkeit macht man mit der Pipette eine Anzahl kleiner Tropfen auf einen Porzellanteller dicht neben einander und betupft einen

solchen Tropfen mit dem aus der Probe herausgezogenen dünnen Glasstabe. So lange noch viel Eisenoxydul vorhanden ist, erscheint die blaue Farbe glänzend berlinerblau; später wird das Blau trübe, undurchsichtig, durch Eisenchlorid grün erscheinend, noch später graublau mit Braun gemischt. Diese fortschreitende Veränderung der Reaction giebt einen ziemlich sichern Anhalt über den Verlauf der Zersetzung, so dass man grössere Mengen Chromlösung ohne Gefahr zusetzen kann. Je trüber und unreiner das Blau wird, in desto kleineren Mengen setzt man zwischen jeder Probe von der Lösung hinzu, mit drei Tropfen, dann mit zwei, zuletzt mit einem Tropfen. Bei concentrirten Flüssigkeiten hat man darauf zu achten, dass man die blaue Farbe des Chromchlorids selbst nicht für die erwartete Reaction betrachte. Einige Proben genügen, hierüber Gewissheit zu geben. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross.

0,070 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in 800 bis 900 CC. Wasser gelöst gaben noch deutliche Reaction, in 1000 CC. noch eben eine grünliche Färbung. Da 0,070 Grm. Eisensalz 0,010 Grm. Eisen enthalten, so wird Eisen in 100000 Theilen Wasser gelöst noch eben angezeigt.

Obschon diese Arbeit eine Tüpfelanalyse ist, so ist sie doch nicht so zeitraubend, als man glauben sollte, und Erfahrung giebt eine solche Sicherheit, dass man eine Bestimmung bis auf einen einzigen Tropfen genau in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführen kann. Die Anzahl der auf dem Porzellanteller gemachten Proben beschränkt sich zuletzt auf 6 bis 10. Die zu diesen Proben ausgeführte Flüssigkeit ist ganz ohne Bedeutung auf das Resultat, da man den Glasstab nur benetzt und abgeschleudert anwendet.

Sehr bequem ist es, einen kleinen feuchten Schwamm daneben liegen zu haben, an welchem man den Glasstab abstreicht, ehe man ihn wieder in die Flüssigkeit eintaucht.

Was die Stärke der anzuwendenden chromsauren Kalilösung betrifft, so ist es am zweckmässigsten, sie so zu nehmen, dass 1 CC. $\frac{1}{10000}$ Atom Sauerstoff abgiebt, wo alsdann durch 1 CC. $\frac{1}{10000}$ Atom eines jeden Körpers angezeigt wird, welcher zu seiner Oxydation 1 At. Sauerstoff aufnimmt. 2 At. Chromsäure (Cr_2O_6) geben 3 At. Sauerstoff ab, es müsste also zu einer normalen Lösung $^1/_3$ At. doppelt chromsaures Kali, und zu einer Zehentlösung $^1/_{30}$ At. auf ein Liter genommen werden. Da aber Eisen nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, so ist 1 CC. dieser Chromlösung $= \frac{2}{10000}$ At. Eisen. Bei der Prüfung dieses Verhältnisses zeigte sich, dass bei der früheren Annahme des Atomgewichtes des Chroms zu 26,78, wo das doppelt chromsaure Kali 148,67 wird, jedesmal chromsaures Kali

zu viel vorhanden war, dass also das Atom des Chroms in Bezug auf Eisen = 28 zu hoch genommen ist. Es kommt hier weniger auf eine absolut richtige Bestimmung des Chroms an, als auf sein Verhältniss zu Eisen und Eisenoxydulsalzen, und dies kann durch dieselbe Operation ermittelt werden, wodurch wir das Eisen zu bestimmen suchen. Es ist sogar vorauszusetzen, dass wenn wir in dieser Weise das relative Verhältniss zwischen Eisen und doppelt chromsaurem Kali feststellen, dann zugleich eine Anzahl kleiner Fehler, die in der Methode und in den Atomgewichten liegen können, unschädlich gemacht werden, weil sie bei der Titrestellung in ganz gleicher Art, wie bei der Eisenbestimmung vorkommen müssen. Zunächst wurde der Werth des anzuwendenden schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks durch eine Gewichtsanalyse festgestellt.

2 Grm. dieses in feinen Krystallen angeschossenen und ganz lufttrocknen Salzes wurden in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und vollkommen ausgewaschen.

Nach dem Trocknen und Glühen wog das Oxyd nach Abzug von 0,003 Grm. Filterasche 0,407 Grm. Diese sind = 0,2849 Grm. Eisen = 14,245 Proc. Die Berechnung verlangt 14,286 Proc. 1 Grm. dieses Doppelsalzes verbrauchte gegen Chamäleon 20,5 CC. dieser Flüssigkeit; $^1/_7$ Grm. Eisen zerstörte ebenfalls 20,5 CC. Chamäleon.

Es wurde zuerst genau abgewogener Eisendraht in Schwefelsäure gelöst und dazu von der berechneten Menge des chromsauren Kalis der grösste Antheil abgewogen hinzugefügt und nur der letzte Rest nach dem Ausspruch des Versuchs aus einer sehr genauen und in 10tel CC. getheilten Bürette hinzugefügt. Die dazu verwendete Chromlösung war empirisch und enthielt 10 Grm. Salz im Liter, also 0,010 Grm. im CC.

Die gewogene und gemessene Menge des chromsauren Kalis wurde zusammengelegt und daraus das Atomgewicht des chromsauren Kalis berechnet.

Eisen.	Verbrauchtes chromsaures Kali.	Berechnetes Atomgewicht des chroms. Kalis.
0,56	0,4919	147,57
0,56	0,492	147,60
0,56	0,4915	147,45
1,157	1,010	147,50
0,637	0,560	147,69
	Mittel . . .	147,56

Es kommen deshalb $\frac{147,56}{30} = 4,919$ Grm. doppelt chromsaures Kali auf 1 Liter, und das Atom des Chroms gegen Eisen = 28 würde 26,23 sein. Um sich jedoch gegen Zufälligkeiten sicherzustellen, muss man die gemachte Lösung mit der Bürette selbst, die man zu Analysen gebraucht, prüfen.

Löst man 0,56 Grm. Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure auf, so müssen dazu genau 100 CC. der Probeflüssigkeit verbraucht werden. Wenn das nicht zutrifft, so kann man in verschiedener Art dem Fehler Rechnung tragen.

Gesetzt, 0,56 Grm. Eisen hätten nur 99,5 CC. verbraucht, so würden nach einer Proportion 0,5628 Grm. 100 CC. verbraucht haben.

Man würde also die Probe, welche man auf Procente Eisen prüfen wollte, zu 0,563 Grm. und nicht zu 0,56 Grm. abwägen, alsdann würden die CC. Chromlösung genau Procente Eisen angeben.

Oder man berechnet den Werth von 1 CC. der Chromlösung in der vorhandenen Bürette. Wenn 99,5 CC. Chromlösung 0,56 Grm. Eisen vorstellen, so ist 1 CC. $= \frac{1 \,.\, 0,56}{99,5} = 0,005628$ Grm. Eisen, und man wendet nun diesen Factor statt des systematischen 0,0056 an.

Oder endlich, man bringt die Flüssigkeit in den Mischcylinder und stellt die Flüssigkeit durch abgemessene Mengen Wasser, dass sie genau der Stärke von 100 CC. für 0,56 Grm. Eisen entspreche.

Es wurde eine solche Chromlösung mit 4,919 Grm. doppelt chromsauren Kalis im Liter dargestellt und in eine Bürette eingefüllt.

Sodann wurden 0,291 Grm. Eisendraht abgewogen, in Schwefelsäure gelöst und mit dieser Flüssigkeit gemessen. Es wurden genau 52 CC. davon verbraucht. Diese mit 0,0056 multiplicirt geben 0,2912 statt der angewendeten 0,291 Grm.

Ein Stück Eisendraht wog 0,408 Grm.; es wurden verbraucht 73,1 CC. Chromlösung. Dies giebt 0,40936 Grm. Eisen.

Aus dem aus anderen Versuchen abgeleiteten Atomgewicht des Chroms zu 26,24, welches merkbar kleiner ist als das frühere 26,78, ergiebt sich das Atomgewicht des doppelt chromsauren Kalis zu 147,59, und es käme zur Zehntellösung $^1/_{30}$ At. mit 4,919 Grm. Aus den obigen mit Eisendraht vorgenommenen Versuchen war ebenfalls die Zahl 4,919 Grm. hervorgegangen. In Erwägung, dass der Eisendraht doch nicht absolut rein ist, liegt keine Veranlassung vor, das anderweitig ermittelte Atom des Chroms von 26,24 zu verändern. Ja wir finden in diesen Versuchen eine Bestätigung des neuen Atomgewichtes, welches, wenn das Eisen reiner angewandt würde, ebenfalls damit wachsen müsste.

Es bleibt also die Zehntelchromlösung aus dem systematischen Gewicht von 4,919 Grm. reinen doppelt chromsauren Kalis zu 1 Liter stehen.

Da man bei Tüpfelanalysen leicht den richtigen Punkt überschreitet, so ist es wichtig, eine solche überstürzte Bestimmung wieder in Ordnung

bringen zu können. Man setzt dann eine kleine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zu, und vollendet die Analyse in gleicher Art, aber mit grösserer Sorgfalt.

Ein Stück Eisendraht wog 0,310 Grm. und die Bürette war eben bis 56,2 CC. ausgelaufen, als man bemerkte, dass der richtige Punkt schon überschritten war. Es wurde nun 0,1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zugesetzt und dann die Operation bis zu Ende gebracht. Es waren im Ganzen 58 CC. verbraucht. Zieht man nun die 2,55 CC. Chromlösung ab, die 0,1 Grm. Eisensalz entsprechen, so bleiben 55,45 CC. Diese mit 0,0056 multiplicirt geben 0,31052 Grm. Eisen, statt der angewendeten 0,310 Grm.

Oder einfacher, wenn man empirische Eisenlösung mit 70 Grm. des Doppelsalzes im Liter unter Petroleum (S. 165) vorräthig hat, so setzt man davon 1 CC. zu, titrirt wieder aus, und zieht 0,010 Grm. Eisen ab.

Eisen und seine Verbindungen werden nach dieser Methode direct bestimmt, dagegen die oxydirenden Körper nach Restmethoden, indem ein Ueberschuss des Eisensalzes angewendet wird, und der Rest desselben mit Chromlösung zurückgemessen wird. Die Grundlage der Methode ist deshalb ursprünglich das Eisen. Ist aber einmal das Verhältniss von Eisen und chromsaurem Kali festgestellt, so kann man auch dieses Salz wegen seiner Unveränderlichkeit und leicht zu erreichenden Reinheit als Grundlage annehmen.

Eisen. §. 87.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehntel-Chromlösung = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Zehntel-Chromlösung ist gleich
79. 2 At. Eisen .	$2\,Fe$	56	0,56 Grm.	0,0056 Grm.
80. 1 At. Eisenoxyd	Fe_2O_3	80	0,80	0,0080
81. 2 At. krystall. Eisenvitriol .	$2(FeO + SO_3 + 7\,HO)$	278	2,78	0,0278
82. 2 At. krystallis. schwefelsaur. Eisenoxydul-Ammoniak .	$2(FeO + 2\,SO_3 + NH_4O + 6\,HO)$	392	3,92	0,0392

Dass sich das Eisen nach dieser Methode bestimmen lasse, ist soeben gezeigt und mit Beispielen belegt worden. Das Eisen muss jedesmal in den Zustand des Oxyduls übergeführt werden, wenn es nicht schon in diesem Zustande vorhanden ist. Entsteht z. B. die Frage, wie viele Procente Eisen enthält das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, so wägt man das Salz im Atomgewicht des Eisens zu 0,56 Grm. ab, und macht die Bestimmung. Es wurden 14,25 CC. gebraucht. Es enthält also 14,25 Proc. Eisen, nach der Berechnung 14,286.

Man wollte aus dieser Analyse die Menge des Eisendoppelsalzes bestimmen, so multiplicirt man die 14,25 CC. mit 0,0392, was 0,5586 Grm. giebt, statt der angewendeten 0,56 Grm. 1 Grm. Eisenvitriol erforderte 35,6 CC. Chromlösung; diese berechnen sich mit 0,0056 multiplicirt zu 0,19936 Grm. Eisen. Die Berechnung giebt 0,2015 Grm., und mit 0,0278 multiplicirt berechnen sie sich zu 0,98968 Grm. Eisenvitriol statt 1 Grm., der angewendet wurde. Die grösseren Krystalle des Eisenvitriols enthalten etwas Mutterlauge, weshalb er sich auch nicht zur Titrestellung eignet.

Von einer vorhandenen Eisenlösung wurden 5 CC. abgemessen und = 29,5 CC. Chromlösung gefunden. War es nun Eisenvitriol, so enthalten die 5 CC. 29,5 × 0,0278 = 0,8201 Grm. Eisenvitriol, war es Eisendoppelsalz, so enthalten sie: 29,5 × 0,0392 = 1,1564 Grm. Eisendoppelsalz, oder endlich als metallisches Eisen berechnet 0,1652 Grm. Zur Bestimmung des Eisens hat das chromsaure Kali vor dem Chamäleon den Vorzug, dass seine Lösung unveränderlich ist, und dass man durch einfaches Abwägen des Salzes und Lösen in der Titreflasche sogleich eine Flüssigkeit erhält, welche bis zum völligen Verbrauch ganz gleiche Resultate giebt. Gegen das Ueberschreiten des Zersetzungspunktes kann man sich leicht durch einen kleinen Handgriff sicherstellen. Man giesst von der zu bestimmenden Flüssigkeit einige Cubikcentimeter in ein kleines Reagenzglas, und arbeitet mit dem Reste weiter. Kömmt man schrittweise an den Punkt, dass die blaue Farbe sehr schwach auftritt, so setzt man diesen Rest zu und vollendet die Messung. Hat man zuerst den Punkt überschritten, so wird durch den Zusatz des zur Seite gestellten die Analyse meistens wieder in Ordnung gebracht, wo man dann jetzt mit Sorgfalt bis zu Ende vorgehen kann.

Hat man nur mit Eisenbestimmungen zu thun, so bedient man sich gewöhnlich der empirischen Methode.

Wenn das Atomgewicht des Chroms zu 26,24 angenommen wird, so ist das doppelt chromsaure Kali 147,59. Da diese 3 Atome Sauerstoff abgeben, so haben wir ein Drittel dieser Menge, oder 49,196 Grm. zu nehmen, um 1 At. Sauerstoff zu erhalten, und dieses 1 At. Sauerstoff oxydirt 2 At. Eisen. Es sind also 56 Eisen : 49,196 doppelt chromsaurem Kali = 1 Grm. Eisen : 0,8785 Grm. doppelt chromsaurem Kali

Man bedarf also zur Oxydation von 1 Grm. Eisen: 0,8785 Grm. doppelt chromsaures Kali in empirischer Lösung.

Man bereitet sich demnach eine Flüssigkeit von 8,785 Grm. doppelt chromsaurem Kali zu 1 Liter, welches hinreichend ist für 10 Proben Eisen zu 1 Grm.

Diese Flüssigkeit wird, zum Unterschiede von der systematischen Flüssigkeit, empirische Normallösung heissen.

Von dieser pipettirt man 100 CC. in eine Literflasche und füllt sie bis an die Marke an, so erhält man die empirische Zehntellösung.

Von der Normallösung ist 1 CC. = 0,010 Grm. Eisen,
und von der Zehntellösung 1 CC. = 0,001 Grm. Eisen.

Das Eisen soll nun, wie das Silber, zu Tausendsteln bestimmt werden. Um nun jedenfalls noch etwas Eisen in der mit chromsaurem Kali versetzten Lösung zu haben, wäge man etwas mehr als 1,000 Grm., also etwa 1,050 Grm. ab.

Diese löse man mit Sorgfalt, dass nichts verspritzt, in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure, und nach geschehener Lösung lasse man aus einer Pipette 100 CC. Normallösung auf einmal hinzu. Ueber die Manipulation beziehe ich mich auf das, was von der empirischen Silberprobe gesagt werden wird. Aus den 1,050 Thln. der Probe sind nun 1,000 Thle. Eisen bereits oxydirt; man bringt nun die Flüssigkeit unter die mit Zehntellösung gefüllte Bürette, und lässt diese Flüssigkeit unter Betupfen von Ferridcyankalium tropfenweise hinzu, bis die blaue Farbe derselben eben aufhört. Jeder CC. dieser Flüssigkeit ist gleich 0,001 Eisen. Man addirt die CC. zu den 1,000 Thln., und berechnet die erhaltene Zahl auf die angewandten 1,050 Thle.

Die Auflösung selbst macht man am besten in einer etwas weiten und langen Probirröhre (20^{mm} auf 200^{mm}), die schief in einem Stative eingeklemmt und lose mit einem Stopfen bedeckt ist. Man kann auch das stinkende Gas durch eine Kautschukröhre in Wasser leiten. Die Auflösung ist beendigt, wenn die mit weissem Schaum schwimmenden Eisentheilchen verschwunden sind. Nach der Lösung spült man die Flüssigkeit in eine passende Flasche, welche schon 100 CC. der Normallösung enthält. Man schüttelt um und titrirt mit der Zehntellösung in bekannter Weise zu Ende.

1,050 Grm. Krupp'scher Gussstahl von einem Drehspan der Spandauer Geschützgiesserei wurden nach der Lösung mit 100 CC. (= 1 Grm. Eisen) Normallösung versetzt und erforderten noch 40,2 CC. Zehntellösung. Es sind also im Ganzen 1,000 + 0,0402 oder 1,0402 Thle. reines Eisen in 1,050 Theilen Stahl enthalten oder 990,6 Tausendstel. Es enthält dieser berühmte Stahl also noch nicht ein ganzes Procent Kohlenstoff. Die Auflösung war sehr wenig durch Kohle getrübt, und das entweichende Gas roch sehr stark. Eine zweite Probe gab 989,5 Tausendstel.

Im Vergleich zur Silberprobe hat diese letztere ein schärferes Zeichen der Erkennung in der Flüssigkeit und verliert keine Substanz durch Betupfen.

Will man sich der gewöhnlichen systematischen Flüssigkeiten be-

dienen, so hat man etwas mehr als 0,56 Grm. Eisen (etwa 0,58 Grm.) abzuwägen, diese mit 100 CC. der systematischen Zehntellösung zu versetzen, und dann mit einer Hundertstellösung die Analyse zu beendigen.

Bis jetzt hat man bei metallischem Eisen entweder nur die anderen Stoffe, wie Kohlenstoff, Silicium, bestimmt und das Eisen als Ausgleichung der gewogenen Substanz angesetzt, oder dasselbe als Oxyd gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Eine ähnliche Methode liesse sich auch durch Chamäleon ausführen, indem man die Oxydation von 1 Grm. Eisen durch chlorsaures Kali vollzöge. Zu der Lösung von etwas mehr als 1 Grm. Substanz kämen 0,3647 Grm. reines chlorsaures Kali und der Rest des Eisens würde mit Chamäleon gemessen, was auf Eisendoppelsalz titrirt wäre. Ein Nachtheil ist es, dass das chlorsaure Kali wegen seines grossen Sauerstoffgehaltes mit einem so kleinen Gewicht auftritt, dagegen fällt die Betupfung hinweg und die Erscheinung des Endes ist deutlicher.

Bei beiden Analysen ist zu bemerken, dass man eine überstürzte Bestimmung durch Zusatz gewogener Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak wieder in Ordnung bringen kann. Man wägt je nach Bedürfniss 0,007 oder 0,070 Grm. ab, welche gleich 0,001 oder 0,010 Grm. metallischen Eisens sind, und die man bei der schliesslichen Feststellung in Abrechnung bringt.

Chrom.

§. 88. Chrom = 26,24; Chromsäure (CrO_3) = 50,24; doppelt chromsaures Kali ($2\,Cr_2O_3 + KO$) = 147,59; chromsaures Bleioxyd ($CrO_3 + PbO$) = 161,81.

1)	Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak	× 0,0446	= Chrom
2)	„ „ „	× 0,0854	= Chromsäure
3)	„ „ „	× 0,1255	= dopp. chroms. Kali
4)	„ „ „	× 0,275	= chroms. Bleioxyd
5)	„ „ „	× $\frac{\text{Verbind. mit 2 At. Chrom}}{1176}$	= ders. Verbindung
6)	„ „ „	× $\frac{\text{Verbind. mit 1 At. Chrom}}{588}$	= ders. Verbindung
7)	Metallisches Eisen	× 0,3123	= Chrom
8)	„ „	× 0,598	= Chromsäure
9)	„ „	× 0,8784	= dopp. chroms. Kali

10) Metallisches Eisen . . . . . × 1,926 = chroms. Bleioxyd

11) „ „ × $\frac{\text{Verbindung mit 2 At. Chrom}}{168}$ = ders. Verbindung

12) „ „ × $\frac{\text{Verbindung mit 1 At. Chrom}}{84}$ = ders. Verbindung

13) 1 CC. Zehntel-Chromlösung . . . × 0,001749 = Chrom

14) „ „ „ × 0,003349 = Chromsäure

15) „ „ „ × 0,00492 = dopp. chroms. Kali

16) „ „ „ × 0,01078 = chroms. Bleioxyd

Die Chromsäure wird mit ihren eigenen Salzen gemessen und das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak oder das metallische Eisen ist nur der Zwischenkörper, auf den die bekannte Lösung und der unbekannte Körper bezogen werden.

Wenn man eine gegebene chromsaure Verbindung zu bestimmen hat, so tarirt man auf der Wage ein offenes Becherglas mit Eisendoppelsalz gefüllt. Die chromsaure Verbindung ist in saurer Lösung ebenfalls in einem Becherglase. Man bringt nun mit einem Löffel, alles über einem Bogen schwarzen Papiers, kleine Mengen des Eisensalzes zu der chromsauren Verbindung, schüttelt um bis das Eisensalz gelöst wird und die Farbe des Gemenges rein smaragdgrün geworden ist. Es kommt darauf an, einen kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes zu haben, was man durch Prüfen auf einem Porzellanteller mit Tropfen einer Ferridcyankaliumlösung erfährt. Im vorliegenden Falle soll die Vermischung beider eine blaue Färbung erzeugen. Man setzt das Glas mit dem Eisensalze auf die Wage zurück und bestimmt den verbrauchten Theil durch Gewichtszulage, wobei vorausgesetzt ist, dass nichts verloren gegangen, und dass das Fehlende sich wirklich in der Probe befinde.

Man hat nun noch den kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes mit Chromlösung zu bestimmen, was in bekannter Art ausgeführt wird. Diesen berechnet man auf Eisendoppelsalz, zieht diese Menge von der durch Rückwiegen erhaltenen ab, und multiplicirt das Eisensalz mit dem richtigen Factor, um die gesuchte Substanz zu erhalten.

Ein Beispiel möge dies anschaulicher machen. 1 Grm. doppelt chromsaures Kali wurde zur Bestimmung genommen.

Von der vorhandenen Chromlösung wurden 99,8 CC. verbraucht, um 3,92 Grm. Eisendoppelsalz zu oxydiren.

Die ganze Menge des durch Rückwiegen bestimmten Eisendoppelsalzes betrug 8,158 Grm., und es waren 3 CC. Chromlösung verbraucht worden, um den Ueberschuss des Eisensalzes wegzunehmen.

Die 3 CC. Chromlösung sind $= \frac{3 \cdot 3{,}92}{99{,}8} = 0{,}1177$ Grm. Eisendoppelsalz; ziehen wir diese von 8,158 Grm. ab, so bleiben 8,0403 Grm.

Eisendoppelsalz, und diese mit 0,1255 multiplicirt geben 1,009 Grm. doppelt chromsaures Kali, statt des angewendeten 1 Grm.

Kommen viele chromsaure Verbindungen zur Analyse vor, so ist es zweckmässig, sich eine Eisenlösung von gleicher Stärke wie die Chromlösung zu bereiten. Eine solche enthält 39,2 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in 1 Liter und wird sogleich stark mit Schwefelsäure angesäuert. Lässt man diese Flüssigkeit in die saure Lösung des chromsauren Salzes einfliessen, so bemerkt man an der Einfallstelle den Uebergang der gelbgrünen Farbe in die smaragdgrüne und man kann danach den Zufluss regeln. Dagegen geben die Reactionen mit Ferridcyankalium gar keine Anzeigen, bis Eisenoxydul im Ueberschusse ist. Es wird also der richtige Punkt viel leichter überschritten, als bei dem umgekehrten Verfahren, und man muss den Ueberschuss mit der Chromlösung wegnehmen. In diesem Falle erhält man das Resultat in CC. der Chromlösung, und es wäre ein Umweg, wenn man erst durch Eisensalz hindurch rechnen wollte. Die Lösung des chromsauren Kalis enthält 4,919 Grm. Salz im Liter, also im CC. 0,004919 Grm.

Da das chromsaure Kali 2 At. Chrom enthält, so muss jede andere Verbindung, die nur 1 At. Chrom enthält, doppelt genommen werden, und davon ist der 30ste Theil im Liter, und der 30000ste im CC.

In dieser Art sind die vier letzten Positionen der Rubrik in diesem Paragraphen zu verstehen.

Man kann sich endlich einer jeden beliebigen Eisenoxydullösung zu dieser Analyse bedienen. In diesem Falle bestimmt man das Verhältniss dieser Lösung zu der titrirten Chromlösung, indem man beide aus Büretten ausfliessen lässt. Nach dieser Zahl berechnet man die Eisenlösung auf Chromlösung.

Manganoxyde.

§. 89. 2 Atom Eisenoxydul zersetzen 1 Atom MnO_2, also

$$\begin{array}{lll} 56 \text{ Eisen} \ldots\ldots & = 43{,}57 & = MnO_2 \\ \text{Metallisches Eisen} \ldots & \times\ 0{,}778 & = MnO_2 \\ \text{Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak} & & \\ \hline 9 & & = MnO_2 \end{array}$$

Das Verfahren ist ganz wie bei der Chamäleonanalyse, nur die Bestimmung des Ueberschusses nach der Methode verschieden.

Kupfer. §. 90.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlösung = 1% Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
83. 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36 Gr.	0,6336 Grm.	0,006336 Gr.
84. 1 At. Kupferoxydul	Cu_2O	71,36 „	0,7136 „	0,007136 „
85. 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36 „	0,7936 „	0,007936 „
86. 2 At. Kupfervitriol	2 (CuO + SO_3)	159,36 „	1,5936 „	0,015936 „
87. 2 At. krystall. Kupfervitriol .	2 (CuO + SO_3 + 5 HO)	249,36 „	2,4936 „	0,024936 „

Titre auf Eisen wie S. 187.

Wir haben drei verschiedene Methoden, das Kupfer durch Eisen zu bestimmen.

1. Das Kupfer mit metallischem Eisen zu fällen, und das gebildete Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zu bestimmen (C. Mohr).

2. Das niedergeschlagene Kupferoxydul mit Eisenchlorid zu zersetzen und das gebildete Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zu bestimmen (Schwarz).

3. Das ausgefällte Kupfer in Eisenchlorid zu lösen und ebenfalls das Eisenoxydul zu bestimmen (Fleitmann).

1. Die salpetersäurefreie und möglichst neutrale Kupferlösung wird in einem verstopften Glase, dessen Luftraum mit Kohlensäure aus einem Entwickelungsapparate gefüllt ist, mit überschüssigem Eisendraht zersetzt, die Eisenlösung abgegossen, verdünnt, angesäuert und mit zehntelchromsaurem Kali gemessen.

Da 1 At. Eisen 1 At. Kupfer niederschlägt, und die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisen gestellt ist, so müssen in der Rubrik überall auch 2 At. Kupfer auftreten.

Es wurden zur Prüfung der Methode 4,9465 Grm. Kupfervitriol abgewogen, in Wasser gelöst und mit Eisendraht vollkommen gefällt. Es war nur 1 Tropfen freier Salzsäure zugesetzt. Die über dem Kupfer stehende Eisenoxydullösung wurde zu 300 CC. verdünnt, und davon

1. 100 CC. = 65,3 CC. Chromlösung
2. 100 „ = 65,3 „ „
3. 100 „ = 66,0 „ „ gefunden.

196,6

Von dieser Chromlösung waren bei der eben vorhandenen Temperatur und derselben Bürette 99,6 CC. = 3,92 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak gefunden worden.

Die 196,6 CC. berechnen sich nach der Proportion

$$99{,}6 : 100 = 196{,}6 : x$$

zu 197,389 CC. Zehntel-Chromlösung.

Diese mit 0,024936 multiplicirt geben

4,922 Grm. Kupfervitriol, statt der angewendeten
4,9465 „ „

Nach der Berechnung enthalten 4,9465 Grm. Kupfervitriol
1,256 Grm. Kupfer.

Multipliciren wir die 197,389 CC. mit 0,006336, so erhalten wir
1,2506 Grm. Kupfer.

2. Nach Schwarz wird die Kupferlösung mit einem weinsteinsauren Salze versetzt, dann mit Aetznatron alkalisch gemacht, und durch zugesetzten Trauben- oder Stärkezucker das Kupfer als Oxydul gefällt. Das Kupferoxydul wird in Salzsäure und Eisenchlorid gelöst, und dann das Eisenoxydul bestimmt:

$$Cu_2O + Fe_2O_3 = 2\,CuO + 2\,FeO.$$

Aus dieser Zersetzungsformel ersieht man, dass 2 At. Kupfer im Oxydul noch 2 At. Eisenoxydul erzeugen, und da die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisen gestellt ist, so gelten die Zahlen der obigen Rubrik.

3. Nach Fleitmann wird das Kupfer aus seiner salpetersäurefreien Lösung durch Zink metallisch gefällt, das gewaschene Kupfer mit Salzsäure und Eisenchlorid behandelt, und dann das Eisenoxydul bestimmt:

$$Cu + Fe_2O_3 = CuO + 2\,FeO.$$

Man sieht aus dieser Zersetzungsformel, dass 1 At. Kupfer 2 At. Eisenoxydul erzeugt, und da die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisenoxydul steht, so können die Zahlen der Rubrik hier nicht gelten, sondern es muss nur 1 At. Kupfer darin vorkommen. Es müsste also beispielsweise die erste Zeile sein:

1 At. Kupfer, Cu, 31,68, die abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlösung = 1 Proc. Kupfer = 0,3168 Grm., und 1 CC. Chromlösung = 0,003168 Grm. Kupfer sein. Beide letztgenannten Methoden sind hier nicht so zweckmässig als bei Chamäleon, weil die Reaction durch die Gegenwart des Kupfersalzes getrübt wird.

Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann, wie unter Chamäleon (S. 199) durch Rückmessen des nicht oxydirten Eisenoxyduls von einer gewogenen Menge Eisensalz bestimmt werden. Die Behandlung der Probe und alle Vorsichtsmaassregeln sind ganz dieselben, wie oben beschrieben, nur wird hier das Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zurückgemessen. Dieselben Constanten gelten. §. 91.

Zinnoxydul oder Chlorür.

Mène*) giebt an, dass man Eisenchlorid zur Bestimmung von Zinnchlorür benutzen könne, indem das gefärbte Eisenchlorid, sobald es in einem Ueberschusse vorhanden wäre, die Flüssigkeit lebhaft färbte. Abgesehen davon, dass Eisenchlorid keine so starke Farbe besitzt, um im Ueberschusse einiger Tropfen durch das Auge wahrgenommen werden zu können, fehlen dieser Methode alle Garantieen. Es ist nicht einmal nachgewiesen, sondern einfach behauptet, dass diese Zersetzung vollständig sei. Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid geht in der Kälte sehr langsam vor sich, und wird durch Sieden bedeutend unterstützt. Allein auch so bleibt sie unvollendet stehen, wenn nicht ein ansehnlicher Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist. Zunächst suchte ich unter Anwendung von Wärme und unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelcyankaliumlösung die Sache praktischer zu machen. Die tiefe Farbe des Schwefelcyaneisens ist ein weit besseres Zeichen als die blasse Farbe des Eisenchlorids. Kocht man Zinnchlorür unter diesem Zusatze, indem man aus einer Bürette eine verdünnte Eisenchloridlösung zufliessen lässt, so kann man mit einiger Sicherheit den Punkt treffen, wo eine hellröthliche Färbung einen Ueberschuss von Eisenchlorid anzeigt. Sehr plötzlich und scharf ist dieser Uebergang dennoch nicht. Die so behandelte Flüssigkeit enthält nun noch Zinnchlorür; denn setzt man Stärkelösung zu, so werden noch einige CC. Jodlösung aufgenommen, ehe die Farbe der Jodstärke erscheint. Während man einerseits Eisenchlorid durch eine eben genügende Menge Zinnchlorür ganz reduciren kann, kann man Zinnchlorür nicht durch eine genügende, sondern nur durch eine überschüssige Menge Eisenchlorid oxydiren. Man müsste also die Operation umkehren, und die Zinnchlorürlösung zum Eisen setzen. §. 92.

*) Compt. rend. Juli 1850 Nr. 4; Dingler's polytechn. Journal Bd. 117, S. 230.

Man bringt eine genügende Menge Eisenchlorid oder Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit Zusatz von Schwefelsäure und etwas Schwefelcyankalium zum Kochen, giebt dann die zu bestimmende Zinnlösung oder Salz, gemessen oder gewogen hinzu, und unterhält das Kochen noch einige Augenblicke. Es ist zweckmässig, die Luft abzuhalten, um kein Eisenchlorür zu oxydiren. Dieses geschieht leicht, indem man das Gefäss mit einer doppelt gebogenen Glasröhre, die in Wasser taucht, schliesst, wo nach dem Erkalten das vorgeschlagene Wasser zurücksteigt und zugleich die nöthige Verdünnung und Abkühlung besorgt (vergl. S. 167). Man bestimmt nun das Eisenchlorür mit zehntelchromsaurem Kali. Die Zahlen sind jetzt sehr befriedigend übereinstimmend.

Lässt man Chromlösung allein auf Zinnchlorür wirken, so muss man das Ende der Zersetzung an der grünlichen Farbe erkennen, die aus der gelben des chromsauren Kalis und der blauen des Chromchlorids entsteht. Allein es ist dann noch Zinnchlorür vorhanden, wie man mit Stärke und 100stel Jodlösung erkennen kann. Das Gleiche findet statt, wenn man einige Tropfen Eisenchlorid als Indicator zusetzt und dann mit Ferridcyankalium durch Betupfen probirt. Die Zahlen schwanken beständig. Es sind dies bekanntlich die Fehler der früheren Streng'schen Methode.

Salpetrige Säure $NO_3 = 38$
Untersalpetersäure $NO_4 = 46$.

§. 93. 1 CC. Zehntelchromlösung = 0,0019 Grm. NO_3
= 0,0046 „ NO_4

Die salpetrige und Untersalpetersäure reduciren die Chromsäure. Wendet man eine gemessene Menge Zehntelchromlösung an, so kann man durch Rückmessen der nicht zersetzten Chromsäure das Aequivalent der salpetrigen und Untersalpetersäure in CC. zehntelchromsaurem Kali ausgedrückt finden. Wenn man rothe Salpetersäure stark verdünnt, so kann man Eisenoxydulsalze zusetzen, ohne dass diese oxydirt werden, während die Chromsäure auch in jeder Verdünnung davon zersetzt wird. Auf diese Eigenschaften gründet sich die Operation.

Die salpetrige Säure bildet Salze, die Untersalpetersäure nicht, sondern sie zerfällt mit Wasser und Alkalien in Salpetersäure und Stickoxydgas. In Salzen hat man also nur salpetrige Säure zu bestimmen, und in der rauchenden Salpetersäure nimmt man die Untersalpetersäure an.

Um den Gehalt an Untersalpetersäure in der gelben oder rothen Salpetersäure zu bestimmen, verfährt man folgendermaassen. Man lässt

aus einer Bürette 10 CC. Zehntelchromlösung in ein Glas mit gläsernem Stöpsel, und dann mit einer Pipette 10 CC. der rauchenden Salpetersäure auf den Boden des Glases unter die Chromlösung, so dass letztere die Salpetersäure bedeckt. Beim gelinden Umschütteln geht die Verdünnung zugleich mit der Oxydation der Untersalpetersäure vor sich und es entwickelt sich keine Spur von Stickoxydgas. Man schüttelt das Glas tüchtig um, um allen Dampf zu absorbiren, die Lösung muss nun von unzersetztem chromsaurem Kali gelb gefärbt sein. Man verdünnt die Flüssigkeit mit 100 bis 150 CC. kalten Wassers. Nun lässt man aus einer anderen Bürette Zehnteleisenlösung (39,2 Grm. Eisendoppelsalz zu 1 Liter) hinzu, bis die gelbe Farbe eben verschwindet. Es tritt daher eine lichtgrüne des Chromchlorids, in starker Verdünnung kaum sichtbare, Färbung ein. Hätte man den Punkt übersprungen, so würde die Flüssigkeit Eisenoxydul enthalten und mit rothem Blutlaugensalz eine blaue Färbung auf einem Porzellanteller geben. Man könnte alsdann mit der Zehntelchromlösung diesen Ueberschuss wegnehmen. Zieht man nun die CC. der Eisenlösung von jenen der Chromlösung ab, so giebt der Rest die zersetzte Chromlösung an, die dann nach der Rubrik berechnet wird.

10 CC. einer hellgelben Salpetersäure erhielten in drei Operationen jedesmal 10 CC. Chromlösung und ganz übereinstimmend, einmal nach vorherigem Kochen 8,6 CC. Eisenlösung. Es sind also 1,4 CC. Chromlösung zerstört worden. Diese betragen $1,4 \times 0,0046 = 0,0644$ Grm. Untersalpetersäure in 10 CC. Salpetersäure.

Vergleiche übrigens das oben S. 201 über salpetrige Säure Vorgebrachte.

Streng's und Kessler's Methoden.

Streng hatte früher*) eine oxydimetrische Methode angegeben, §. 94.
welche sich auf die Wechselwirkung von Chromsäure auf Zinnchlorür in saurer Lösung gründete. Dieselbe wurde von vielen, unter andern auch von mir mit lebhafter Anerkennung aufgenommen. Als ich dieselbe für die erste Auflage dieses Lehrbuches bearbeitete, fand ich, dass sie gewisse Unregelmässigkeiten darbot, welche von der Verdünnung und der Menge vorwaltender Säure abhingen, ebenso dass man nicht dieselben Zahlen erhielt, wenn man die Chromlösung zum Zinnchlorür fügte, als wenn man umgekehrt verfuhr. Ich fand mit Bestimmtheit, dass die Methode lange nicht diejenige Schärfe der Resultate darbot, die man von der Empfindlichkeit der Jodstärkereaction erwarten konnte, dass also der Grund in

*) Pogg. 92, 57.

einem Fehler der Methode selbst beruhen müsse. Diesen Fehler fand ich bei Entdeckung der Arsenigsäure-Jodmethode, und konnte dadurch den allgemeinen Grundsatz aufstellen, wonach solche Methoden beurtheilt werden müssen.

Wenn der zu oxydirende Körper in eine Säure übergeht, so muss die Einwirkung in alkalischer Flüssigkeit geschehen.

Wenn der zu oxydirende Körper in ein Oxyd übergeht, so muss die Einwirkung in saurer Flüssigkeit geschehen.

Unter diesen Bedingungen entstehen genaue und gleichbleibende Resultate.

Chromsäure gegen Eisenoxydul bildet Chromoxyd und Eisenoxyd, also zwei Oxyde, und die Einwirkung ist in saurer Lösung constant.

Chromsäure gegen Zinnchlorür bildet Chromoxyd und Zinnsäure, und die Einwirkung ist in saurer Lösung unsicher.

Jod gegen Zinnchlorür ist in saurer Lösung unsicher, in alkalischer bestimmt;

ebenso Jod gegen arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung unsicher, in alkalischer bestimmt. In den drei letztgenannten Fällen entstehen die Säuren von Zinn, Arsen und Antimon und ein neutrales Haloïdsalz.

Aus obigen Gründen wurde die Streng'sche Methode in der 2. Auflage dieses Werkes weggelassen, und nur Chromsäure gegen Eisenoxydul beibehalten.

Aus der allgemeinen Betrachtung ergiebt sich auch, warum die Kessler'schen Methoden*) keine genauen sind.

Derselbe stellte

1. Arsenige Säure gegen Chromsäure,
2. Antimonoxyd gegen Chromsäure,
3. Arsenige Säure gegen Uebermangansäure,
4. Antimonoxyd gegen Uebermangansäure.

Arsenige Säure und Antimonoxyd (gleichbedeutend mit antimoniger Säure) werden nur in alkalischer Lösung vollständig oxydirt; da aber Chromsäure und Uebermangansäure durch ihre Reduction in Oxyde übergehen, die in alkalischer Lösung nicht existiren können, so können durch die beiden letzteren die beiden ersteren nicht gemessen werden. Es wird nicht in Abrede gestellt, dass kleine Mengen arseniger Säure und Antimonoxyd durch einen Ueberschuss von Chromsäure oder Uebermangansäure in saurer Lösung in Arsen- und Antimonsäure umgesetzt werden können, aber es geschieht dies nicht bei jeder Verdünnung und es geschieht nicht vollständig, so dass in saurer Lösung kleine Mengen von arseniger Säure und Chromsäure nebeneinander bestehen können, ebenso von Antimonoxyd und höheren Oxyden des Mangans und der Uebermangansäure.

*) Pogg. 118, 17.

Arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung geben gegen Chromsäure kein deutliches Zeichen der Beendigung der Zersetzung, und man muss mit titrirter Eisenlösung zurückmessen; gegen Uebermangansäure sind beide je nach der Verdünnung ungleich wirksam.

Man betrachte selbst die Resultate von Kessler. Auf 10 CC. Arsenlösung gebrauchte er bei Verdünnung zu 100 CC. 18,4 CC. Chamäleon, bei Verdünnung zu 400 CC. 20,2 CC. desselben. Dann sagt er (Pogg. 118, 49), dass bei der dunkeln, beinahe schwarzbraunen Farbe der Flüssigkeit der Moment der eintretenden Röthung äusserst schwierig zu bemerken gewesen sei. Das wird man wohl nicht für eine gute Methode zu halten haben. Die eingetretene rothe Färbung verschwindet oft noch nach einigen Minuten, woraus hervorgeht, dass arsenige Säure und Antimonoxyd mit Uebermangansäure eine Zeitlang nebeneinander bestehen können. Ebenso trostlos sind Kessler's Zahlen für 0,05 Grm. Antimonoxyd, welche in 20 CC. Salzsäure gelöst 16,2 CC. Chamäleon, in 10 CC. Salzsäure 22,6 CC. Chamäleon, also 6,4 CC. mehr erforderten.

Es handelt sich nicht darum, ob man mit Einhaltung aller Verhältnisse eine Reihe brauchbarer Zahlen erhält, sondern die Erscheinung des Endes muss scharf, und die Zahlen bei sehr ungleichen Verhältnissen gleich sein. Wenn Kessler meint, dass meine Erklärung dieser Unsicherheit, wegen gleichzeitiger Bildung von einem Oxyde und einer Säure, allen denen, welche nur mit den Elementen der Chemie vertraut sind, unverständlich sei, so mag er darin Recht haben, wenn er das von sich selbst abnimmt, dagegen wird eine tiefere Einsicht es deutlich erscheinen lassen, dass die Bildung einer Säure von der Gegenwart eines Alkali, und eines Oxydes von der einer Säure begünstigt werde. Die Kessler'schen Methoden sind aber wegen Vorhandensein weit besserer nicht nur überflüssig, sondern sie sind geradezu schlecht, weil die Zersetzung, wie Lenssen *) nachgewiesen hat, abnormal ist. Mit der Verdünnung nimmt die Menge des Chamäleons zu, mit erhöhtem Zusatz von Säure nimmt seine Menge ab. Beides macht die Methode unbrauchbar. Gute Methoden sind Uebermangansäure und Chromsäure gegen Eisenoxydul, Jod gegen Zinnoxydul, arsenige Säure und Antimonoxyd in kohlensaurer Alkalilösung; dagegen schlecht sind arsenige Säure und Antimonoxyd in saurer Lösung gegen Chromsäure und Uebermangansäure. Solche Methoden haben, wie Lenssen sagt, nur so lange Berechtigung, als andere Methoden, auf directe Oxydation sich stützend, nicht existiren. Ist eine Einwirkung abnormal, so ist auch die Restmethode werthlos, weil dadurch Mengen als oxydirend zurückgemessen werden, die schon hätten reducirt sein sollen.

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 171.

Jod

gegen unterschwefligsaures Natron.

Wechselwirkung der Stoffe.

§. 95. Die Grundlage dieser elegantesten und schönsten aller maassanalytischen Methoden ist die oxydirende Wirkung des Jods, gemessen durch unterschwefligsaures Natron.

Es ist vor Allem nothwendig, dass man ein chemisch reines, trocknes Jod habe. Dasselbe wird durch Sublimation von käuflichem Jod mit etwas Jodkalium dargestellt, um das darin enthaltene Chlor zu binden. Zuerst entweicht alles Wasser und Jod setzt sich in schwarzen, trocknen, krystallinischen Blättern an die auf die Porzellanschale angeklebte Glasscheibe an. Je langsamer und stetiger die Sublimation geschieht, desto grösser, dichter und schöner werden die Krystalle.

Das unterschwefligsaure Natron kommt im Handel ziemlich rein vor. Wenn es chemisch rein ist, so bindet es das Jod genau im Atomverhältniss. Man kann sich jedoch hierauf nicht verlassen, sondern muss seine Stärke nach einem Versuche mit reinem Jod oder mit frisch bereiteter Zehnteljodlösung feststellen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des unterschwefligsauren Natrons sind schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Auf Schwefelsäure prüft man die Lösung mit Chlorbaryum, womit sie keine Spur von Trübung geben wird, wenn das Salz rein ist. Auf Chlor kann man nicht unmittelbar mit Silberlösung prüfen, weil Chlorsilber im unterschwefligsauren Natron löslich ist. Es muss daher erst die unterschweflige Säure zerstört werden. Dies geschieht durch Kochen mit Essigsäure, bis der Schwefel sich vereinigt und gesetzt hat und die schweflige Säure entwichen ist, Filtriren und Zufügen von salpetersaurem Silberoxyd. Im Ganzen sind diese Prüfungen überflüssig, weil man sich durch die Titrestellung auf Jod ganz von der Reinheit des Salzes unabhängig macht.

Das unterschwefligsaure Natron hat die Formel $S_2O_2 + NaO + 5HO = 124$. Wenn es mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zusammenkommt, so binden 2 At. unterschweflige Säure 1 At. Sauerstoff aus 1 At. zersetzten Wassers, und es entsteht Tetrathionsäure und Jodwasserstoff:

$$2S_2O_2 + J + HO = S_4O_5 + JH.$$

In der Flüssigkeit kann man durch Barytsalze keine Spur Schwefelsäure entdecken. Es ist Regel, dass das unterschwefligsaure Natron in saure Flüssigkeiten komme, in denen bereits das zu messende Jod vollständig ausgeschieden ist. Ist dies der Fall, so geht das unterschwefligsaure Natron regelmässig in Tetrathionsäure über, ohne von der Säure zersetzt zu werden. Sonst aber wird dies Salz von freien Säuren zersetzt und es entstehen 2 At. Schwefel und 2 At. schweflige Säure:

$$2S_2O_2 = S_2 + 2SO_2.$$

Die 2 At. schweflige Säure nehmen, um in Schwefelsäure überzugehen, 2 At. Sauerstoff resp. Jod auf, sind also doppelt so stark in Bezug auf die Jodlösung, als die unterschweflige Säure, woraus sie entstanden sind, welche nur 1 At. Sauerstoff zu Tetrathionsäure aufnehmen:

$$2S_2O_2 + O = S_4O_5$$

und

$$2SO_2 + 2O = 2SO_3.$$

Es muss also die Bildung von schwefliger Säure vermieden werden, die sich übrigens jedes Mal durch gleichzeitige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel verräth. Gegenwart von einfach und doppelt kohlensaurem Alkali bringt eigenthümliche Störungen in dem Gleichbleiben der Resultate hervor, weshalb dieselbe grundsätzlich zu vermeiden ist.

Chlor und Brom wirken ganz verschieden von Jod, indem sie Schwefelsäure bilden. Nach der Wechselwirkung von unterschwefligsaurem Natron mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure, durch Barytsalze nachzuweisen. Es darf deshalb direct kein Chlor damit zusammenkommen, sondern dasselbe muss durch Zusatz von Jodkalium in eine äquivalente Menge Jod umgesetzt sein.

Die Maassflüssigkeiten und Titerstellung.

12,7 Grm. Jod und 24,8 Grm. unterschwefligsaures Natron zu 1 Liter.

§. 96. Die Grundlage der Messung ist die Wirkung des Jods. Dieser Körper eignet sich besonders zum Urmaass, weil er sich leichter wie die meisten anderen chemisch rein darstellen lässt und ein sehr hohes Atomgewicht hat. Es muss deshalb die Bereitung der Zehnteljodlösung mit der grössten Sorgfalt vorgenommen werden.

Um Zehnteljodlösung darzustellen, wäge man $^1/_{10}$ At. Jod = 12,7 Grm. auf einem Uhrglase genau ab, was bei grossen Krystallen auf dem offenen Glase geschehen kann. Man werfe diese Menge rasch in eine Literflasche, spüle alle Krystallrestchen mit der Spritzflasche nach und gebe ungefähr 18 Grm. reines Jodkalium und 200 CC. Wasser hinzu. In der gut verschlossenen Flasche bewirke man die Lösung durch öfteres Umschwenken ohne alle Erwärmung. Nun setze man etwa bis zu 500 CC. Wasser zu und schüttele kräftig, um allen Joddampf in die Flüssigkeit aufzunehmen; zuletzt fülle man bis nahe an die 1000 CC. Marke an und vermische durch Umschütteln. Die ganze Operation mache man an einem kühlen Orte mit kaltem Wasser und lasse nachher die Flüssigkeit zur Normaltemperatur von 14° R. warm werden, ergänze alsdann den letzten Rest Wasser bis genau an die Marke und schüttle um. Alle Lösungen, worin freies Jod enthalten ist, sollen nicht mit Korken, sondern mit gut schliessenden Glasstopfen geschlossen sein. Es ist zweckmässig, diese Lösung in kleinen 300 bis 400 CC. fassenden Flaschen, die beinahe gefüllt sind, aufzubewahren. In dieser Bewahrung hält sie sich ohne Verderbniss unbestimmt lange, und während des Gebrauchs kann sie nicht durch Dampfbildung schwächer werden.

Das anzuwendende Jodkalium muss von Jodsäure frei sein. Man findet dies, wenn man eine mit Stärke versetzte Lösung mit etwas Salzsäure vermischt. Im Falle Jodsäure vorhanden ist, wird Jod ausgeschieden und die Flüssigkeit wird blau. Wenn die Flüssigkeit ungefärbt bleibt, so ist es anwendbar.

Die gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird auf diese Jodlösung in der folgenden Art gestellt. Da 2 At. unterschweflige Säure nur 1 At. Sauerstoff oder Jod aufnehmen, so müssen auch 2 At. des unterschwefligsauren Natrons zur Anwendung kommen. Im Falle das Salz rein wäre, würden 24,8 Grm. davon gerade hinreichen, eine der Jodlösung äquivalente Lösung zu geben. Hat man eine grössere Menge dieses Salzes, so kann man mit der ersten Titerstellung zugleich seine Werthbestimmung in der Art vereinigen, dass man in Zukunft mit einer einfachen Wägung sich eine richtige Zehntellösung

darstellen kann. Unter Voraussetzung, dass das unterschwefligsaure Natron rein sei, wäge man genau 24,8 Grm. ab, bringe sie in eine Literflasche, löse, fülle an die Marke und schüttele um. Diese Flüssigkeit muss nun geprüft werden.

Man bringe 10 CC. derselben in ein Becherglas, setze etwas Stärke zu und dann aus einer in 10tel CC. getheilten Fussbürette die Zehnteljodlösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe. Der günstigste Fall wäre, dass man genau 10 CC. gebraucht habe. Man wiederhole denselben Versuch mit 20 CC. der ersten Flüssigkeit. Werden auch hier genau 20 CC. Jodlösung verbraucht, so ist das Natronsalz rein, und die Maassflüssigkeit zehntelnormal. Jede Verunreinigung des Natronsalzes bewirkt, dass man weniger Jodlösung als das gleiche Volum verbraucht. Gesetzt, man habe statt 10 CC. nur 9,7 CC. Jodlösung verbraucht, also statt 100 CC. 97 CC., so ist klar, dass das unterschwefligsaure Natron nur 97 Proc. reines Salz und 3 Proc. fremde Stoffe enthält. Statt der angewendeten 24,8 Grm. hätte man nach dem Ansatze

$$24{,}8 : 97 = x : 100;\ x = 25{,}55$$

25,55 Grm. Salz anwenden müssen, und diese Zahl gilt nun in Zukunft für dieselbe Menge des vorhandenen und angewendeten unterschwefligsauren Natrons. Zu dem ganzen Titer hätten also 0,75 Grm. des Salzes zugesetzt werden müssen. Nun sind aus obiger Literflasche bereits 30 CC. Flüssigkeit verbraucht, also nur noch 970 CC. übrig, und da würde nach dem Ansatze

$$1000 : 0{,}75 = 970 : x;\ x = 0{,}728$$

noch 0,728 Grm. unterschwefligsaures Natron abzuwägen und in den 970 CC. zu lösen sein. Nachdem dies geschehen, wiederholt man die Prüfung, und sie wird bei richtiger Arbeit und guten Apparaten auf den Tropfen zutreffen. Diese Flüssigkeit ist jetzt zehntelnormal.

Man bewahre diese Lösung in dem Licht unzugänglichen Gefässen, etwa in einer Papphülse.

Da die Jodreaction ungemein empfindlich ist und man bei sehr kleinen Mengen damit zu bestimmender Körper, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Mangan in Mineralien, zu wenige CC. der Lösung verbrauchen würde, um eine grosse Genauigkeit zu erreichen, so bereitet man sich zu diesen Zwecken $^1/_{100}$ Normallösung, indem man 100 CC. von jeder der beiden Zehentlösungen in eine Literflasche bringt und mit Wasser bis an die Marke anfüllt.

1 Tropfen dieser Lösung, der von der Jodlösung $^1/_{200}$ Milligramm freies Jod enthält, giebt mit Stärkelösung schon eine deutliche Reaction.

Urprüfung beider Flüssigkeiten.

Wenn die Flüssigkeiten längere Zeit gestanden haben, oder die Flaschen oft geöffnet worden sind, so hat man Ursache, die Richtigkeit der beiden Flüssigkeiten zu bezweifeln. Die Jodlösung wird schwächer durch Verdunsten von Jod beim Gebrauch der Flüssigkeit. Es ist zweckmässig, vor dem Oeffnen der Flasche sie einmal umzuschütteln, um das verdunstete und in Tropfen an den Wänden sitzende Wasser zu sammeln und auch den Joddampf wieder in die Flüssigkeit aufzunehmen. Mit dieser Vorsicht hält sich die Flüssigkeit sehr lange richtig. Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons wird durch Oxydation schwächer und setzt einen Niederschlag von weissem Schwefel ab.

Die Urprüfung betrifft beide Flüssigkeiten, obgleich sie nicht immer beide gebraucht werden.

Die Jodlösung kann man in zweierlei Weise prüfen: entweder man geht auf eine gewogene Menge reines Jod zurück, oder man stellt sie gegen eine frisch gewogene Menge von reinem unterschwefligsaurem Natron.

Im ersten Falle wäge man eine beliebige Menge reines Jod zwischen Uhrgläsern oder in einem Platintiegel, bringe sie in eine Stöpselflasche, setze Jodkalium und Wasser zu und lasse bis zur Lösung stehen. Dann füge man Stärkelösung hinzu, und titrire auf farblos mit einer beliebigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Die verbrauchten CC. notirt man. Nun pipettirt man 10 oder 20 CC. von der zu prüfenden Jodlösung in ein Becherglas und titrirt sie mit derselben Lösung von unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Die 10 CC. Jodlösung sollen im System 0,127 Grm. Jod enthalten, und diese müssten, wenn sie richtig wären, eine Menge des unterschwefligsauren Natrons verbrauchen, die man aus dem eben gemachten Versuche mit reinem Jod durch eine Proportion berechnen kann. Wenn diese beiden Zahlen nicht gleich sind, so ist die Jodlösung nicht richtig, und muss mit einem constanten Factor multiplicirt werden, welchen man dadurch erhält, dass man diejenige Menge CC., welche die Jodlösung verbrauchen soll, durch jene Menge dividirt, welche sie wirklich verbraucht hat.

Dies Verfahren ist im Ganzen etwas umständlich und man kommt kürzer zum Ziele, wenn man reines unterschwefligsaures Natron hat, was doch leicht zu haben ist.

Man wäge einen Krystall des reinen Salzes ab, löse ihn in Wasser, setze Stärke hinzu und titrire auf lichtblau. Die Berechnung für einen bestimmten Fall geschieht in folgender Weise.

Der Krystall wog 0,634 Grm. und erforderte 127,2 CC. einer unbekannten Jodlösung. Da 24,8 Grm. unterschwefligsaures Natron auf 1000 CC. kommen, so entsprechen die 0,634 Grm. nach dem Ansatz:

$$24{,}8 : 1000 = 0{,}634 : \frac{634}{24{,}8} = 25{,}54 \text{ CC.}$$

Es sind aber 127,2 CC. verbraucht worden, und der corrigirende Factor ergiebt sich aus dem Ansatz:

$$127{,}2\ x = 25{,}54;\ \text{also}\ x = \frac{25{,}54}{127{,}2} = 0{,}2007.$$

Diese Jodlösung gab mit 0,182 Grm. unterschwefligsaurem Natron = 37 CC. Jodlösung den Factor 0,199 und mit 0,332 Grm. = 88,5 CC. Jodlösung den Factor 0,197. Das Mittel aus den drei Versuchen ist 0,199, und mit dieser Zahl hat man die verbrauchten CC. Jodlösung zu multipliciren, um sie in $^1/_{10}$-normale zu verwandeln und danach zu berechnen.

Durch einen solchen Versuch kann man den Werth jeder beliebigen Jodlösung ohne Weiteres ins System rücken, ohne mit den Atomgewichten mehr zu schaffen zu haben, als in der Berechnung liegt.

Die unterschwefligsaure Natronlösung ist noch mehr dem Verderben unterworfen, wenn sie dem Lichte ausgesetzt ist und längere Zeit steht. Sehr häufig gebraucht man diese allein, wenn nämlich durch oxydirende Körper Jod ausgeschieden wird, welches gemessen werden soll.

Man geht entweder auf frisch gewogenes reines Jod zurück, oder man bedient sich einer $^1/_{30}$ normalen Lösung von doppelt chromsaurem Kali.

Die erste Methode führt sich so aus, wie oben die Jodlösung gegen unterschwefligsaures Natron verwendet wurde. Eine gewogene Menge Jod verbraucht eine bestimmte, zu findende Menge der Natronsalzlösung, hätte aber im System (nach dem Ansatz: 1000 : 12,7 = Jod : x) eine andere Menge verbrauchen sollen. Der Factor ist nun wieder die Sollmenge dividirt durch die Anzahl CC., welche wirklich verbraucht wurden.

Viel einfacher wird diese Urprüfung, wenn man eine $^1/_{30}$-normale doppelt chromsaure Kalilösung hat, welche sehr titerbeständig ist, besonders wenn man vor dem Oeffnen der Flasche durch Umschütteln die an den Wänden durch Verdunstung abgesetzten Wassertropfen wieder aufgenommen hat. Man pipettirt eine beliebige Menge CC. dieser Lösung, von 4,919 Grm. doppelt chromsaurem Kali im Liter, in eine Stöpselflasche, setzt Jodkaliumlösung und Salzsäure zu und lässt einige Minuten stehen. Nach dem Oeffnen der Flasche setzt man Stärkelösung zu und titrirt auf farblos mit der zu prüfenden Flüssigkeit von unterschwefligsaurem Natron. Die CC. der Chromlösung dividirt durch die CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons geben den constanten Correctionsfactor. Geht diese Division nicht schön auf, so kann man auch die erhaltenen Zahlen zu einer Proportion nehmen, um die richtige Menge im System zu finden. Ein Factor mit drei Stellen hat aber die Bequemlichkeit, dass jede Berechnung nur eine Multiplication ist, die man mit den Crelle'schen Tafeln ohne Weiteres ausführen kann. Hat man die Lösung des Natronsalzes berichtigt, so kann man mit dieser Lösung auch eine vorhandene zweifelhafte Jodlösung stellen. Man steche 10 CC. der Jodlösung heraus und titrire mit dem Natronsalz auf farblos. Die CC. des Natronsalzes mit dem Factor multiplicirt, sind das Soll, und diese

dividirt durch die 10 CC. der Jodlösung geben den Factor für die Jodlösung.

Will man in einer Operation die Factoren für beide Flüssigkeiten stellen, so verfahre man so:

Man pipettire gleiche Mengen Jodlösung und $^1/_{30}$ doppelt chromsaures Kali in zwei nebeneinander stehende Gläser und titrire sie beide mit dem unterschwefligsauren Natron nach der oben beschriebenen Vorbereitung auf farblos.

Hier gilt die Chromlösung als Urmaass.

Es wurden verbraucht für

1) 20 CC. $^1/_{30}$ Chromlösung 20,5 CC. unterschwefligsaures Natron.
2) 20 CC. Jodlösung . . . 11,8 CC. „ „

So ist der Factor für das unterschwefligsaure Natron

$$= \frac{20}{20,5} = 0,976 \text{ (aus } 20,5\ x = 20)$$

und für die Jodlösung

$$\frac{20,5}{11,8} = 1,74 \text{ (aus } 11,8\ y = 20,5)$$

Es hätten auf die 20 CC. Jodlösung soviel CC. unterschwefligsaures Natron verbraucht werden müssen, als auf die 20 CC. Chromlösung verbraucht wurden, nämlich 20,5 CC.; es sind aber nur 11,8 CC. verbraucht worden, folglich $11,8\ x = 20,5$.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist so gross, dass man in manchen Fällen mit Vortheil $^1/_{100}$ normale Flüssigkeiten verwenden kann, wo auf das Liter 1,27 Grm. Jod und 2,48 Grm. unterschwefligsaures Natron kommen.

Bei Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwässern, im Meerwasser ist die $^1/_{100}$ Jodlösung anwendbar, und bei Bestimmung des Eisens im Blute, in Mineralwässern, bei kleinen Mengen von Manganoxyd und ähnlichen Fällen ist die entsprechende unterschwefligsaure Natronlösung von Nutzen.

Die Stärkelösung.

§. 97. Die Stärke wird mit etwas kaltem Wasser vertheilt und dann mit etwa ihrem hundertfachen Gewichte kochenden Wassers übergossen und umgerührt. Man lässt sie in hohen Cylindern absetzen und kann sie dann, wenn sie einigermassen klar ist, ohne Weiteres, sonst aber nach einer vorherigen Filtration gebrauchen. Diese Lösung ist sehr dem Entmischen unterworfen. Eine verdorbene Stärkelösung giebt mit Jod keine

blaue, sondern eine braune Farbe. Die filtrirte und ganz klare Stärkelösung zeigt die blaue Farbe viel schöner, rascher und sicherer, als eine trübe Lösung, worin Stückchen schwimmen, welche erst nach einiger Zeit der Wirkung entfärbt werden.

Bei den vielfachen Anwendungen der Jodlösung und des unterschwefligsauren Natrons in der Maassanalyse ist es eine grosse Belästigung, dass man jedes Mal sich zuerst eine Stärkelösung durch Kochen bereiten muss, und dass dieselbe frisch bereitet nicht klar sein kann, sondern erst durch Filtriren oder Absetzenlassen klar werden muss. Um ein lange Zeit haltbares Stärkepräparat darzustellen, kocht man Stärke in der gewöhnlichen Art zu einem sehr dünnen Kleister, der sich in hohen Glasgefässen durch Absetzen sehr bald klärt. Das Klare giesst man ab, den Rest bringt man auf ein Filtrum und filtrirt durch. In diese frisch bereitete klare Stärkelösung wirft man Kochsalz und schüttelt um, so lange sich noch davon löst. Die durch Absetzen vollkommen geklärte Flüssigkeit füllt man in 3 bis 4 Unzen-Gläser und bewahrt sie im Keller, eines zum Gebrauch im Laboratorium. Für ein Jahr Haltbarkeit habe ich Erfahrung.

Wenn man Stärke mit wenigen Tropfen Wasser vertheilt und nun eine concentrirte Chlorzinklösung in einer Schale mittelst eines Pistills damit verreibt, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein vollständiger Kleister bis zum Fadenziehen. Durch allmäliges Beimischen von Wasser erhält man eine trübe, aber ganz gleichmässige starke Stärkelösung, die mit Jodlösung die Stärkereaction wie gekochter und filtrirter Kleister zeigt. Dieser Chlorzinkkleister wird durch Filtriren nicht klar, allein er lässt sich in den meisten Fällen als Reagens benutzen. Es sind nur die Fälle ausgeschlossen, dass man Schwefelalkalien mit Jodlösung, oder selbst Zink mit Ferridcyankalium bestimmen wollte. Sonst ist er überall als Stärkepräparat anzuwenden, namentlich bei allen chlorometrischen Arbeiten. Fällt man das Zink daraus durch kohlensaures Natron, so erhält man durch Filtriren eine vollkommen klare Stärkelösung von sehr starker Reaction mit Jodlösung. Man hat also hier den Vortheil, eine Stärkelösung ohne Kochen bereiten zu können. Bekanntlich übt Chlorzink eine Wirkung auf Holzfaser aus, wie die etwas verdünnte Schwefelsäure bei Bereitung des Pergamentpapiers. Von einer concentrirten Chlorzinklösung wird ein Filtrum in eine schmierige Masse verwandelt, und man kann nicht filtriren. Dieser Versuch scheint zu beweisen, dass das Chlorzink die Hüllen der Stärkekörnchen löst, wodurch dann der Inhalt in Wasser löslich wird. Man erhält wenigstens eine Stärkelösung von grosser Concentration, welche niemals erwärmt worden ist. Die Chlorzinkstärke ist ebenfalls sehr haltbar. Die Kochsalzstärkelösung, deren Anwendung in keinem Falle ausgeschlossen ist, dürfte ihren Platz auf dem Reagentientische eines jeden Laboratoriums einnehmen können.

Später hat Flückiger das Chlorcalcium zu demselben Zwecke

empfohlen. Befeuchtet man Stärkekörner von beliebiger Abstammung mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes von etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ Salzgehalt, so sieht man unter dem Mikroskope dieselben Erscheinungen, wie bei der Einwirkung nicht zu concentrirter Säuren, nur verläuft Alles viel langsamer. Die Stärkekörner verlieren allmälig ihre Form und nach einigen Tagen sieht man nur noch unförmliche Massen ohne bestimmte Conturen.

Schüttelt man in einer Flasche Stärke mit etwa dem 10- bis 20fachen Gemisch Chlorcalciumlösung, so bemerkt man bald, dass sie die Körner durchdringt und sich ganz anders verhält als Wasser. Nach einiger Zeit wird die Mischung schleimig und fadenziehend. Verdünnt man mit viel Wasser, etwa dem 100- bis 180fachen, so erhält man beim Schütteln eine gleiche Gallerte, die sich nach noch grösserer Verdünnung ziemlich gut absetzt und klar filtriren lässt. Wenn man diese Lösung mit Kochsalz sättigt, so hält sie sich sehr lange zum Gebrauch und das darin enthaltene Chlorcalcium ist noch weniger hinderlich, als das Zinkchlorid. Wenn sich mit dem kohlensauren Natron ein schwacher Niederschlag von kohlensaurem Kalk bildet, so hindert derselbe doch durchaus nicht die Reaction.

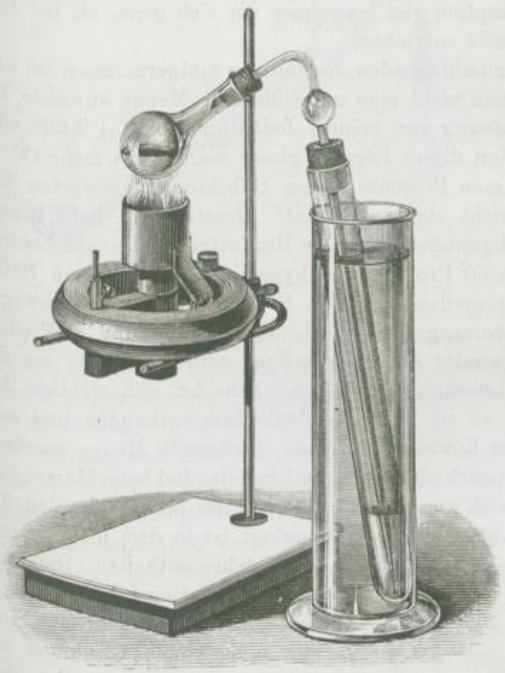
Vorbereitende Arbeiten.

§. 98. Eine grosse Anzahl sauerstoffhaltiger Körper entwickeln mit starker Salzsäure gekocht Chlorgas, und zwar entsprechend entweder der ganzen Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs (Chlorsäure), oder nur einem Theile desselben (Chromsäure, Hyperoxyde), je nach ihrer Natur. Wenn man das ausgetriebene Chlor in einer vorgelegten Auflösung von reinem Jodkalium auffängt, so scheidet sich eine dem Chlor entsprechende Menge Jod aus, und wenn dieses mit unterschwefligsaurem Natron gemessen wird, so erhält man eine Bestimmung des Sauerstoffs, und somit des Körpers, von dem es herrührte. Diese Methode ist in sehr ausgedehntem Maasse von Bunsen zu seinen Bestimmungen angewendet worden.

Es kommt darauf an, dass sich der Apparat leicht handhaben lasse, dass er möglichst wenige und sicher schliessende Verbindungen habe. Röhren von vulcanisirtem Kautschuk fanden sich weniger gut, als reine, dichte, mit Paraffin getränkte Korke. Beim Eröffnen des Apparates mit Kautschukröhren habe ich oft den Geruch von Chlorschwefel wahrgenommen. Als einfachen und sehr sicher wirkenden Apparat kann man den in Fig 83 anwenden. Ein kleines Kölbchen von 55 bis 60 CC. Inhalt bis an den Hals ist mit einem reinen Korke mit der Leitungsröhre verbunden. Dieselbe hat eine aufgeblasene Kugel und ist in eine dünne

Spitze ausgezogen, beides, um ein etwaiges Zurücksteigen unschädlich zu machen. Die Leitungsröhre geht durch einen losen Kork in die verdichtende Glasröhre von 320 bis 340^{mm} Länge und 25 bis 30^{mm} Weite, und steht selbst in einem starken Glascylinder von 320 bis 330^{mm} Höhe und 60 bis 70^{mm} Weite, oder wie man ihn gerade hat. Der ganze Apparat steht ohne alles Stativ durch das in dem äussern Cylinder befindliche Kühlwasser fest. Man füllt eine genügende Menge Jodkaliumlösung in den innern Cylinder, dann die Substanz in das Kölbchen, übergiesst sie mit einer reichlichen Menge starker Salzsäure, verbindet die Röhre durch starken Druck mit dem Kölbchen und stellt die Flamme darunter. Die Entwicklung des Chlorgases beginnt bald, und wenn sie lebhaft geht, mässigt man die Flamme, dass die Entwicklung nicht zu stark gehe, aber auch nicht nachlasse, und die Flüssigkeit zurücksteige. Sobald Chlor übergeht, scheidet sich Jod in der Verdichtungsröhre aus, und wenn dasselbe nicht ganz gelöst bleibt, so fügt man noch etwas Jodkalium zu, was durch Lüften des Stopfens auf der Verdichtungsröhre oder einen besondern Eingusstrichter geschehen kann. Dieser Stopfen auf dem Verdichtungscylinder darf an sich nicht fest schliessen, sondern muss die durch das Kochen ausgetriebene Luft des Kolbens durchlassen. Wenn man an dem knatternden Geräusch der Blasen hört, dass keine Luft mehr übergeht, und auch die Farbe der kochenden Flüssigkeit ein Ende der Zersetzung anzeigt, zieht man den Destillationsapparat, an dem freien Korke angefasst, aus der Röhre, spritzt die Röhre äusserlich ab und stellt ihn zur Seite. Man leert den Inhalt der Glasröhre in eine weithalsige Flasche aus, spült nach und beginnt eine zweite Destillation derselben Flüssigkeit, nachdem man noch eine kleine Menge Jodkalium vorgelegt hat. Es werden so die letzten Spuren Chlor ausgetrieben und sichtbar,

Fig. 83.



Chlordestillation.

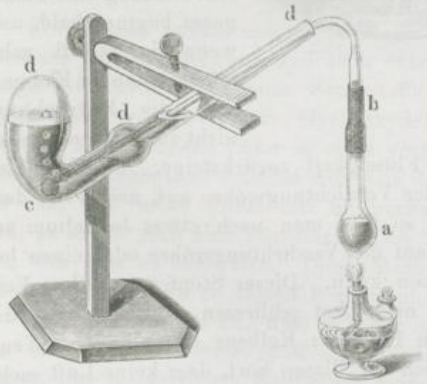
indem sie die Jodkaliumlösung gelb färben. Nach Vereinigung beider Destillate bestimmt man das Jod in der bekannten Art.

Das Chlorgas kann weder vortheilhaft mit kohlensaurem Natron, noch mit Borax, noch mit arsenigsaurem Natron aufgefangen werden, weil bei diesen die Absorption viel langsamer vor sich geht, als bei Jodkalium, und leicht Verluste entstehen.

Um wegen des vorzuschlagenden Jodkaliums einigermaassen im Klaren zu sein und dass man nicht eine ungebührliche Menge anwende, bediene man sich einer Lösung von reinem Jodkalium von $^2/_{10}$ Atom oder 33,2 Grm. im Liter. Von dieser Lösung giesse man etwas mehr CC. in die Vorlageflasche, als man Procente reiner Substanz zu erwarten hat, wenn man im Atomgewicht abgewogen hat. Gesetzt man habe Braunstein mit 0,436 Grm. abgewogen und der Braunstein hätte anscheinend einen Gehalt von 50 bis 60 Proc. Manganhyperoxyd, so gebe man 70 CC. der Lösung in die Vorlageflasche. Die Flüssigkeit enthält deswegen 2 At. Jodkalium, weil vorausgesetzt wird, dass 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt werde und das zweite Atom Jodkalium nothwendig ist, um das ausgeschiedene Jod in Lösung zu erhalten. Scheidet sich sichtbar Jod in der Flüssigkeit aus, so ist zu wenig Jodkalium vorhanden und man kann dann von derselben Lösung noch eine genügende Menge zusetzen, um das Jod zu lösen, oder auch ohne dies, weil sich das Jod beim Messen löst.

Bunsen bediente sich zur Chlordestillation des nebenstehenden Apparates (Fig. 84). Die absorbirende Flüssigkeit ist in dem umgekehrten Retörtchen enthalten. Das Ende der Destillationsröhre ist durch ein Glasventil geschlossen. Dies ist eine kleine Glaskugel mit Stiel, welche so leicht ist, dass sie schwimmt, und also immer nach oben strebt. Mit dem Stiele steckt sie in der Röhre. Es soll dadurch das Zurücksteigen der Flüssigkeit vermieden werden, was wohl nicht immer genügend stattfindet. Auch ist es schwierig, das Ventil bei voller Beweglichkeit in den Hals der Retorte zu bringen, ohne dass es herausfällt.

Fig. 84.

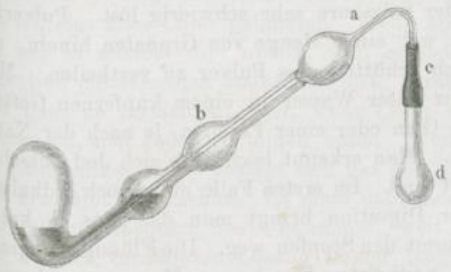


Bunsen's Chlordestillationsapparat.

Fresenius bediente sich zu demselben Zwecke des Apparates Fig. 85. In dem Hals der Retorte sind einige Kugeln aufgetrieben, um die aus dem Bauche vertriebene Flüssigkeit aufzunehmen. Ebenso ist die Leitungsröhre mit einer Kugel versehen, um beim Zurücksteigen noch Zeit genug zu haben, die Röhre herauszuziehen. Das so gefürchtete Zu-

rücksteigen findet übrigens gar nicht statt, wenn die Flamme geschützt ist und nicht durch Luftzug von dem Kölbchen abgeweht werden kann.

Fig. 85.



Fresenius' Chlordestillationsapparat.

In dem zuerst beschriebenen Apparate (Fig. 83) wird es durch rasches Herausziehen umgangen, oder man kann auch eine kleine Weingeistflamme zur Hand haben, welche man während des Ausziehens unterhält. Die kugelige Form des Kolbens ist weit geeigneter zu dieser Operation, als die sonst angewendeten Röhren, welche wegen ihres überall gleichen Durchmessers den aufsteigenden Blasen keinen Raum zum Platzen geben, und ein hohes Aufsteigen der entwickelnden Flüssigkeit sowie Anhängen des Pulvers an die Wände des Apparates bewirken.

Wenngleich die Chlordestillation mit Leichtigkeit nach der gegebenen Anleitung ausgeführt werden kann, so lässt sie sich doch in einer sehr grossen Menge von Fällen ganz umgehen und durch eine Digestion in einem hermetisch verschlossenen Glase ersetzen. So werden die chlorsauren, jod- und bromsauren, chromsauren Salze, alle Hyperoxyde, Eisenchlorid und eine Menge anderer Stoffe durch blosse Digestion mit Salzsäure und Jodkalium vollständig zersetzt, und nach dem Oeffnen des Gefässes hat man nur das ausgeschiedene Jod zu bestimmen. Man bedarf dazu Gläser von 30 bis 200 CC. Inhalt, ziemlich starken Wänden und einem sehr gut eingeschliffenen Glasstopfen. Dabei wird man wohl das letzte Einschleifen mit feinem Schmirgel gern selbst übernehmen und beim Drehen des Stopfens denselben immer etwas herausziehen, um das Schmirgelpulver zu vertheilen, damit es keine Ringe einschneide.

Fig. 86.

Digerirflasche zur Jodentwicklung.

Das Glas wird während der Digestion in ein Gestell (Fig. 86) eingespannt, in welchem man den Stopfen fest auf das Glas schraubt. In einem hölzernen Brettchen stecken fest zwei Drähte, welche auf ihrer ganzen Länge mit einem Schraubengewinde versehen sind, um kleine und grosse Gläser darin einzuspannen. Zwei leicht laufende Schraubenmuttern pressen den Stopfen fest auf das Glas auf. Ehe man es zu Analysen gebraucht, probire man es auf seinen dichten Schluss, indem man es einspannt und ganz unter warmes Wasser versenkt. Herausdringende Luftblasen be-

merkt man leicht und muss dann durch besseres Einschleifen nachhelfen. In dieses Glas werden die zu untersuchenden Körper mit starker Salzsäure und einer genügenden Menge Jodkalium gebracht. Letzteres muss gelöst sein, da es sich in der Salzsäure sehr schwierig löst. Pulverige Körper bringe man zugleich mit einer Menge von Granaten hinein, um während der Digestion durch Schütteln das Pulver zu vertheilen. Man senkt das Digestionsglas ganz unter Wasser in einem kupfernen Gefässe und erwärmt dies auf einem Ofen oder einer Flamme, je nach der Natur des Körpers bis zum Kochen. Man erkennt leicht, ob sich Jod ausscheidet und ob die Körper gelöst sind. Im ersten Falle muss noch Jodkalium zugefügt werden. Nach der Digestion bringt man das Glas in kaltes Wasser, schüttelt um und nimmt den Stopfen weg. Die Flüssigkeit giesse man mit Nachspülen in eine weithalsige Flasche zur Messung, und wenn noch Jod ungelöst erscheint, so giesse man erst ab und dann neue Jodkaliumlösung hinzu, bis Alles gelöst ist. Die einzigen Fälle, wo die Digestion nicht an die Stelle der Destillation treten könnte, wären solche, wo neben der zu bestimmenden Substanz noch Eisen- oder Kupfersalze vorhanden sind, weil diese Körper aus Jodwasserstoffsäure Jod, aber nicht aus Chlorwasserstoff Chlor entwickeln. Andere Stoffe dieser Art scheint es nicht zu geben.

Die Operation der Jodbestimmung.

§. 99. Da die Jodlösung nicht die Berührung von geschwefeltem (vulcanisirtem) Kautschuk verträgt, weil sich Jodschwefel bildet und die Röhren hart werden, so muss man sie in eine Chamäleonbürette einfüllen, die entweder zum Neigen mit Blaserohr (Fig. 28, S. 21), oder zum Stehen mit Blasekugel (Fig. 30, S. 24) eingerichtet ist. Von der Jodlösung gebraucht man in der Regel kleine Mengen, um den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons zurückzumessen. Man bringt sie in eine Chamäleonbürette, welche in 10tel CC. getheilt ist, von 30 bis 40 CC. Inhalt. Das unterschwefligsaure Natron fülle man in eine Quetschhahnbürette von grossem Inhalt. Mit diesen beiden Flüssigkeiten werden eine grosse Menge von sehr scharfen Bestimmungen gemacht.

Körper, welche Sauerstoff aufnehmen und die Jodstärke zu entfärben im Stande sind, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, unterschweflige Säure, arsenigsaure Alkalien, alkalische Zinnlösungen, werden mit Stärkelösung versetzt und dann die titrirte Jodlösung zugesetzt, bis unter öfterem Schütteln der letzte Tropfen eine blaue Farbe hervorbringt. Diese zeigt an, dass der Körper kein Jod mehr aufnehmen kann, dass also freies Jod vorhanden ist, welches die Stärke blau färbt.

Die freies Chlor, aber keine unterchlorigsaure Alkalien enthaltenden Körper werden mit überschüssigem reinen Jodkalium versetzt, bis eine braune Lösung entstanden ist. Da Jod nur in unzersetztem Jodkalium löslich ist, so zeigt die braune Farbe, dass wenigstens ein Theil Jod gelöst ist, also alles Chlor gebunden. Wenn auch ein Theil Jod ausgeschieden ist, so schadet dies nichts, weil es sich nachher in dem durch die Operation entstehenden Jodkalium löst; gerathener ist es immer, diesen Fall ganz zu vermeiden, weil, wenn Chlor einen Augenblick im Ueberschusse ist, sich Jodsäure bilden kann. Wenn dagegen kein Jodkalium im Ueberschuss ist, so schlägt sich das Jod ganz heraus und die Flüssigkeit erscheint fast farblos. Es muss dann noch Jodkalium zugesetzt werden, allein unbequem bleibt es immer, weil das Jod sich in der durch den Versuch verdünnten Lösung immer langsamer löst. Man sorge also dafür, das Jod ganz durch Jodkalium in Lösung zu bringen.

Es ist oben schon angeführt worden, dass wegen der verschiedenen Wirkung auf Chlor und Jod nur das letzte zur Messung kommen könne. Ein anderer Grund liegt auch darin, dass Chlor die Stärke zerstört und dann selbst als gebunden erscheint, nachdem es in Salzsäure übergegangen ist. Endlich ist auch Chlor sehr flüchtig, Jod dagegen viel minder.

Alle freien Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche mit Salzsäure Chlor geben, werden in der Regel mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen. Es wird dadurch eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, und diese in bekannter Art gemessen. In vielen Fällen verfährt man auch so, dass man mit Salzsäure und Jodkalium digerirt und die abgekühlte Flüssigkeit unter die Bürette bringt. Die Ausführung dieser Arbeit wird unter den einzelnen Körpern beschrieben werden.

Alles bei dieser Analyse anzuwendende Jodkalium muss von jodsaurem Kali frei sein. Da meistens das Jodkalium aus Jod und Aetzkali und durch nachheriges Glühen mit Kohle dargestellt wird, so können sich Spuren von Jodsäure wegen zu geringer Hitze oder nicht inniger Mischung mit der Kohle leicht der Zersetzung entziehen. Man erkennt die Jodsäure, wenn man das Jodkalium mit reiner Salzsäure versetzt und etwas erwärmt. Es scheidet sich dann Jod aus, die Flüssigkeit wird gelb und mit Stärkelösung versetzt blau. Die Entfernung der Jodsäure wäre nun eine sehr umständliche Arbeit, wenn man sie durch Schmelzen und Umkrystallisiren entfernen wollte. Man kann dies leicht in der folgenden Art ausführen. Man bereite sich eine kleine Menge Eisenjodür aus Eisenfeile und Jod durch Digeriren mit Wasser. Nun bringe man die gesättigte Lösung des Jodkaliums in eine Kochflasche, erwärme die Flüssigkeit und setze allmälig Eisenjodür zu. Es entsteht meist von selbst ein gelber Niederschlag von Eisenoxyd. Man füge noch mehr Eisenjodür und zuletzt etwas ätzendes Kali hinzu. Wenn der gebildete Niederschlag gelb ist, so fehlt es noch an Eisenjodür; ist er aber dunkelgrün, so wird er durch längeres Erwärmen ganz schwarz, scheidet sich ab und

die filtrirte Flüssigkeit ist frei von Jodsäure und ungeachtet der kleinen Menge freien Kalis zu gebrauchen, da immer bei der Destillation und Digestion Salzsäure hinzukommt. Ist aber die Menge des Aetzkalis zu bedeutend, so nehme man sie durch zugetröpfelte Eisenjodürlösung so lange weg, bis ein eingetauchter Glasstab das rothe Lackmuspapier nur unmerklich mehr bläuet. Endlich vermeide man immer, Stärkelösung zu concentrirten stark sauren Flüssigkeiten zu bringen. Die Stärke erleidet dadurch eine Veränderung, welche sie unempfindlich gegen Jod macht. Sie nimmt eine röthliche Färbung an, die durch unterschwefligsaures Natron nicht verschwindet. Man geht dann leicht über den richtigen Punkt hinaus *).

Bunsen's Methode.

§. 100. Die vorstehend beschriebene Methode fällt zum Theil mit der von Bunsen **) angegebenen zusammen. Bunsen misst Jod mit sehr verdünnter schwefliger Säure, und umgekehrt schweflige Säure mit sehr verdünnter Jodlösung. Die Grundlage der Messung ist der Gehalt von reinem Jod in einer Maasseinheit der Jodlösung. Die Messung mit Jod überhaupt war von Dupasquier zuerst angewendet worden, jedoch nur auf solche Stoffe, welche direct mit Jod gemessen werden können. Bunsen hat der Methode eine grosse Ausdehnung gegeben, indem er durch vorbereitende Operationen eine grosse Anzahl von Körpern in Aequivalente von Jod umsetzte und dann maass.

Freies Jod verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure, indem es 1 At. Wasser zersetzt, den Sauerstoff auf die schweflige Säure überträgt und selbst den Wasserstoff zu Jodwasserstoff aufnimmt; dagegen kann

*) Bei allen Arbeiten mit Jod erhält man eine Menge Flüssigkeiten, worin das Jod mit Chlormetallen, Kupfer, Zink und anderen Stoffen verunreinigt ist. Um dasselbe wiederzugewinnen, sammelt man diese Flüssigkeiten in einem grossen weithalsigen Glase mit Aufschrift „Jodreste". Um sie zu gut zu machen, versetzt man sie zuletzt mit Kalkmilch und dampft etwas ab, um alle Metalle zu fällen und die freien Säuren zu sättigen, dann filtrirt man, dampft ein und destillirt mit Braunstein und roher Salzsäure.

Sind die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so kann man mit Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natron fällen, abfiltriren und den Niederschlag mit Braunstein und Salzsäure, oder mit Eisenchlorid und Salzsäure destilliren. Das Eisenchlorid stellt man aus Blutsteinpulver und roher Salzsäure dar.

Zur empfindlichsten Jodreaction dient wohl das Eisenchlorid, indem man es mit der etwas eingedampften Jodflüssigkeit und etwas Salzsäure in einem Probirröhrchen erwärmt, nachdem man vorher einen Streifen mit Stärke geleimtes weisses Schreibpapier in einen Stopfen befestigt und über der Flüssigkeit schwebend in einen Stopfen eingeklemmt hat. Man lässt das Gemenge längere Zeit in warmem Wasser stehen, wodurch sich die kleinsten Spuren Jod verrathen.

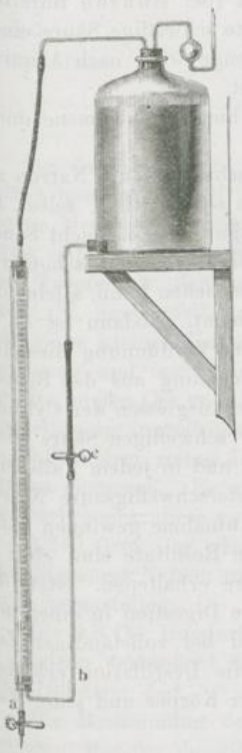
**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 265.

auch umgekehrt die Schwefelsäure die Jodwasserstoffsäure in schweflige Säure, Jod und Wasser zersetzen, je nach dem Grad der Concentration und der Massenwirkung:

$$SO_2 + J + HO = SO_3 + JH \text{ und } JH + SO_3 = SO_2 + J + HO.$$

Soll nur die erste Umsetzung stattfinden, so muss eine so grosse Verdünnung stattfinden, dass die schweflige Säure nur etwa 0,03 bis 0,04 von einem Procent beträgt. Dieser von Dupasquier nicht gekannte Umstand macht die ganze Methode illusorisch, wenn man zu grosse Concentration anwendet. Man muss also wegen dieser Verdünnung eine sehr grosse Menge von schwefliger Säure vorräthig haben, die nach Bunsen aus Cylindern, nach Fresenius aus hochgradigen Büretten auslaufen gelassen wird.

Fig. 87.



Des Verfassers Aufbewahrung von Maassflüssigkeiten.

Ausser dieser Flüssigkeit besitzt man noch eine Jodlösung in Jodkalium von sehr schwachem Gehalt, um scharf messen zu können. Der Gehalt an freiem Jod wird nach einer Analyse festgestellt, oder besser durch Auflösen chemisch reinen Jods zu einem bestimmten Volum.

Schweflige Säure als Gegenstand der Analyse und Schwefelwasserstoff werden allein mit der Jodlösung gemessen, was sich von Dupasquier nur durch die jetzt erforderte Verdünnung unterscheidet, in allen anderen Fällen wird Jod mit schwefliger Säure gemessen. Um diese grossen Mengen schwefliger Säure leicht abmessen zu können, bedient man sich des nebenstehenden Apparates Fig. 87. Die schweflige Säure ist in der grossen Flasche, jetzt auch mit einer Schichte Petroleum bedeckt, enthalten und fliesst durch ein Kautschukrohr unten in die Bürette ein. Dies hat den Zweck, dass die Säure, welche leicht Sauerstoff aufnimmt, nicht an den inneren Wänden der Röhre mit zu viel Luft in Berührung kommt. Die Bürette muss an 200 CC. fassen und kann von 10 zu 10 CC. getheilt sein. Alles Uebrige ist aus der Zeichnung klar.

Alle zu untersuchenden Körper, die kein freies Jod enthalten, werden in ein Aequivalent Jod umgesetzt. Chlor und Brom ohne Weiteres durch Zumischen von Jodkalium; alle anderen Körper, welche mit Salzsäure gekocht Chlor entwickeln, werden damit destillirt, das entwickelte

Chlor in Jodkalium aufgefangen und dann das in Freiheit gesetzte Jod gemessen. Die gelbe Farbe des Jods wird mit ganzen Cylindern der schwefligen Säure weggenommen, jetzt klare Stärkelösung zugesetzt, und mit der Jodlösung die blaue Farbe hervorgebracht. Man weiss nun aus einer Probe, wie viel Jodlösung einem Cylinder schwefliger Säure entspricht (t), dann wie viel Cylinder schwefliger Säure (n) angewendet wurden, und endlich wie viel Jodlösung man zurück gebraucht hat (t_1). n Cylinder schwefliger Säure entsprechen nt Jodlösung, davon gehen ab t_1 Jodlösung; es sind also $nt - t_1$ verbraucht. Kennt man nun den Gehalt (a) der Jodlösung in einer Maasseinheit (bei Bunsen Bürettengrade oder halbe CC.), so entspricht die zerstörte schweflige Säure einem Jodgehalt von $a\,(nt - t_1)$. Aus dieser Jodmenge wird nach Aequivalenten die Menge des anderen Körpers berechnet.

Von dieser Methode unterscheidet sich die hier angenommene durch folgende Punkte:

Statt der schwefligen Säure ist das unterschwefligsaure Natron angenommen. Letzteres hat die Vorzüge, dass es sehr haltbar, selbst bei starken Verdünnungen, ist, während die schweflige Säure so leicht Sauerstoff aufnimmt, dass man vom Vormittag auf den Nachmittag schon wieder den Titer nehmen muss, was zwar schnell geschehen kann, allein doch immer eine Mühe ist und Zeit in Anspruch nimmt. Sodann ist es an keine Verdünnung gebunden, indem es bei jeder Verdünnung dieselben Resultate giebt. Und endlich kann man die Messung aus der Bürette in einer Operation vollenden, während das öftere Ausgiessen der Cylinder bei der Flüchtigkeit und der Oxydirbarkeit der schwefligen Säure leichter Veranlassung zu Verlusten und Fehlern giebt und in jedem Falle eine grössere Mühe ist. Der Umstand, dass das unterschwefligsaure Natron nichts durch Verdunsten verlieren und durch Aufnahme gewinnen kann, ist nicht ausser Acht zu lassen. Die erhaltenen Resultate sind eben so scharf und richtig, wie die mit schwefliger Säure erhaltenen. Statt der Chlordestillation haben wir in vielen Fällen eine Digestion in einer hermetisch verschlossenen Flasche vorgezogen, und bei vollständiger Zersetzung eben so scharfe Resultate wie durch die Destillation erhalten. Bei der Digestion ist jede Berührung organischer Körper und jeder Verlust unmöglich.

Jod, freies und gebundenes.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. = 1 %	1 CC. zehntelunterschwefligs. Natron ist gleich
88. Jod	J	127	1,27 Grm.	0,0127
89. Jodkalium . .	KJ	166,11	1,661 „	0,016611

1. Freies Jod.

Das freie Jod kann man natürlich mit zehntelunterschwefligsaurem §. 101.
Natron bestimmen, weil dieses auf Jod gestellt ist. Man löst die abgewogene Menge in reinem Jodkalium auf, setzt Stärke zu und nimmt die Farbe mit zehntelunterschwefligsaurem Natron hinweg. Man rechnet einen Tropfen ab, den man an der Bürette abschätzen kann, wenn man einige CC. auströpfelt und die Anzahl der Tropfen zählt. Oder man giebt einen kleinen Ueberschuss von der zehntelunterschwefligsauren Natronlösung und erzeugt die blaue Farbe mit Zehnteljodlösung. Zieht man die letzten CC. von den ersteren ab, so bleibt der Werth des Jods in Zehntellösung ausgedrückt.

0,250 Grm. reines Jod wurden in Jodkalium gelöst und mit Stärke versetzt gemessen. Es wurden 19,7 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron verbraucht; diese geben 19,7 × 0,0127 = 0,2501 Grm. Jod.

0,242 Grm. Jod ebenso behandelt erhielten 19,1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron und 0,3 CC. Hundertstel Jodlösung, um die blaue Farbe herzustellen.

Die 0,3 CC. Hundertstellösung sind = 0,03 CC. Zehntellösung, also im Ganzen verbraucht 19,07 CC. Diese mit 0,0127 multiplicirt geben 0,242189 Grm. Jod.

Die Bestimmung des Jods ist so ungemein scharf, dass man die kleinsten Mengen desselben mit der grössten Schärfe bestimmen kann. So wurden 0,0127 Grm. Jod aus einer eigens dargestellten Lösung mit einer Pipette herausgenommen. Sie erforderten 10 CC. $\frac{N}{100}$-Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Dies giebt genau 0,0127 Grm. Jod.

2. Gebundenes Jod.

a. Mit Eisenchlorid.

Nach der vorstehenden Methode wird nur freies Jod bestimmt. Es kann jedoch auch das gebundene Jod bestimmt werden, wenn man es

durch ein Verfahren in den freien Zustand versetzen kann. Zu diesem Zwecke bieten sich einzig die Eisenoxydsalze und das Eisenchlorid dar, welche durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisenoxydul oder Eisenchlorür und Jod zerfallen:

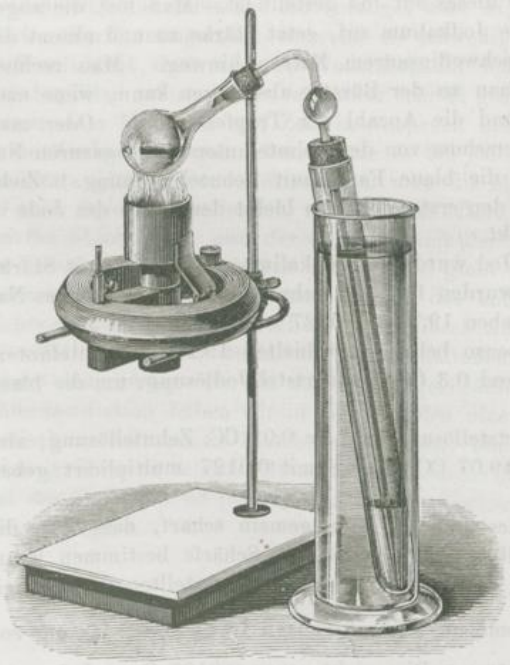
$$Fe_2O_3 + JH = 2\,FeO + HO + J$$

oder

$$Fe_2Cl_3 + JH = 2\,FeCl + ClH + J.$$

Die Eisenoxydsalze verdanken diese Anwendung ihrer Eigenschaft, mit Salzsäure gekocht nicht in Chlorür und freies Chlor zu zerfallen. Alle anderen Körper, welche im Stande wären, das Jod auszuscheiden, würden Chlor bilden und von diesem würde ein Theil mit übergehen und den Versuch unbrauchbar machen. Das Eisenchlorid ist jedem anderen Eisenoxydsalze vorzuziehen, auch darf freie Schwefelsäure nicht zur Destillation verwendet werden, weil sie mit Jodkalium freies Jod und schweflige Säure erzeugt.

Fig. 88.



Joddestillation.

Die Jodverbindung muss ein Salz sein, worin das Jod als Salzbilder und nicht als Jodsäure vorhanden ist. Man bringt die gewogene Jodverbindung in eine kleine Kochflasche mit überschüssigem Eisenchlorid und etwas Salzsäure und schliesst die Flasche mit einem Korke, in welchen eine gebogene Glasröhre von mindestens 5 bis 6^{mm} Weite und ohne Einschnürung an der Spitze passt. Der herabgehende Schenkel der Glasröhre hat eine Länge von 200^{mm} und geht mit einem luftdurchlassenden Korke in eine Probirröhre von etwa 280^{mm} Länge und 20^{mm} Weite (Fig. 88).

In diese füllt man eine Lösung von Jodkalium, um das übergehende Jod zu lösen. Man senkt die verdichtende Probirröhre in einen aufrecht

stehenden Glascylinder, der mit kaltem Wasser, zum Verdichten, gefüllt ist. Die Glasröhre taucht in diesem Falle nicht in die Jodkaliumlösung, wie in der Zeichnung, die für einen anderen Fall bestimmt ist, angedeutet ist, sondern sie mündet gerade abgeschnitten ohne alle Einschnürung in dem Luftraume dicht oberhalb der Jodkaliumlösung. Beim Erwärmen des Apparats füllt sich der leere Raum der Kochflasche mit violetten Dämpfen und bald geht Jod über, welches sich in schwarzen Krusten in der Röhre verdichtet. Aus diesem Grunde darf sie nicht zu eng genommen werden. Die nachfolgenden Wasserdämpfe verdrängen das Jod aus der Röhre, und dies löst sich in dem vorgeschlagenen Jodkalium. Sobald der Raum in der Kochflasche farblos erscheint, nehme man die Flamme weg und leere den Inhalt der Probirröhre in eine weithalsige Flasche. Man schlägt noch etwas Jodkalium mit Stärkelösung vor, und wiederholt die Kochung. Auf diese Weise verrathen sich die kleinsten Spuren von Jod durch die Bläuung der Stärke. Wenn nichts mehr übergeht und die kochende Flüssigkeit noch von Eisenchlorid etwas gelb gefärbt erscheint, ist alles Jod übergegangen. Man vereinigt sämmtliche Destillate, setzt Stärke zu und bestimmt das Jod in bekannter Weise. Von Eisenchlorid geht bei starkem Kochen leicht eine Spur über, welche ebenfalls in der Vorlage Jod ausscheidet, und dadurch das Resultat vergrössert.

Von einer Jodkaliumlösung, welche im Liter 1,308 Grm. Jodkalium, also im Cubikcentimeter 1 Milligramm gebundenes Jod enthielt, wurden 10 CC. so behandelt. Es wurden auf das ausgeschiedene Jod 7,7 CC. Hundertstel unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese 7,7 CC. Hundertstelflüssigkeit sind = 0,77 CC. Zehntelflüssigkeit, und die mit 0,0127 multiplicirt geben 0,009779 Grm. Jod, statt 0,010 Grm., welche darin enthalten waren.

Ebenso wurde 1 CC. derselben Flüssigkeit mit Eisenalaun destillirt, und darauf 0,76 CC. Hundertstel = 0,076 Zehntelflüssigkeit von unterschwefligsaurem Natron verbraucht. Dies giebt 0,0009652 Grm. Jod statt 0,001 Grm.

In der rückständigen Eisenlauge ist eine dem Jod entsprechende Menge Eisenoxydul vorhanden, welches man ebenfalls zur Bestimmung des Jods mit Chamäleon oder zehntelchromsaurem Kali benutzen kann.

b. Mit Kupfervitriol.

Die Bestimmung ist die umgekehrte der Kupferbestimmung. Kommt zu einem gelösten Jodmetall Kupfervitriol, so wird die Hälfte des Jods ausgeschieden und die andere Hälfte als Kupferjodür gefällt. Wird die ausgeschiedene Jodmenge mit unterschwefligsaurem Natron gemessen, so geht sie in Jodnatrium über, von dessen Jod die eine Hälfte ausgeschieden, die andere gemessen wird, und so fortschreitend wird die eine Hälfte des Jods zweimal gemessen, was ebenso viel bedeutet, als dass die ganze

Menge einmal gemessen wird. Es müssen demnach die gemessenen Jodmengen dem gebundenen Jod gleich sein und 1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron ist $= \frac{1}{10000}$ Atom Jodmetall.

0,5 Grm. Jodkalium mit überschüssigem Kupfervitriol gefällt und mit Stärkelösung versetzt, bis zum Verschwinden der Einfallstelle mit zehntelunterschwefligsaurem Natron austitrirt, erforderten 29,8 CC. = 0,495 Grm. Jodkalium statt 0,5 Grm. Ein andermal 0,494 Grm. Was Genauigkeit betrift, so kann die Methode nicht mit der Ausscheidung durch Eisenchlorid verglichen werden. Sie giebt leicht zu wenig.

c. Mit Untersalpetersäure.

Diese Methode ist von Fresenius*) vorzüglich für sehr kleine Mengen gebundenen Jods empfohlen worden. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder auch mit rauchender rother Salpetersäure, fügt 4 bis 5 Grm. Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt tüchtig um. Nachdem sich der Schwefelkohlenstoff vereinigt hat, giesst man die Flüssigkeit von demselben in ein anderes kleines Glas, fügt noch einmal Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt um. Jetzt giesst man die jodfreie Flüssigkeit ab, vereinigt beide Mengen von Schwefelkohlenstoff und wäscht sie einigemal mit kleinen Mengen Wasser, die man jedesmal abgiesst. Den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff bringt man mit Wasser in ein Stöpselglas, und fügt so lange $^1/_{10}$ oder noch besser $^1/_{100}$ unterschwefligsaures Natron hinzu, bis die violette Farbe durch Schütteln eben verschwindet. Man kann diesen Punkt mit der grössten Bestimmtheit erkennen.

Die Hauptschwierigkeit besteht in der Trennung des gefärbten Schwefelkohlenstoffs von der wässerigen Flüssigkeit. Durch das Schütteln vertheilen sich Tropfen des Schwefelkohlenstoffs, haften an den Wänden des Glases und schwimmen auf dem Wasser. Beim Abgiessen werden diese Tropfen mit entfernt und entgehen der Messung.

Es ist ferner die Ueberführung des Jods aus der Flüssigkeit in den Schwefelkohlenstoff hinein keine absolute, sondern nur eine sehr starke, wie zwischen Alkohol Wasser und Aether, wo mehrmaliges Waschen mit der trennenden Flüssigkeit (Schwefelkohlenstoff, resp. Wasser) nothwendig ist, um eine vollständige Trennung zu bewirken. So lange die überstehende Flüssigkeit noch eine bräunliche oder gelbliche Farbe zeigt, reagirt sie noch deutlich mit Stärkelösung. Es kann deshalb die Waschung mit Schwefelkohlenstoff erst als beendigt angesehen werden, wenn die wässerige Flüssigkeit mit Stärke keine Bläuung mehr zeigt.

Die Messung des Jods im Schwefelkohlenstoff geht nicht so rasch wie in wässeriger Lösung und muss in einem Schüttelgläschen geschehen.

*) Anleitung z. quantit. Analyse, 5. Aufl., S. 541.

Auch kann man Stärkelösung hinzufügen, wodurch die Reaction sich auch auf die wässerige Flüssigkeit erstreckt und viel sichtbarer ist. Schwefelkohlenstoff nimmt das Jod vollständiger in sich auf, als Chloroform. Von diesen waren vier Waschungen erforderlich, während mit Schwefelkohlenstoff zwei genügten, um die überstehende Flüssigkeit farblos zu machen. In demselben Verhältniss lässt sich aber auch das Jod schwerer aus dem Schwefelkohlenstoff herausziehen und messen. Um dies abzukürzen, muss man etwas Jodkalium zusetzen.

Bestimmung des Jods durch Oxydation.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. unterschefligs. Natron = 1 Prc. Substanz.	1 CC. unterschefligs. Natron ist gleich
90. $\frac{1}{6}$ Atom Jod .	$\frac{J}{6}$	21,166	0,21166 Grm.	0,0021166 Gr.

§. 102. Die Bestimmung des gebundenen Jods, auf seine Ueberführung in Jodsäure gegründet, ist von Golfier-Besseyre*) und von Dupré**) bearbeitet worden. Die Methode ist bei beiden dieselbe, nur ist der Indicator verschieden. Dupré giebt nicht an, dass ihm die Methode von Golfier-Besseyre bekannt war.

Versetzt man eine Lösung eines Jodmetalls mit Chlor, so scheidet sich zunächst Jod aus. Vermehrt man die Mengen des Chlors noch weiter, so bildet sich JCl, das bei noch weiterem Zusatz in JCl_5 oder durch Wasserzersetzung in die entsprechende Jodsäure JO_5 übergeht. Alle Chlorverbindungen des Jods, welche weniger Chlor als diese letztere enthalten, färben die Stärke blau, und den Schwefelkohlenstoff, das Chloroform, Benzin intensiv violett. Der Verbindung JCl_5 oder JO_5 geht diese Eigenschaft ab. Schüttelt man daher die Lösung eines Jodmetalls, der man nach und nach eine Lösung von Chlorwasser hinzufügt, mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Stärke, so färben sie sich entsprechend violett oder blau. Bei fortgesetztem Chlorzusatz steigert sich die Färbung bis zu einem Maximum, nimmt dann allmälig wieder

*) Schwarz, Anleitung zur Maassanalyse. 1853, S. 114.
**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 94, S. 365.

ab, bis sie endlich vollkommen verschwindet. Der Punkt des Verschwindens tritt plötzlich und mit der grössten Schärfe auf. Er bezeichnet die Grenze, wo das in der Flüssigkeit enthaltene Jod genau in JCl_5, resp. JO_5 übergegangen ist.

Die beiden Beobachter unterscheiden sich in ihrer Methode darin, dass Golfier-Besseyre Stärke als Indicator zusetzt, und mit unterchlorigsaurem Natron die blaue Farbe verschwinden macht, dagegen Dupré wendet Chloroform und Schwefelkohlenstoff an, und ein sehr verdünntes Chlorwasser. Nach den von mir angestellten Vergleichsversuchen ist das Verfahren von Dupré besser und sicherer. Wendet man Stärke in saurer Lösung an, so entsteht nachher eine gelbe Färbung der Flüssigkeit von zerstörter Stärke; wendet man Stärke in alkalischer Lösung an, so zeigt die Flüssigkeit, auch wenn sie ganz entfärbt ist, mehrmals ein starkes Nachbläuen und über das Ende der Operation bleibt man ungewiss. Die Resultate bleiben hinter der richtigen Zahl zurück.

Es wurde folgende Bestimmung vorgenommen.

10 CC. Jodkaliumlösung, mit 0,010 Grm. Jodkalium Gehalt, wurden mit verdünntem Chlorwasser und Chloroform geschüttelt, bis die rothe Färbung des Chloroforms verschwunden war. Es waren 85,8 CC. Chlorwasser verbraucht worden. Um zu sehen, ob ein Ueberschuss von Chlor vorhanden sei, wurde erst doppelt kohlensaures Natron und dann Jodkalium zugesetzt. In neutraler und alkalischer Lösung zersetzen sich jodsaure Salze und Jodkalium nicht. Als eine Stärkelösung zugesetzt wurde, erschien die Flüssigkeit leicht blau. Die blaue Farbe wurde mit $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron weggenommen und davon 1,2 CC. verbraucht.

30 CC. Chlorwasser, mit Jodkalium und Stärke versetzt, waren = 17 CC. $^1/_{100}$ unterschwefligsaures Natron, also die angewendeten 85,8 CC. Chlorwasser = 48,62 CC. $^1/_{100}$-Lösung. Davon gehen ab 1,2 CC., es bleiben also 47,42 CC. $^1/_{100}$-Lösung zu berechnen = 4,742 CC. $^1/_{10}$-Lösung und diese mit 0,00211 CC. multiplicirt geben 0,010036 Grm. Jod statt 0,010 Grm.

Man ersieht daraus, dass die Resultate im System ganz richtig sind. Um sich aber auch hiervon ganz unabhängig zu machen, kann man direct den Titer nehmen mit jener Jodkaliumlösung, welche 1,308 Grm. Jodkalium im Liter, also 0,001 Grm. gebundenes Jod im CC. enthält.

Von dieser Flüssigkeit pipettire man 10 oder 20 CC. in eine Stöpselflasche von 200 bis 300 CC. Inhalt und lasse anfangs, ohne das Chloroform hinzuzufügen, aus der bis 0 gefüllten Bürette das Chlorwasser hinzufliessen. Die Operation wird dadurch bedeutend beschleunigt, da sich die Substanzen vollkommen durchdringen, und nicht erst durch Schütteln in Berührung kommen. Man setze so lange Chlorwasser zu, als man auf einer Unterlage von weissem Papier noch den leisesten Stich von gelber Farbe sieht, dann setzt man Chloroform zu und schüttelt heftig. Das Chloroform reisst das Jod aus der wässerigen Flüssigkeit an sich, färbt sich leicht rosenroth und die Flüssigkeit wird farblos.

Oft ist das Chloroform noch röthlich gefärbt und wird durch heftigeres Schütteln farblos. Dies rührt von unvollkommener Durchdringung her und kann durch längeres Schütteln verhindert werden. Man erhält nun den Werth des Chlorwassers direct in Jod ausgedrückt. Gesetzt, man habe auf 0,010 Grm. Jod 85,8 CC. Chlorwasser verbraucht, so ist

$$1 \text{ CC. Chlorwasser} = \frac{0{,}010}{85{,}8} = 0{,}000116 \text{ Grm. Jod, wie im obigen Falle.}$$

Jede andere Anzahl CC. Chlorwasser berechnet sich nach dieser Zahl ohne Weiteres auf Jod.

Das lange Schütteln und die ohne dasselbe fehlende Durchdringung der Stoffe gab mir die Idee ein, das Chloroform ganz zu umgehen, und die Analyse in eine Restanalyse zu verwandeln.

Man bringe die gewogene Jodverbindung in eine Stöpselflasche und giesse aus einer 100 CC. Flasche oder Pipette einen Ueberschuss von Chlorwasser hinzu. An dem Verschwinden der gelben Farbe oder durch Betupfen von Stärkelösung auf einem Teller erkennt man, ob noch freies Jod vorhanden sei. Die Stärke darf nicht gebläuet werden. Jetzt setzt man doppelt kohlensaures Natron bis zur Neutralität und zuletzt Jodkalium zu. Es wird nun das überschüssige Chlor Jod ausscheiden, dagegen die gebildete Jodsäure nicht zersetzt werden. Man füge Stärke hinzu und nehme die blaue Farbe mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron hinweg. Mit demselben Chlorwasser, womit die obige Analyse gemacht worden, wurde nach der Restmethode der Versuch wiederholt.

10 CC. Jodkaliumlösung = 0,010 Grm. Jod erhielten 100 CC. Chlorwasser, und es wurde einmal umgeschüttelt. Alle Farbe war verschwunden.

Es wurde etwas doppelt kohlensaures Natron, Jodkalium und Stärke zugesetzt und mit $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron farblos titrirt. Es wurden 8,9 CC. davon verbraucht. Nach dem obigen Titer sind 100 CC. Chlorwasser = 56,66 CC. $^1/_{100}$-unterschwefligsaurem Natron; davon gehen ab 8,9 CC., bleiben 42,76 CC. $^1/_{100}$- = 4,776 CC. Zehntellösung; und diese mit 0,0021166 multiplicirt geben 0,010108 Grm. Jod statt 0,010 Grm.

Würde man eine gleiche Menge Jod, als in dem Jodkalium enthalten war, im reinen Zustande abwägen und durch Chlornatron oxydiren, so würde man nur $^5/_6$ von der Menge gebrauchen, die zum Jodkalium erforderlich war, weil das Jod nicht auszuscheiden war. Da wir aber für freies Jod die vortrefflichsten Methoden haben, so ist es ganz ungeeignet, hier den Titer mit freiem Jod zu nehmen, abgesehen davon, dass es in den Flüssigkeiten nicht löslich ist, und also die Einwirkung sehr langsam vor sich gehen würde. Die Methode von Dupré eignet sich also vorzugsweise für kleine Mengen Jod in Jodmetallen.

Die von Dupré zur Begründung der Methode beigebrachten Controlanalysen von reinem Jodkalium grenzen an das Wunderbare. Sie sind mit so verdünnten Lösungen vorgenommen, dass Fällungen mit Palladium schon keine brauchbaren Resultate mehr gegeben haben würden. Die

Differenz zwischen dem gefundenen und dem im angewandten Jodkalium enthaltenen betrug im zweiten Versuch $^1/_{1000}$ Milligramm, und erreichte niemals 0,2 Milligramm.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass bei dieser Analyse alle Oxyde, welche von Chlor oder Jod afficirt werden, vorher entfernt werden müssen. Auch organische Substanzen, wie sie in jodhaltigen Mutterlaugen vorzukommen pflegen, verursachen eine Ungenauigkeit in der Titrirung, die einen zu gross gefundenen Jodgehalt bedingen, weil alles von der organischen Substanz in Anspruch genommene Chlor auf Rechnung des Jods gesetzt wird. Man wendet daher nach Dupré in solchen Fällen besser statt der beschriebenen Methode die folgende an, bei der die störende Einwirkung der organischen Substanz vermieden ist. Es genügt zu diesem Zwecke, die das Jodmetall enthaltende Flüssigkeit so lange mit Chlorwasser oder Chlornatron von unbestimmtem Chlorgehalt zu versetzen, bis die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs oder Chloroforms bei dem Schütteln eingetreten ist.

Bei diesem Punkte ist der gesammte Jodgehalt in JCl_5 verwandelt. Setzt man jetzt Jodkalium hinzu, so werden auf 1 At. JCl_5 gerade 6 At. Jod frei. Titrirt man diese auf gewöhnliche Weise, so braucht man den gefundenen Jodgehalt nur durch 6 zu dividiren, um die zu bestimmende Jodmenge, welche in der Flüssigkeit enthalten war, zu erhalten. Zur Bestimmung des Jods eignet sich am besten die Zehntel-Lösung des unterschwefligsauren Natrons, nachdem man die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Stärkelösung versetzt hat.

Im Ganzen scheint die Methode der Ausscheidung des Jods durch Destillation mit Eisenoxydsalzen einfacher und sicherer.

---

§. 103. Unterschweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung ist gleich
91. 2 Atome unterschwefl. Säure	$2\,S_2O_2$	96	0,96 Grm.	0,0096 Grm.
92. 2 Atome unterschwefligsaur. Natron	$2(S_2O_2 + NaO + 5HO)$	248	2,48 „	0,0248 „

Das unterschwefligsaure Salz muss in neutraler Lösung vorhanden sein. Man setzt Stärkelösung zu und dann $^1/_{10}$-Jodlösung, bis die blaue Farbe eben stehen bleibt. Es ist die schärfste aller maassanalytischen Bestimmungen, wie umgekehrt auch die Jodbestimmung.

Es wurden 0,248 Grm. oder $\frac{2}{1000}$ Atome des Salzes abgewogen, mit Stärke versetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung blau titrirt. Es wurden genau 10 CC. davon verbraucht. 10 CC. Jodlösung stellen 10mal 0,0008 oder 0,008 Grm. Sauerstoff vor. Demnach nehmen 0,248 Grm. des Salzes 0,008 Sauerstoff durch Jod auf, oder 248 Grm. nehmen 8 Sauerstoff auf. Aus 2 At. unterschwefliger Säure, $2\,S_2O_2$, entsteht also S_4O_5 oder Tetrathionsäure.

Es dürfen natürlich keine andere Stoffe vorhanden sein, welche die Jodstärke entfärben. Man muss sich dieses Umstandes auf anderem Wege versichern, denn die Bürette ist kein Reagenz, sondern eine Wage.

Chlor, freies.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
93. Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

Bei der Oxydation der unterschwefligen Säure durch Jod erhält man eine Flüssigkeit, welche mit Barytsalzen keinen Niederschlag erzeugt, also keine Schwefelsäure enthält. Ganz anders verhält sich Chlor. Es entsteht sogleich Schwefelsäure, welche durch Barytsalze in saurer Lösung angezeigt wird. Wenn nichts anderes dabei entsteht, so überträgt 1 At. Chlor achtmal so viel Sauerstoff an die unterschweflige Säure als 1 At. Jod; denn 2 At. unterschweflige Säure, S_4O_4, müssen noch 8 At. Sauerstoff aufnehmen, um in 4 At. Schwefelsäure ($S_4O_{12} = 4\,SO_3$) überzugehen, während sie nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Tetrathionsäure (S_4O_5) überzugehen. §. 104.

Fügt man dagegen dem freien Chlor eine überschüssige Menge Jodkalium zu, so verdrängt es daraus eine äquivalente Menge Jod, und diese kann nun mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Die Flüssigkeit enthält alsdann keine Schwefelsäure.

10 CC. Chlorwasser wurden aus einer Pipette in Jodkaliumlösung einlaufen gelassen und bis zum Verschwinden der gelben Farbe mit unterschwefligsaurem Natron versetzt. Es wurden 14,8 CC. davon gebraucht.

Fig. 89.

Pipette mit Saugröhre für Chlorwasser.

Zum Vergleich wurden 15 CC. Arseniklösung in ein Glas gebracht, und 10 CC. Chlorwasser dazu gelassen, dann Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titrirt. Es wurden 0,2 CC. Zehntel-Jodlösung gebraucht. Es sind also ebenfalls 14,8 CC. Arseniklösung verbraucht worden.

Lässt man das Chlorwasser erst in kohlensaures Natron laufen und setzt dann Jodkalium zu, so gebraucht man viel weniger unterschwefligsaures Natron. Es muss also reines neutrales Jodkalium und reines unterschwefligsaures Natron angewendet werden.

Zum Ansaugen des Chlorwassers bedient man sich einer Pipette, welche mit einem kalk- und glaubersalzhaltigen Röhrchen versehen ist, auf dessen Verbindung mit der Pipette die elastische Klemme sitzt (Fig. 89).

Brom, freies.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron ist gleich
94. Brom	Br	80	0,008 Grm.

§. 105. Das Brom bildet mit dem unterschwefligsauren Natron Schwefelsäure wie das Chlor. Es kann also nicht ohne Vermittlung von Jodkalium gemessen werden. Die Erscheinung ist wie bei Jod allein.

Jod und Brom, gebunden.

1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 0,004 Grm. Brom.

Diese von Reimann*) im Laboratorium von Bunsen ausgeführte Analyse schliesst sich an die Jodbestimmung von Dupré, die wir oben beschrieben haben. §. 106.

Versetzt man eine Lösung eines Gemenges von Jodkalium und Bromkalium unter beständigem Schütteln nach und nach mit Chlorwasser von einem bestimmten Chlorgehalt, nachdem man so viel reines Chloroform zugesetzt hat, dass eine haselnussgrosse Menge zum Schütteln ungelöst bleibt, so nimmt das Chloroform eine blaue, bei grosser Verdünnung rosenrothe Färbung an, welche bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser und stetem Umschütteln in dem Augenblick völlig wieder verschwindet, wo auf 1 At. des in der Lösung befindlichen Jodmetalls 6 At. Chlor zugesetzt sind. Ist ausser Jodmetall noch Brommetall vorhanden, so tritt bei weiterem Zusatz von Chlorwasser eine neue Reaction ein, indem das Chloroform nun gelb, dann orange, darauf wieder gelb und endlich, wo auf 1 At. Brom 2 At. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss wird; dieselbe Färbung tritt auch in der wässerigen Flüssigkeit auf, wird aber für das Auge schon lange vorher nicht mehr wahrnehmbar, ehe die Bildung des Chlorbroms erreicht ist. Um den Punkt, wo die gelblichweisse Färbung eintritt, am besten beurtheilen zu können, setzt man die Flasche auf weisses Papier. Obgleich der Farbenübergang bis zur angegebenen Reaction ein allmäliger ist, so erlangt doch ein geübtes Auge leicht die Fähigkeit, die richtige Färbung zu erkennen. Fügt man, wenn die dem Einfach-Chlorbrom entsprechende Färbung erreicht ist, noch weiter Chlorwasser hinzu, so verschwindet die Farbe des Chloroforms vollständig, sobald sich Fünffach-Chlorbrom, $BrCl_5$, gebildet hat. Die Entfärbung geschieht indess so langsam, dass sich dieser Punkt der Wahrnehmung entzieht.

Die beiden aufeinander folgenden Reactionen entsprechen daher den Zersetzungen:

$$KJ + Cl_6 = KCl + JCl_5$$
$$KBr + Cl_2 = KBr + BrCl.$$

Da man 2 At. Chlor auf 1 At. Brom gebraucht, so muss das Atom des Broms in der Tabelle halbirt werden, und 1 CC. $^1/_{10}$-Jod oder unterschwefligsaures Natron ist = 0,004 Grm. Brom.

Obgleich die Methode auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann, so ist sie doch anzuwenden, wo es sich um Bestim-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 115, S. 140.

mung kleiner Mengen von Jod und Brom handelt, wie etwa zur technischen Prüfung von Kelp, Soolenmutterlaugen und ähnlichen. In Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, kann die Bestimmung nur dann ausgeführt werden, wenn sie zuvor mit Aetznatron eingedampft und der erhaltene Rückstand in einer Silberschale geglüht ist.

Unterchlorigsaure Salze, Bleichsalze.

§. 107. Die Bestimmung des wirksamen Chlors in den Bleichsalzen durch Jod und unterschwefligsaures Natron bietet eigenthümliche Schwierigkeiten und Unregelmässigkeiten dar. Es kann natürlich nur von dieser Methode insofern die Rede sein, als es möglich ist, das wirksame Chlor durch Jodkalium in ein Aequivalent Jod umzusetzen.

Rudolph Wagner*) hat diese Methode vorgeschlagen und lebhaft empfohlen. Er bringt 10 Grm. Chlorkalk durch Schütteln mit Glassplittern zum Volum von 1 Liter, und nimmt zu einem Versuche 100 CC., welche 1 Grm. Chlorkalk enthalten. Seine Jodkaliumlösung enthält $^1/_{10}$-Jodkalium und das unterschwefligsaure Natron ist die gewöhnliche Zehntel-Lösung mit 24,8 Grm. Salz im Liter. Er mischt 100 CC. der Chlorkalklösung mit 25 CC. Jodkaliumlösung, worin also 2,5 Grm. Jodkalium enthalten sind, was mehr ist als die doppelte nöthige Menge, setzt unter Umschwenken verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, und lässt nun die Lösung des unterschwefligsauren Natrons einfliessen, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Die Umgehung der Stärkelösung ist ein Verzichten auf eine grössere Empfindlichkeit, da die Stärke bei freiem Jod in keiner Weise schädlich wirken kann.

Ich hatte in der 2. Aufl. dieses Werkes einige Einwendungen gegen diese Methode gemacht, die sich auf die an jener Stelle mitgetheilten Resultate gründeten. Hr. Wagner**) hat dagegen erwiedert, dass wenn ich mir die Mühe genommen hätte, seine Methode der Chlorkalkprüfung einer vorurtheilsfreien Prüfung zu unterwerfen, ich gefunden haben würde, wenn ich gerecht hätte sein wollen, dass meine Vorwürfe unbegründet wären. Es ist mir ganz unbekannt, aus welchen Gründen ich ein Vorurtheil gegen diese Methode gehabt haben solle, an der ich einen so grossen Antheil habe, da ich sie an die Stelle der Bunsen'schen Methode gesetzt habe. Auch habe ich an jener Stelle bedauert und bedaure es noch lebhaft, dass die Methode unbrauchbar ist, ohne dass ich den Grund angeben kann, aus welchem sie unbrauchbar ist.

*) Dingl. polyt. Journ. 154, 146.
**) Ebend. 176, 131.

Eben so gut hätte Hr. Wagner die Versuche wiederholen können, welche ich mitgetheilt habe, und welche, wenn sie richtig beschrieben sind, die Unsicherheit der Methode beweisen.

Wenn Chlorgas von kohlensaurem Natron aufgenommen, sich nach der Methode nicht bestimmen lässt, so ist Grund genug vorhanden, auch dies für den Chlorkalk anzunehmen. Das nothwendige genaue Einhalten bestimmter Verhältnisse und Bedingungen ist immer ein Zeichen einer mangelhaften Methode, und mit diesen zwingenden Nebenrücksichten kann man auch mit entschieden fehlerhaften Verfahrungsarten eine Reihe gleichbleibender Zahlen erhalten, wie Hr. Wagner sie an jener Stelle mittheilt. Dass er den Säurezusatz und die Verdünnung nicht geändert und variirt hat, lässt sich seinen Versuchen zum Vorwurfe machen. Nachdem ich jetzt die Methode ganz nach den Vorschriften des Hrn. Wagner ausgeführt habe, finde ich meine Einwendungen vollkommen bestätigt.

Es wurden 5 Grm. Chlorkalk mit Granaten zu 500 CC. aufgeschlemmt, und daraus jedesmal mit einer Pipette 10 CC. herausgenommen und die folgenden jedesmal der vorherigen Flüssigkeit zugesetzt. Auf diese Weise gleichen sich die Ueberschüsse einer Messung durch folgende wieder aus, und da das Jodkalium bei jeder Operation wieder hergestellt wird, so war ein neuer Zusatz desselben nicht nothwendig.

Die bei den einzelnen Proben für je 10 CC. Chlorkalklösung verbrauchten CC. der Messflüssigkeit waren 6,5; 3,5; 3,8; 4,6; 6. Eine andere Reihe ergab 7,1; 4,3; 4,6. 10 CC. derselben Lösung erst verdünnt und dann zersetzt erforderten 6 CC. und die folgenden 10 CC. nur 5 CC. 20 CC. erforderten erst 13 CC. und noch 20 CC. hinzugesetzt 8,6. Diese Zahlen weichen so scharf von einander ab, dass man nicht weiss, was man davon zu halten hat, als dass dabei ganz unbekannte Zersetzungen stattfinden, welche die Methode als unbrauchbar erscheinen lassen.

Ich hatte die raschen Wechsel der Zahlen früher einer möglichen Zersetzung eines vorhandenen Chlorates zugeschrieben. Hr. Wagner bemerkt nun, dass eine concentrirte Lösung von chlorsaurem Kali mit verdünnter Salzsäure keine Spur Chlor entwickle. Aber doch wenn Jodkalium dabei ist. Mischt man Jodkalium, Stärke und Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit farblos, setzt man nun ein Körnchen chlorsaures Kali zu, so färbt sie sich sogleich hellblau und nach kurzer Zeit tiefblau und schwarz. Ich will nicht darauf bestehen, dass die Zersetzung des Chlorates die alleinige Ursache der ungleichen Resultate ist, weil sie dieselbe nicht einmal genügend erklärt, da sie in der Kälte unbedeutender ist, als um die grosse Abweichung der Zahlen begreiflich zu machen. Auch ist die Gegenwart von Chlorsäure im Chlorkalk weder bewiesen noch wahrscheinlich.

Ich fand früher schon, dass wenn man Chlorwasser in kohlensaures Natron fliessen lässt, dann Jodkalium zusetzt und nun das freie Jod mit arsenigsaurem Natron messen will, dieselben Anomalien, wie oben, eintreten. Es ist dies aber auch bei der Arsenikprobe ein ganz ungewöhn-

licher Weg, der gar nicht vorkommen kann, während er hier unvermeidlich ist. Es scheint demnach das Jodkalium die eigentliche Ursache der Unregelmässigkeit zu sein, indem sich möglicher Weise Jodsäure bildet, die nicht denselben Verlauf wie freies Jod zeigt. Reines Chlor setzt Jod frei, Atom für Atom, aber unterchlorige Säure nicht, sonst müsste durch Zusatz von Salzsäure zu dem Gemenge von Chlorkalk und Jodkalium die Farbe nicht von ausgeschiedenem Jod dunkler werden. Setzt man zu Chlorkalklösung Jodkalium in kleinen Mengen zu, so verschwindet die entstandene gelbe Farbe bald wieder, und man kann ansehnliche Mengen Jodkalium zusetzen, ehe die gelbe Farbe stehen bleibt. Erhitzt man nun in einem verschlossenen Glase, so bleicht die Flüssigkeit bald wieder aus, und zuletzt entsteht durch Jodkalium gar keine gelbe Färbung mehr. Es ist dies ein Beweis, dass im Jodkalium nicht nur das Kalium, wie es eigentlich sein soll, sondern auch das Jod oxydirt wird, und in der Unregelmässigkeit dieses Vorganges, welche von der Concentration und Menge abhängt, liegt die Ursache der wechselnden Zahlen.

Cyan in Verbindungen.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung ist gleich
95. $^1/_2$ At. Cyan .	$\frac{C_2N}{2}$	13	0,13 Grm.	0,0013 Gr.
96. $^1/_2$ At. Cyankalium	$\frac{C_2N+K}{2}$	32,555	0,3255 „	0,0032555 „

§. 108. Die hier zu beschreibende Bestimmung des Cyans in Verbindungen ist von Fordos und Gelis angegeben worden. Sie beruht darauf, dass Jodlösung von Cyankalium entfärbt wird, indem Jodkalium und Jodcyan nach folgendem Schema gebildet werden:

$$CyK + 2J = JK + JCy.$$

Es werden demnach 2 At. Jod auf 1 At. Cyan verbraucht, und wendet man Zehntel-Jodlösung (12,688 Grm. Jod im Liter) an, so stellt jedes Cubikcentimeter Zehntel-Jodlösung die Hälfte von $^1/_{10000}$ At. Cyan oder einer Cyanverbindung dar. Hat man eine unbekannte Jodlösung, so stellt man ihren Werth fest, indem man sie gegen zehntel-unterschweflig-

saures Natron abmisst, und nun die gebrauchten Cubikcentimeter Jodlösung, nach dem so gefundenen Titer auf Zehntel-Normallösung reducirt.

Die Erscheinung, welche das Ende der Operation anzeigt, besteht darin, dass die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, sondern dass sich ein leichter Stich ins Gelbe in der farblosen Flüssigkeit zeigt. Die Verfasser verbieten ausdrücklich die Anwendung von Kleister und die Hervorrufung der blauen Farbe der Jodstärke, indem dies nur ungenaue Angaben liefern würde. Obgleich hiervon eigentlich kein Grund einzusehen war, so haben mich Versuche doch belehrt, dass dem wirklich so ist.

Da in dem käuflichen Cyankalium noch andere Stoffe vorhanden sein können, welche auf die Jodlösung entfärbend wirken, so müssen diese Nebenwirkungen erst beseitigt werden, ehe man zur Messung des Cyans mit Jodlösung gehen kann. Es können im Cyankalium Aetzkali, einfachkohlensaures Kali und Schwefelkalium vorhanden sein. Die Verfasser beseitigen die Wirkung dieser Stoffe, indem sie der Lösung kohlensaures Wasser (oder, wie sie sagen, Selterswasser) zusetzen, wodurch diese Substanzen in Bicarbonate verwandelt werden.

Sie lassen 5 Grm. Cyankalium zu 500 CC. lösen, nehmen davon 50 CC., welche $^1/_2$ Grm. rohes Cyankalium enthalten, verdünnen es in einer geräumigen Flasche mit $1^1/_2$ Liter Wasser, setzen $^1/_{10}$ Liter kohlensaures Wasser zu. Dass sie hierbei eine besondere Jodlösung vorschreiben, versteht sich von selbst. Wir machen jedoch davon keinen Gebrauch, da uns unser System erlaubt, jede beliebige Jodlösung auf das Atomverhältniss zu reduciren.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden zur Prüfung der Methode 5 Grm. zu 500 CC. gelöst, und davon jedesmal 5 CC. mit einer Pipette herausgezogen.

1. 5 CC. der Lösung, ohne Stärkezusatz und ohne Kohlensäure erforderten 1. 18,2 CC., 2. 18,2 CC. Jodlösung.
   (Titer: 10 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 23,8 CC. Jodlösung).
2. 5 CC. mit Stärke ohne Kohlensäure 17,6 CC. Jodlösung.
3. 5 CC. ohne Stärke, mit Kohlensäure geschüttelt, 18 CC. Jodlösung.
4. 5 CC. mit Stärke und mit Kohlensäure 9,3 CC. Jodlösung.
5. 5 CC. mit Essigsäure übersättigt und mit Stärke versetzt. Der erste Tropfen Jodlösung machte blau.
6. 5 CC. mit Essigsäure ohne Stärke bis zur gelblichen Farbe 1,8 CC. Jod.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die blaue Farbe der Jodstärke nicht gleichen Schritt hält mit der gelben Färbung durch reines Jod. Aus 1. und 3. geht hervor, dass die Sättigung mit Kohlensäure im Erscheinen der gelben Farbe nur einen Unterschied von 0,2 CC. Jodlösung machte; während 1. und 4. verglichen einen Unterschied von 8,9 CC. zeigen, und endlich zeigen die mit freier Säure übersättigten Lö-

sungen die blaue Farbe sogleich, die gelbe nach geringem Zusatze von Jodlösung.

Wenn nun auch die blaue Farbe als die mehr sichtbare Erscheinung immer etwas früher eintreten muss, so ist der Unterschied von 1. und 4. doch zu gross, um dies der grösseren Sichtbarkeit allein zuzuschreiben; und man muss zu der Annahme gelangen, dass das Jodcyan unter dem Einflusse von Säuren leichter die Stärkelösung färbt, als freies Jod für sich selbst sichtbar wird.

Vergleichen wir nun die absoluten Resultate mit jenen der Silbermethode.

5 CC. Cyankaliumlösung gebrauchten nach Nr. 4 obiger Versuche 18 CC. Jodlösung, welche auf $^1/_{10}$-Arseniklösung reducirt = 7,563 CC. $^1/_{10}$-Arseniklösung sind. Da nun jedes Cubikcentimeter Zehntellösung = 0,003255 Grm. Cyankalium ist, so entsprechen den 7,563 CC. 0,02462 Grm. reines Cyankalium, welche in 0,050 Grm. rohen Cyankaliums enthalten sind, oder 49,2 Proc.

20 CC. der Cyankaliumlösung, welche 0,200 Grm. rohes Cyankalium enthalten, forderten nach Liebig's Methode 7,5 CC. $^1/_{10}$-Silberlösung. Diese entsprechen nach den dem Capitel vorgesetzten Zahlen 0,09915 Grm. reinem Cyankalium, welche in 0,2 Grm. enthalten sind. Dies giebt 49,57 Proc. Es sind demnach die Resultate der beiden Methoden übereinstimmend, und es kann auch die Bestimmung des Cyans mit Jodlösung als eine zu richtigen Resultaten führende angesehen werden.

Schweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung
97. Schwefl. Säure	SO_2	32	0,0032

§. 109. Die schweflige Säure zersetzt sich mit Jodlösung in sehr verdünnten Auflösungen nach der Formel

$$SO_2 + HO + J = SO_3 + JH.$$

Diese Zersetzung findet vollständig statt, wenn die schweflige Säure so verdünnt ist, dass sie nach Bunsen nur vierhundertstel Procent der Flüssigkeit ausmacht. Umgekehrt zerfällt auch wieder Schwefelsäure und Jodwasserstoff in schweflige Säure und Jod, bei stärkerer Concen-

tration und bei vorwaltender Säure. Die Massenwirkung der Säure, welche sich bildet, wird durch die grosse Verdünnung aufgehoben. Bei nicht genügender Verdünnung bleibt die Wechselwirkung auf einer gewissen Stufe stehen, ohne ans Ende geführt zu werden.

Die Verdünnung der schwefligen Säure muss mit ausgekochtem und verschlossen erkaltetem Wasser geschehen, weil durch den absorbirten Sauerstoff ein Theil der schwefligen Säure oxydirt wird. Ob man der Bedingung der Verdünnung Genüge gethan, erkennt man aus der Analyse selbst. 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure sollen höchstens 0,04 Grm. SO_2 enthalten; nun stellt aber 1 CC. Zehntel-Jodlösung 0,0032 schweflige Säure dar, folglich sind $\frac{0,04}{0,0032} = 12,5$ CC.

Es sollen also auf 100 CC. der Lösung von schwefliger Säure nicht mehr als 12,5 CC. Zehntel-Jodlösung verbraucht werden müssen.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Stärkelösung versetzt, und dann mit Zehntel- oder Hundertstel-Jodlösung blau titrirt. Der Farbenwechsel ist sehr scharf, und die Hundertstel-Jodlösung giebt noch sehr scharfe Reactionen. Hat man die vorgeschriebene Verdünnung erreicht, so wird nach dem Eintreten der blauen Farbe diese durch einen Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron nicht mehr weggenommen. Die schweflige Säure giebt dann gebunden oder frei dieselben Zahlen.

Bekanntlich hat Bunsen*) seine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendung auf diese Reaction gegründet. Es wird jedoch das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron eben so sicher und viel leichter bestimmt.

Schwefelwasserstoff (Sulfhydrometrie).

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0017 Grm. Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch eine titrirte Jodlösung mittelst der Stärkereaction ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Nachher hat sich Bunsen derselben Methode bedient, indem er nur den Titer der Jodlösung durch Analyse statt durch Abwägung bestimmte. §. 110.

Schwefelwasserstoff wird durch Jod in ausgeschiedenen Schwefel und Jodwasserstoff verwandelt:

$$SH + J = JH + S.$$

Diese Zersetzung geht, wie wir glauben, glatt auf. Insbesondere

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 265.

ist zu bemerken, dass sich keine Schwefelsäure bildet. Rose*) sagt darüber bei Gelegenheit, als er die Bildung von Schwefelsäure bei Zersetzung der jodsauren Salze durch Schwefelwasserstoff entdeckte: „Eine Mengung von freiem Jod mit Wasser wird bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure unter Schwefelabsatz verwandelt, ohne dass sich dabei Schwefelsäure erzeugt. Wird indessen jene Mischung erhitzt, während Schwefelwasserstoffgas durch sie geleitet wird, so bildet sich eine geringe Menge Schwefelsäure."

Der letzte Fall kann natürlich hier nicht vorkommen.

Aus diesem Grunde müsste voraussichtlich eine grosse Verdünnung des Schwefelwasserstoffs durch Wasser nicht angezeigt sein, wie bei der schwefligen Säure, wo sich Schwefelsäure bilden und der Conflict von Jodwasserstoff mit Schwefelsäure eintreten muss. Bunsen sagt in seinem mehrfach angeführten Aufsatz**), wo er erwähnt, dass die schweflige Säure nur in starker Verdünnung richtig könne gemessen werden, „man kann noch hinzufügen auch Schwefelwasserstoff." Dieser Ausdruck scheint eher eine Ansicht als eine Erfahrung auszudrücken, so wie denn auch in demselben Abschnitte 7 keine Bestimmungen von Schwefelwasserstoff vorkommen.

Da der gebildete Jodwasserstoff mit dem ausgeschiedenen Schwefel in keine Wechselwirkung treten kann, so ist die Nothwendigkeit einer Verdünnung vorab nicht einzusehen. Der Versuch zeigt jedoch, dass bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten eine rothe Färbung der Stärke eintritt, welche ungewöhnlich ist, und dass erst bei stärkerer Verdünnung die chrakteristische schön blaue Farbe der Jodstärke hervortritt. Das Gleiche findet statt, wenn man vor dem Zulassen der Jodlösung eine kleine Menge gepulvertes doppelt kohlensaures Natron zugesetzt hat.

Zum Verdünnen des Schwefelwasserstoffwassers darf man jedoch nur ausgekochtes Wasser anwenden, welches verschlossen erkaltete.

Wenn die Jodlösung zu verdünntem, mit Stärkelösung versetztem Schwefelwasserstoffwasser gelangt, so entsteht an der Stelle des Einfliessens die blaue Farbe der Jodstärke, welche durch Vermischen wieder verschwindet. Die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem weissen Schwefel. Zuletzt lässt man nur tropfenweise zufliessen, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Man liest jetzt ab. Mit der Zeit verschwindet die blaue Farbe wieder, wahrscheinlich durch eine Wirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf das freie Jod. Misst man kurz hintereinander gleiche Mengen desselben Schwefelwasserstoffwassers und beobachtet nicht dieselbe Verdünnung und dieselbe Art des Vermischens, so erhält man Differenzen, welche in der Methode selbst liegen.

So erforderten 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser ohne Verdünnung 8,6 CC. Jodlösung; als dieselbe Menge mit Wasser verdünnt wurde, 9,4 CC. und als vorher etwas doppelt kohlensaures Natron zugesetzt war, 9,6 CC.

*) Poggendorff, Annal. Bd. 47, S. 163.
**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 86, S. 278.

Ein andermal wurden auf 20 CC. desselben Wassers allein 8,8 CC., nach starker Verdünnung 9,4, nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron 9,8 CC. Jodlösung gebraucht. Diese Differenzen deuten an, dass die Zersetzung nicht immer genau in derselben Weise verlaufe und dass möglicherweise Fehler in der Methode liegen.

Unter der gewöhnlichen Annahme der regelmässigen Zersetzung werden die verbrauchten CC. Zehntel-Jodlösung mit 0,0017 multiplicirt. Eine Controle der Methode kann durch Hinzuziehung einer andern unzweifelhaft feststehenden Zersetzung gegeben werden, da man das Gewicht des Schwefelwasserstoffs direct nicht feststellen kann, sondern nur durch Zersetzungsproducte und Wägung oder Messung derselben. Eine solche Zersetzung bietet uns die normale Lösung der arsenigen Säure dar, wie wir unter diesem Körper sehen werden.

Bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Jodlösung in natürlichen Gewässern hat Lersch die Befürchtung geäussert, dass die Resultate bei Gegenwart salpetrigsaurer Salze zu niedrig ausfallen müssen, weil beide Reactionen sich einander entgegenwirken. Fresenius*) hat jedoch nachgewiesen, dass bei einem Kohlensäure und doppelt kohlensaures Natron enthaltenden Wasser die Resultate ganz gleich bleiben, man mag salpetrigsaures Kali hinzufügen oder nicht.

Arsenige Säure.

($AsO_3 = 99$.)

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,00495 Grm. arseniger Säure.

Die arsenige Säure in einer Lösung von überschüssigem einfach kohlensaurem Natron wird von freiem Jod in Arseniksäure umgewandelt: §. 111.

$$AsO_3 + 2J + 2HO = AsO_5 + 2JH.$$

In saurer Lösung geht diese Zersetzung nur theilweise vor sich.

Man löst die feingepulverte Substanz in reinem einfach kohlensauren Natron durch Kochen auf, verdünnt, setzt Stärke zu und titrirt mit Zehntel-Jodlösung auf Blau. Die CC. mit obiger Zahl multiplicirt geben die arsenige Säure in Grammen. Man kann auch den Titer mit reiner arseniger Säure nehmen, die sich leicht darstellen lässt. In diesem Falle gehört die Analyse in den nächstfolgenden Abschnitt.

Da man aber die arsenige Säure selten fertig vor sich hat, sondern beim Ausscheiden dieselbe als Schwefelarsen, AsS_3, erhält, so war es wünschenswerth, auch dieses Schwefelarsen sogleich durch eine titrime-

*) Dessen Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 246.

trische Operation bestimmen zu können. Eine solche ist von Gräger*) angegeben worden. Wenn man das ausgeschiedene und gewaschene Schwefelarsen vom Filter spritzt, ihm kohlensaures Natron zusetzt und Stärke, so kann man durch Jod die arsenige Säure bestimmen. Es scheidet sich Schwefel aus, und es wird fünfmal soviel Jodlösung verbraucht, als wenn die arsenige Säure unmittelbar mit Jodlösung bestimmt worden wäre.

Die Lösung der arsenigen Säure ist mit $\frac{AsO_3}{2}$ dargestellt, und daraus entstehen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff $\frac{AsS_3}{2}$. Um diese zu zersetzen, müssen für die $\frac{S_3}{2}$ $1^1/_2$ At. Jod eintreten, und um $\frac{As}{2}$ in $\frac{AsO_5}{2}$ zu verwandeln, nochmal $2^1/_2$ At. Jod eintreten, im Ganzen also $1^1/_2 + 2^1/_2 = 5$ At. Jod gegen 1 At. arsenige Säure. Gräger verbraucht auf 10 CC. $^1/_{10}$-arsenige Säure 50,33 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung, was mit der Voraussetzung stimmt. Der Farbenumschlag dauert aber sehr lange, und eine bereits blau gebliebene Flüssigkeit wird oft noch nach $^1/_2$ Stunde wieder farblos.

Antimonoxyd.

(SbO_3.)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehntel-Jodlösung = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Zehntel-Jodlösung ist gleich
98. $^1/_2$ At. Antimon	$\frac{Sb}{2}$	61	0,61 Grm.	0,0061 Grm.
99. $^1/_2$ At Antimonoxyd	$\frac{SbO_3}{2}$	73	0,73	0,0073

§. 112. Das Antimonoxyd verhält sich in alkalischer Lösung ganz wie die arsenige Säure. Die Jodstärke wird davon mit grosser Energie entfärbt. Es kann ebenfalls mit Hülfe weinsteinsaurer Salze in alkalische Lösung übergeführt werden.

*) Die Maassanalyse, S. 77.

Nehmen wir das Atomgewicht des Antimons nach den neuesten Bestimmungen von Dexter und Dumas zu 122, so hat der krystallisirte Brechweinstein als das reinste leicht darzustellende Antimonoxydsalz die Zusammensetzung:

KO	47,11
SbO_3	146
C_8	48
H_4	4
O_{10}	80
HO	9
	334,11

und der Antimonoxydgehalt wäre $\frac{146 \,.\, 100}{334,11} = 43,69$ Procent.

Da das Antimonoxyd, SbO_3, auch antimonige Säure genannt, wie die arsenige Säure 2 At. Sauerstoff aufnimmt, um in Antimonsäure, SbO_5, überzugehen, so kommt auch davon nur $^1/_2$ Atom in den Zahlen der Rubrik vor.

0,2 Grm. krystallisirter Brechweinstein erforderten genau 12 CC. Zehntel-Jodlösung. Dies giebt 0,0876 Grm. Antimonoxyd = 43,8 Procent; ein andermal 12,05 CC. = 43,81 Procent Oxyd.

Es ist unter allen Umständen erforderlich, dass sich das Antimonoxyd in einer durch kohlensaures Alkali etwas übersättigten Lösung befinde. Brechweinstein löst sich ohne Fällung im kohlensauren Natron, weil er schon Weinsteinsäure enthält. Alle anderen Antimonoxydsalze können durch einen Zusatz von *Tartarus natronatus* in Lösung gebracht werden.

Wie die übrigen Antimonverbindungen, wie Schwefelantimon und Antimonsäure in äquivalente Mengen Oxyd umgewandelt werden können, ist eine von der Bestimmung des Oxyds ganz unabhängige Frage. So kann man z. B. Schwefelantimon in Salzsäure lösen, den Schwefelwasserstoff wegkochen und dann mit *Tartarus natronatus* und kohlensaurem Natron in Lösung bringen.

Man kann auch den Brechweinstein dadurch prüfen, dass man seine Jodwirkung mit einem gleichen Gewichte reinen Brechweinsteins vergleicht. Die gewonnenen CC. geben alsdann einfach den Procentgehalt durch eine Proportion.

Antimonoxyd lässt sich nicht durch Chromsäure bestimmen, weil sich in derselben Flüssigkeit ein Oxyd (Cr_2O_3) und eine Säure (SbO_5) bilden sollen.

Zur Bestimmung des Antimons empfiehlt Schneider*) dasselbe mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung zu fällen, das ausgewaschene Schwefelantimon mit Salzsäure zu zersetzen und den entwickelten Schwefel-

*) Pogg. 110, 634.

wasserstoff titrimetrisch zu bestimmen, indem man ihn in gemessener Menge von zehntel-arsenigsaurem Natron auffängt, und den Rest dieses Reagenses mit Jodlösung bestimmt. Es ist dies eine Schwefelbestimmung und Restmethode, während man bei demselben Verfahren das Antimon sehr leicht direct bestimmen kann. Das ausgewaschene Dreifach-Schwefelantimon zersetzt man in einem offenen Schälchen mit Salzsäure, bis jede Spur von Farbe verschwunden ist, setzt dann tropfenweise Wasser zu ohne eine Fällung von Algarothpulver zu veranlassen, löst in der Flüssigkeit einige Krystalle Seignettesalz, übersättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt das Antimon direct mit $^1/_{10}$-Jodlösung und Stärke. Die Resultate sind direct und sehr genau.

Zinn.

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0059 Grm. Zinn.

§. 113. Das Zinn hat ein Oxyd, SnO, und eine Säure, SnO_2. In der Ueberführung von Zinnoxydul in Zinnsäure hat man geglaubt genügende Anhaltepunkte zu finden, um das Zinn zu bestimmen. Man hat die Oxydation mit Chromsäure (Streng), mit Jodlösung und Chamäleon versucht, bei allen drei Oxydationsmitteln aber die seltsamsten Unregelmässigkeiten beobachtet. Bei zunehmender Verdünnung wurden immer kleinere Mengen des Oxydationsmittels verbraucht. Die Ursache dieser Unregelmässigkeit hat man wesentlich in dem im Wasser enthaltenen freien Sauerstoff zu finden geglaubt, allein mit Unrecht, denn diese Unregelmässigkeiten treten ein, wenn man fortwährend mit Zinnchlorürlösung selbst verdünnt, welche doch keinen freien Sauerstoff enthalten kann. Den eigentlichen Grund habe ich in der ersten Auflage bestimmt ausgesprochen. Dort heisst es I, S. 287: Dass das arsenigsaure Natron die Jodstärke entfärbt, muss offenbar der durch die vorhandene Basis erhöhten Affinität der arsenigen Säure zum Sauerstoff, um Arseniksäure zu bilden, zugeschrieben werden, gerade wie auch das Zink das Wasser nicht zersetzt, wenn nicht eine Säure vorhanden ist. Später hat Lenssen*) diesen Satz noch allgemeiner ausgesprochen und auch auf die Bildung von Oxyden in Säuren angewendet. Wenn durch die Oxydation eine Säure entsteht, z. B. Arseniksäure aus arseniger, so muss die Lösung neutral oder alkalisch sein, weil Anwesenheit von Alkali die Bildung von Säuren befördert; entsteht durch Oxydation ein Oxyd, wie aus Mangansäure das Manganoxydul, so muss die Flüssigkeit sauer sein. Will man z. B. Zinn-

*) Journ. f. prakt. Chem. 78, 193.

oxydul in saurer Lösung mit Jod bestimmen, so entsteht Zinnsäure und Jodwasserstoffsäure oder Zinnjodid, was selbst eine Säure ist. Es wird aber die Gegenwart alkalischer Körper die Bildung von Zinnsäure befördern, während die Gegenwart saurer Körper sie vermindert, und es geht deshalb in saurer Lösung die Bildung der Zinnsäure nicht bis zu Ende. Bei den meisten dieser Zersetzungen spielen verschiedene Affinitäten zugleich, und die Reaction hört auf, wenn die entgegenstehenden Affinitäten sich gerade das Gleichgewicht halten. Bei den guten und brauchbaren Methoden ist eine Reihe der Affinitäten so vorwaltend, dass die Zersetzung jedesmal bis zu Ende geht. Als Beispiele gelten: Uebermangansäure gegen Eisenoxydul, wo Manganoxydul und Eisenoxyd entstehen, zwei basische Körper, welche freie Säure verlangen; oder Chromsäure gegen Eisenoxydul mit demselben Grunde; ferner arsenigsaures Natron und Jod, wobei Arseniksäure und Jodwasserstoffsäure entstehen, zwei Körper, die die Gegenwart von Alkali verlangen, um sich bis zu Ende zu bilden. Diese Vorbetrachtung war nothwendig, um das Weglassen des in der ersten Auflage vorhandenen grossen Capitels „Chromsaures Kali gegen Zinnchlorür" zu erklären.

Die Zinnbestimmung durch Jod legt aber alle ihre Fehler ab, wenn sie in einer alkalischen Lösung geschieht. E. Lenssen*) wurde auf ganz theoretischem Wege zu dieser Methode geführt. Das Zinnchlorür ist in einfach- und doppelt-kohlensaurem Natron löslich, wenn eine genügende Menge eines weinsteinsauren Salzes vorhanden ist. Als solches wendet man am besten den Natronweinstein (*Tartarus natronatus*) an.

Man kann sich einer Auflösung bedienen, worin etwa 1 Theil *Tartarus natronatus* mit 3 Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons gelöst sind. Auch kann man eine kleine Menge Natronweinstein in der Zinnlösung auflösen, und dann mit kohlensaurem Natron übersättigen. Sollte sich eine Trübung zeigen, so fügt man grössere Mengen der gemischten Flüssigkeit hinzu, und sobald sich alles gelöst hat, ist die Flüssigkeit zur Bestimmung fertig. Man fügt Stärkelösung hinzu und Zehntel-Jodlösung bis die blaue Farbe eintritt. Die Zahlen sind ganz übereinstimmend, man mag mit Wasser verdünnen oder nicht.

Um sich gegen jede Unrichtigkeit der Atomgewichte zu sichern, kann man in gleicher Weise den Titer mit reinem Zinn nehmen. Ein solches hat man entweder in dem reinen Bancazinn, oder man stellt es aus Zinnchlorür (Zinnsalz) durch Auflösen in Salzsäure, Filtriren und Ausfällen mit reinem Zink her. Das Zinn löst sich in starker Salzsäure mit Wasserstoffentwicklung. Allein diese Operation nimmt viele Zeit in Anspruch. Um das käufliche Bancazinn in eine passendere Form zu bringen, schmilzt man es in einem Tiegel und giesst es hoch herab in bewegtes kaltes Wasser. Es vertheilt sich dann in eine Menge kleiner unregelmässiger dünner Plättchen, die getrocknet ganz glänzend bleiben. Die

*) Journ. f. prakt. Chemie [6] Bd. 78, S. 193.

Auflösung wird sehr beschleunigt, wenn man metallisches Platin mit dem Zinn in Berührung bringt, oder am besten, man legt das abgewogene Zinn (0,2 bis 0,4 Grm.) in einen Platintiegel, setzt starke reine Salzsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt den Tiegel in ein Sand- oder Wasserbad. Es löst sich alsdann das Zinn ohne alle Mühe vollständig sogar in der Kälte auf. Die Lösung wird in oben beschriebener Weise alkalisch gemacht und mit Zehntel-Jodlösung titrirt. Den Titer bemerkt man auf der Etiquette. Die Methode giebt genaue Resultate.

Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenoxydsalzen schien eine Zeit lang sich zur Bestimmung des Zinns zu eignen, bis eine genauere Prüfung zeigte, dass dabei dieselben Unregelmässigkeiten, wie zwischen Chromsäure und Zinn stattfänden. Wenn nämlich Zinnchlorür das Eisenchlorid vollkommen zersetzte, so hätte man in der nachherigen Bestimmung des Eisenoxyduls durch Chamäleon oder chromsaures Kali ein Maass des Zinnchlorürs.

In concentrirten Lösungen von Zinnchlorür, denen man ein Körnchen Schwefelcyankalium zusetzt, wird die rothe Farbe der Reaction mit Eisenchlorid sehr bald zerstört und die Flüssigkeit wird farblos, ein Beweis, dass das Eisenchlorid vollkommen zersetzt ist. Gegen Ende der Operation bleibt die rothe Farbe stehen. Es fragt sich nun, ob noch Zinnchlorür vorhanden ist. Man findet dies, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, Stärke zusetzt und dann Jodlösung hinzugiebt. Ist noch Zinnchlorür vorhanden, so tritt die blaue Farbe nicht sogleich ein, dagegen wohl, wenn kein Zinnchlorür mehr dagewesen ist.

Der Versuch zeigte, dass in concentrirten stark sauren Lösungen die Zersetzung so vollständig war, dass nur 1 oder 2 Tropfen Jodlösung die blaue Farbe hervorbrachten. In vorläufig sehr verdünnter Zinnlösung blieb aber neben der rothen Farbe des Schwefelcyaneisens so viel Zinnchlorür über, dass nun über 10 CC. Jodlösung angewandt werden mussten. Bringt man in grosser Verdünnung Zinnchlorür und Eisenchlorid zusammen, so kann man mit dieser Flüssigkeit beide Reactionen, das Verschwinden der Jodstärkefarbe und die Röthung durch Schwefelcyankalium zeigen. Sie können also unter Umständen neben einander ohne Zersetzung bestehen, und die Methode ist nicht zu gebrauchen.

Um die Richtigkeit der Lenssen'schen Methode zu prüfen, wurden 0,2 Grm. reines aus Zinnchlorür durch Zink gefälltes Zinn in einem Platintiegel gelöst, mit weinsaurem Kali-Natron und kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und dann mit Zehntel-Jodlösung ausgemessen. Es wurden 33,5 CC. verbraucht. Diese mit 0,0059 multiplicirt geben 0,19765 Grm. Zinn statt 0,2 Grm., also sehr nahezu dieselbe Zahl, und es stellt sich als sehr günstig heraus, dass die Zahlen im System richtig sind, während nach der Streng'schen Methode ein viel zu hohes Atomgewicht des Zinns herauskam.

Kaliumeisencyanid.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. zehntelunterschwefligs. Natron = 1 Prc. Substanz.	1 CC. zehntelunterschwefligs. Natron ist gleich
100. Kaliumeisencyanid . . .	$3KC_2N + Fe_2 + 3C_2N$	329,33	3,293 Grm.	0,032933 Gr.

Kaliumeisencyanid und Jodkalium zersetzen sich einander nicht. §. 114.
Bringt man aber zu einer concentrirten Lösung beider Salze freie Salzsäure, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod scheidet sich ab. Dies Verhalten ist von Ernst Lenssen *) zur Grundlage einer Bestimmung gemacht worden.

Es hat sich jedoch bei genauer Prüfung gezeigt, dass diese Zersetzung sehr von dem Grade der Verdünnung abhängig ist, und dass bei ungleichen Verdünnungen sehr abweichende Zahlen erhalten werden. Die Zersetzungsformeln sind:

$$1)\ 2(FeCy_3\,2K) + J = Fe_2Cy_6\,3K + JK.$$
$$2)\ Fe_2Cy_6\,3K + JK = 2(FeCy_3\,2K) + J.$$

Die Bedingungen dieser beiden Zersetzungen sind von C. Mohr in einer besondern Arbeit **) über die Einwirkung des Jodkaliums auf Kaliumeisencyanid nachgewiesen. In sehr verdünnten Lösungen kann Eisenchlorid und Ferridcyanwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung bestehen. Es gilt also die Formel 1) für die Concentration, die Formel 2) für starke Verdünnungen. Ebenso kann bei Verdünnung und in der Kälte Blutlaugensalz neben freiem Jod bestehen. Durch Erwärmen geht die Zersetzung nach der entgegengesetzten Formel vor sich. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Blutlaugensalzlösung bedingt durch Erwärmen eine erneuerte Jodaufnahme unter Entstehung von Kaliumeisencyanid. Man kann die Flüssigkeit über der Spirituslampe abdampfen und den Process bis zu einer gewissen Grenze verfolgen, wo auch in der Siedhitze Jod ausgeschieden wird. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung, bevor das letzterwähnte Stadium eingetreten ist, auf ein

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, S. 240.
**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 105, S. 60.

mit Stärkekleister bestrichenes Papier, so sieht man erst beim Erkalten die Jodstärkereaction eintreten. Eine Lösung nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, zeigt in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums, beim Erkalten eine braunrothe von ausgeschiedenem Jod. Dieselben Erscheinungen, welche eine Kaliumeisencyanidlösung auf Jodkalium ausübt, findet man wieder, wenn man die beiden Salze in allmälig steigender Verdünnung mit concentrirter Salzsäure versetzt. An einer bestimmten Grenze angekommen, wird unter den angegebenen Bedingungen keine Jodausscheidung stattfinden. Die Erscheinung der Nachbläuung trat bei diesen Versuchen ein und nahm jede Sicherheit über die Endwirkung weg.

4 Grm. Kaliumeisencyanid wurden in 100 CC. Wasser gelöst und je 10 CC., enthaltend 0,4 Grm. Salz, in ein Becherglas auslaufen gelassen, und 0,5 Grm. Jodkalium, in 5 CC. Wasser gelöst, hinzugefügt. Nachdem die verdünnende Menge Wasser und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugegeben waren, wurde die jodometrische Prüfung mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurer Natronlösung ausgeführt.

CC. Wasser.	CC. $^2/_{10}$ S_2O_2, NaO.	Gefundenes Gewicht Fe_2Cy_6, 3 K.
1) —	10,2	0,3359
2) —	10,1	0,3326
3) 10	3,1	0,102
4) 20	1,5	0,0461

Wenn man aber eine gewogene Quantität Kaliumeisencyanid mit Jodkalium in möglichst wenig Wasser löst und Salzsäure zugiebt, so kann man die Flüssigkeit reichlich verdünnen, ohne die Fehlerquelle zu berühren, die sich bei der vorhergehenden Versuchsreihe ausgesprochen hat.

Auf dieser Reaction beruht die von Lenssen angegebene Ferridcyanbestimmung, wonach die jodometrische Prüfung nach Bunsen's bekanntem Verfahren ausgeführt wird. Zur Controlirung dieses Verfahrens wurden 0,4 Grm. Substanz in wenig Wasser gelöst, mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und in steigender Verdünnung das freigewordene Jod durch die unterschwefligsaure Natronlösung ermittelt.

CC. Wasser.	CC. $^2/_{10}$ S_2O_2, Na O.	Grm. Salz.	Procente.
1) —	12,5	0,4116	104,1
2) 50	12,2	0,4017	100,42
3) 100	11,9	0,3919	97,97
4) 150	12	0,3952	98,8
5) 200	12,4	0,4083	102,07

Beim Vergleichen der Zahlenwerthe zeigen sich merkbare Schwankungen in den Resultaten. Meistentheils erhält man eher etwas zu viel als zu wenig. Selbst die Beleganalysen von Lenssen gaben in mehreren Proben von $1^1/_2$ bis 2 Proc. über den wahren Gehalt hinaus. Als praktisches Resultat geht daraus hervor, dass man nicht vor dem Zusatze der Salzsäure verdünnen darf.

Es liess sich jedoch aus dem Verhalten des Zinkeisencyanürs zu Jod und dem des Zinkeisencyanids in salzsaurer Lösung eine Methode der Cyanidbestimmung ermitteln, welche von den störenden Umständen nicht berührt wird. Es tritt alsdann die Ausscheidung eines Körpers ein, welcher sich der Massenwirkung durch seine Cohäsion vollkommen entzieht. Da Zinkeisencyanür von freiem Jod nicht angegriffen wird und Zinkeisencyanid in Salzsäure etwas löslich ist, so findet bei Gegenwart von Jodkalium und Zinkvitriol der Austausch in fortschreitender Weise statt, bis alles Cyanür in Cyanid umgesetzt ist. Hieraus ergiebt sich das praktische Verfahren, wonach die gewogene Menge Substanz in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und Jodkalium in Substanz zugegeben wird. Man setzt nun Salzsäure zu, bis die Säure entschieden vorwaltend ist, und einen Ueberschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft nach einiger Zeit mit einer kaltgesättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natron so weit ab, dass ein mässiger Ueberschuss von letzterem Salze vorhanden ist.

Es ist nun alles Zinkeisencyanid in Zinkeisencyanür übergegangen und eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, welche auf den ausgeschiedenen Körper nicht wirkt, demnach keine Rückbildung zulässt und mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Man setzt demnach Stärkelösung hinzu und entfärbt mit unterschwefligsaurem Natron, oder man giebt von diesem einen kleinen Ueberschuss und geht mit Zehntel-Jodlösung rückwärts bis zur blauen Farbe.

Die vom unterschwefligsauren Natron entbläuete Flüssigkeit enthält einen rein weissen Niederschlag (Zinkeisencyanür) ohne die geringste Beimischung von Gelb. Die Endreaction erscheint mit der grössten Schärfe und verschwindet nicht wieder.

Wenn man nicht anfangs mit Salzsäure ansäuert und rückwärts mit Natron abstumpft, so enthält der Niederschlag eine kleine Menge Zinkeisencyanid, und die Jodbestimmung zeigt auch einen Verlust. Die Beleganalysen wiesen den hohen Grad von Genauigkeit nach, der sich nach diesem Verfahren erreichen lässt.

$Fe_2 Cy_6$, 3 K.	CC. $^2/_{10}$ $S_2 O_2$, Na O.	Gefunden.	Procente.
1) 0,478 Grm.	14,51	0,4808	100,58
2) 0,9785 „	29,43	0,97803	99,95
3) 0,5645 „	17,22	0,5670	100,45
4) 0,182 „	5,492	0,18146	99,70
5) 0,2715 „	8,28	0,2726	100,4
			Mittel: 100,21

Es ist demnach hierdurch eine directe leicht auszuführende und sehr sichere Methode zur Bestimmung des Kaliumeisencyanids gefunden.

---

§. 115. Zink.

Die Methode beruht auf der Umsetzung von Zinkeisencyanid mit Jodkalium in Zinkeisencyanür und freies Jod, wobei das freie Jod das Maass des Zinks ist. Diese Umsetzung findet in neutraler Lösung, leichter und schneller aber in saurer Lösung, statt.

Kaliumeisencyanid wird in neutraler Lösung von Jodkalium nicht zersetzt und auch nicht in essigsaurer Lösung, weil Essigsäure das Jodkalium nicht zersetzt, und die Umsetzung zwischen Jodwasserstoffsäure und dem Kaliumeisencyanid vor sich geht.

Zinksalze geben mit Kaliumeisencyanid einen gelben Niederschlag von Zinkeisencyanid, welcher in Säuren unlöslich ist. Bringt man diesen Niederschlag ausgewaschen mit Jodkalium und Stärkelösung, die in diesem Falle frisch und ohne Chlorzink bereitet sein muss, zusammen, so entsteht sogleich die blaue Farbe der Jodstärke. Lässt man nun hierzu $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron fliessen, so verschwindet die blaue Farbe und in der Flüssigkeit befindet sich der weisse Niederschlag von Zinkeisencyanür. Die Versuche gaben mit reinen Stoffen sehr übereinstimmende Zahlen, entsprachen jedoch bei wirklichen Zinkbestimmungen nicht

den gehegten Erwartungen. Die Fällung des Zinkes geschieht natürlich mit einem kleinen Ueberschuss von Kaliumeisencyanid, welcher durch einen Tüpfelversuch auf Filtrirpapier constatirt wird. Ein Ueberschuss von Kaliumeisencyanid sollte nun eigentlich in essigsaurer Lösung keine Einwirkung ausüben, allein es zeigten sich dennoch ungleiche Resultate. Die Abscheidung des Ueberschusses durch eine Filtration würde die Arbeit unbequem verlängern, da dieser Niederschlag sehr leicht durch das Filtrum durchläuft und die Flüssigkeit langsam ablaufen lässt.

Ebenso muss auch das Eisenoxyd aus der Zinklösung entfernt sein, und darf auch nicht als essigsaures Eisenoxyd vorhanden sein, obgleich dies im reinen Zustande weder auf Jodkalium noch Kaliumeisencyanid wirkt.

Bei ungleichen Mengen überschüssigen Kaliumeisencyanids bei Zusatz von essigsaurem Natron wurden so ungleiche Zahlen erhalten, dass die Methode bis jetzt noch nicht empfohlen werden kann.

Quecksilber. §. 116.

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,020 Grm. Quecksilber,
1 CC. „ „ = 0,027102 „ Quecksilberchlorid.

Nach Dr. Hempel. Diese Methode beruht auf der Ueberführung von Quecksilberchlorür in Quecksilberjodid mittelst freien Jods, und Rückmessung des nicht verbrauchten Jods mit unterschwefligsaurem Natron. Eine auf dieselben Körper bezügliche Aeusserung in der ersten Auflage dieses Werkes (II, S. 65) hatte den Fall vor Augen, diese Ueberführung in einer Operation zu bewerkstelligen, was allerdings nicht geht. Indem Hempel einen „bedeutenden Ueberschuss“ der Jodlösung anwandte, hat er die Schwierigkeiten der Methode beseitigt. Hat man Quecksilberoxydulsalze, so fällt man dieselben durch Salzsäure oder Kochsalzlösung und wäscht das gebildete Quecksilberchlorür auf einem Filtrum aus, spritzt es vom Filtrum in eine Flasche mit Glasstöpsel, und fügt aus einer Bürette Zehntel-Jodlösung hinzu, bis unter lebhaftem Schütteln das Quecksilberchlorür verschwunden ist. Tritt eine Ausscheidung von rothem Quecksilberjodid ein, so fügt man Jodkaliumlösung zu, bis sich die Flüssigkeit aufgehellt hat und nunmehr die Farbe des gelösten Jods zeigt. Jetzt setzt man Stärke zu, und nimmt die blaue Farbe mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron weg, und dann wieder aus derselben Bürette Zehntel-Jodlösung bis die Jodstärkereaction eben wieder eintritt. Indem man die CC. des unterschwefligsauren Natrons von jenen der Jodlösung abzieht, erhält man den Werth des Quecksilbers in CC. Zehntel-Jodlösung ausgedrückt.

Hat man Quecksilberoxydsalze oder Chlorid, so muss dies erst in Quecksilberchlorür übergeführt werden. Im Falle die Flüssigkeit kein Chlor enthält, muss man etwas Kochsalzlösung zusetzen. Man löst nun in der Flüssigkeit eine genügende Menge Eisenvitriol auf und setzt Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu. In dieser alkalischen Lösung verwandelt das Eisenoxydul das Quecksilberchlorid in Chlorür. Nachdem öfters umgeschüttelt, fügt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, und digerirt bis der anfangs schwärzliche Niederschlag ganz weiss geworden ist, d. h. bis alles gefällte Quecksilberoxydul in Quecksilberchlorür übergegangen ist. Man sammelt auf einem Filtrum, wäscht aus und verfährt nun wie oben.

---

§. 117. Kupfer.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natr. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron ist gleich
101. 2 At. Kupfer	2 Cu	63,36	0,6336 Grm.	0,006336 Gr.
102. 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	0,7936 „	0,007936 „

Versetzt man eine Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Jodkalium, so scheidet sich Kupferjodür (Cu_2J) als ein schmutzig weisses Pulver ab und freies Jod löst sich in dem im Ueberschusse zugesetzten Jodkalium:

$$2(CuO + SO_3) + 2KJ = Cu_2J + 2(KO + SO_3) + J.$$

Auf diese Thatsache hin gründete de Haen*) seine Kupferbestimmungsmethode. Er wandte zur Bestimmung schweflige Säure und Jodlösung an, an deren Stelle wir das viel haltbarere und in gleichem Sinne wirkende unterschwefligsaure Natron anwenden. Die Ausscheidung des Jods beruht weniger auf einer mangelnden Affinität zum Kupfer, als in der Unlöslichkeit des Kupferjodürs, wodurch die Hälfte des Jods nothwendig ausser der Verbindung gesetzt wird. Es dürfen natürlich keine andere Stoffe vorhanden sein, welche ebenfalls Jod ausscheiden, wie Eisenoxyd, Chlor, salpetrige Säure, und ausserdem darf keine zu grosse Verdünnung vorhanden sein, in welchem Falle das Kupferjodür etwas löslich

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91, S. 237.

ist und dann die zweite Hälfte des Jods aufnimmt. Geringere Verdünnungen von 100 CC. Flüssigkeit auf 0,5 Grm. Kupfer schaden nicht. Die Methode ist sehr anwendbar, wenn die schädlichen Stoffe entweder nicht vorhanden sind, oder leicht beseitigt werden können. Das Eisenoxyd wird schon im Laufe der Analyse durch zweimalige Fällung mit Ammoniak ausgeschieden, freies Chlor lässt sich wegkochen, und Salpetersäure kann durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak neutralisirt werden. Es lässt sich also die gewöhnlich vorhandene ammoniakalische Kupferlösung nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure und Wiederauflösen des Niederschlags mit Salzsäure geradezu anwenden. Ganz besonders günstig wirkt ein starker Zusatz von Salmiaklösung, womit immer die richtigsten Zahlen erhalten wurden. Die ganze Operation der Ausscheidung des Jods und Bestimmung macht man am besten in einer Stöpselflasche, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Kochsalzlösung. Das starke Schütteln bringt alle Theile in Berührung mit einander und befördert wesentlich die Ausscheidung des Kupferjodürs, und somit die Entstehung des freien zu messenden Jods.

Es wurden **0,3335** Grm. reines Kupfer in einer Stöpselflasche in Salpetersäure gelöst, die salpetrige Säure ausgeblasen, dann mit Ammoniak etwas gefällt und mit Salzsäure wieder eben die Fällung zur Lösung gebracht. Ausserdem wurde eine ansehnliche Menge Salmiaklösung zugesetzt, dann mit Jodkalium gefällt und das verschlossene Glas unter öfterem Umschütteln hingestellt. Es wurde Stärkelösung zugesetzt und die Entfärbung durch zehntelunterschwefligsaures Natron zuletzt tropfenweise vollendet. Man sieht das Ende der Erscheinung sehr schön daran, dass ein hineinfallender Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit noch durch eine lichtere Farbe sichtbar ist. Es wurden 52,6 CC. verbraucht. Diese mit 0,006336 multiplicirt geben **0,3333** Grm. Kupfer statt 0,3335 Grm.

Ein anderes Stück Kupferdraht wog **0,4916** Grm. Kupfer, und bei gleicher Behandlung wurden 77,6 CC. verbraucht. Diese geben **0,4916736** Grm. Kupfer, also mit sehr grosser Uebereinstimmung.

De Haen empfiehlt die Messung des Jods sogleich nach der Fällung vorzunehmen und nicht damit zu warten. Ich fand diese Vorschrift nicht richtig. Sehr häufig zeigt die Flüssigkeit ein Nachbläuen, nachdem sie schon einmal entfärbt war. Dies rührt offenbar von noch nachträglich ausgeschiedenem Jod her. Da ist es nun in jedem Falle richtiger, die Ausscheidung in einem verschlossenen Gefässe bei noch concentrirter Lösung vollkommen abzuwarten, als durch Zusatz des unterschwefligsauren Natrons die Flüssigkeit vor vollendeter Ausscheidung zu verdünnen, und dadurch der Ausscheidung selbst entgegen zu wirken. Die Methode ist sehr gut, wenn sie mit diesen Vorsichtsmaassregeln ausgeübt wird. Auch soll man einen Ueberschuss von Jodkalium vermeiden und lieber nach der Entfärbung noch einmal mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung prüfen, ob genug davon vorhanden war. Eine überschrittene Messung kann man mit Zehntel-Jodlösung corrigiren und wieder in Ordnung bringen.

Trotz dieser günstigen Zeugnisse haben sich bei veränderten Verhältnissen Unregelmässigkeiten gezeigt, welche den Werth der Methode sehr beeinträchtigten. Meidinger beobachtete, dass frisch gefälltes und ausgewaschenes Kupferjodür freies Jod aufnehme. Carl Mohr fand dies bestätigt, und noch ferner, dass ein Ueberschuss von Jodkalium in merkbarer Weise auf den Niederschlag einwirkt. Setzt man zu Jodkaliumlösung eine schwach saure Lösung von Kupfervitriol, indem man diese tropfenweise zugiebt, so verschwinden die ersten Fällungen von Kupferjodür sogleich beim Vermischen. Es verhält sich demnach das Kupferjodür wie das Chlorür, welches mit Chlorkalium und Chlornatrium leicht lösliche Doppelsalze bildet. Eine Versuchsreihe mit reinem Kupfervitriol ausgeführt zeigte, dass die Resultate ansehnlich von dem wahren Werthe abwichen, wenn man die Verdünnungen stark änderte oder ungleiche Mengen Jodkalium im Ueberschuss zusetzte.

---

§. 118. Eisen.

1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron = 0,0056 Grm. Fe,
1 CC. „ „ „ = 0,0072 „ FeO,
1 CC. „ „ „ = 0,0080 „ Fe_2O_3.

1) Durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron.

Wenn ein saures Eisenoxydsalz mit Jodkalium zusammenkommt, so zersetzen sich die Jodwasserstoffsäure und das Eisenoxyd:

$$Fe_2O_3 + JH = 2FeO + J + HO.$$

Es ist dies ebenfalls eine von den unvollständigen Zersetzungen, wo die Grösse der Zersetzung von der Verdünnung abhängt. Die Umstände dieser Zersetzung sind von Carl Mohr*) in einer besonderen Arbeit entwickelt worden. Es geht daraus hervor, dass das Jod in sehr verdünnten Lösungen sich sogar mit dem Eisenjodür zu Jodid verbindet, und diese Affinität ist natürlich der Ausscheidung des Jods gerade entgegengesetzt. Es verliert jedoch die Methode alle diese Unarten, wenn man die Zersetzung durch Erwärmen befördert. Es ist mir dadurch gelungen, eine der einfachsten und schönsten Eisenbestimmungen aufzustellen**). Die gewöhnliche Maassbestimmung des Eisens beruht auf der Oxydation des Oxyduls zu Oxyd mittelst übermangansauren Kalis oder chromsauren Kalis. Dieser Bestimmung muss nothwendig die Reduction des Oxyds zu Oxydul vorausgehen, wenn das Eisen als Oxyd vorhanden ist. Wir haben

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 53.
**) Ebendas. Bd. 113, S. 258.

oben die Reduction durch Zink kennen gelernt. Ausser der Schwierigkeit reines Zink zu haben, erfordert dieselbe längere Zeit und man hat kein rechtes Zeichen, dass die Reduction vollendet ist. Da in den meisten natürlichen Erzen das Eisen als Oxyd vorhanden ist, so wird die Arbeit bedeutend abgekürzt, wenn man das Oxyd durch eine sichere Operation zu Oxydul reduciren kann, welche die Bestimmung sogleich in sich schliesst. Das ist der Zweck der in Rede stehenden Methode.

Das zu bestimmende Eisen muss als Oxyd vorhanden sein und darf kein Oxydul enthalten. Man kann dies leicht durch Kaliumeisencyanid, welches damit keine blaue Farbe geben darf, prüfen, oder auch durch Chamäleonlösung, von welcher der erste Tropfen schon roth machen muss. Diese Bedingung lässt sich dadurch leicht erfüllen, dass man in die salzsaure Lösung des Eisensalzes einige Körnchen chlorsaures Kali, oder künstliches Manganhyperoxyd hineinwirft und durch Kochen den Chlorgeruch vertreibt. Das Manganhyperoxyd hat den Vorzug, dass man an dem Verschwinden der olivengrünen Farbe das Freisein von Chlor mit den Augen erkennt.

Die Lösung des gewogenen Eisensalzes bringe man in die mit gut schliessendem Glasstöpsel verschliessbare Flasche (Fig. 90) von 300 bis 400 CC. Inhalt, setze etwas Salzsäure zu und eine genügende Menge Jodkalium. — Man verstopfe und setze das Glas längere Zeit einer Temperatur von 50 bis 60° C. aus, indem man es auf warmem Wasser schwimmen lässt. Man lässt etwas abkühlen, bis sich die meisten Joddämpfe verdichtet haben, öffnet den Stopfen, setzt etwas Stärke zu und giebt nun zehntel-unterschwefligsaures Natron zu bis zum Entfärben. Man erwärmt noch einmal, um zu sehen, ob eine Nachbläuung stattfindet. Auch diese nimmt man mit der Maassflüssigkeit hinweg, bis bei fernerem Erwärmen die Flüssigkeit ganz farblos bleibt. Bei genügender Digestion ist die Zersetzung in $^1/_2$ Stunde vollständig.

Fig. 90.

Digerirflasche zur Jodentwicklung.

Die Resultate sind sehr übereinstimmend und im System richtig.

Um die Methode auf die Constanz ihrer Resultate zu prüfen, bereitet man sich eine Lösung, welche im Liter 10 Grm. Eisen als Oxyd enthält. Eine solche stellt man am besten aus Eisenoxyd-Ammoniakalaun dar. Sein Atomgewicht ist 482 und diese Zahl enthält 2 Atome oder 56 Theile metallisches Eisen. Es berechnet sich die Menge, welche genau 10 Grm. Eisen enthält, zu 86,071 Grm. Löst man diese Menge in einer Literflasche unter Zusatz von 100 CC. reiner Salzsäure auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in jedem CC. 0,010 Grm. metallisches Eisen enthält. Unabhängig vom System und von der Richtigkeit der Zehntel-Lö-

sung des unterschwefligsauren Natrons kann man mit dieser Flüssigkeit den Werth der Maassflüssigkeit in Grammen von reinem Eisen bestimmen. Man pipettirt 20 oder 40 CC. in eine Stöpselflasche, setzt etwas Salzsäure und Jodkalium zu, erwärmt bei verschlossener Flasche und nimmt nun die Bestimmung in bekannter Weise vor. Man erfährt dadurch, wie viel CC. der unterschwefligsauren Natronflüssigkeit gleich 0,2 oder 0,4 Grm. reinen Eisens sind, also wie viel Eisen jeder einzelne CC. vorstellt, wenn man 0,2 oder 0,4 durch die Zahl der verbrauchten CC. dividirt.

10 CC. der Eisenalaunlösung = 0,10 Grm. Eisen erforderten 17,85 CC. Zehntel-Flüssigkeit = 0,09996 Grm. Eisen statt 0,1 Grm., 20 CC. erforderten 35,65 CC. = 0,1996 Grm. statt 0,2 Grm.

0,250 Grm. Eisendraht abgewogen in Salzsäure gelöst und mit Manganhyperoxyd oxydirt erhielten 44,9 CC. = 0,251 Grm. Eisen.

1 CC. der Eisenlösung verbrauchte 17,8 CC. $^1/_{100}$-unterschwefligsaures Natron = 0,009968 Grm. Eisen statt 0,010 Grm.

Wendet man eine unzureichende Menge Jodkalium an, so erscheint die blaue Farbe der Jodstärke ebenfalls, und wird auch durch unterschwefligsaures Natron weggenommen, allein man erkennt dann noch die gelbe Farbe des Eisenchlorids. Nach einiger Zeit überläuft die ganze Flüssigkeit mit der blauen Farbe wieder, und nimmt man diese wieder weg, so wiederholt sich dieser Vorgang so oft, bis zuletzt alles Eisenoxyd in Oxydul übergegangen ist, und die Flüssigkeit farblos erscheint. Man sieht also, dass zu der Umsetzung zwischen Eisenoxyd und Jodwasserstoff eine gewisse Zeit nothwendig ist, und zwar eine um so längere, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Durch Wärme wird diese Zeit zwar abgekürzt, allein in der Wärme tritt auch die blaue Farbe der Jodstärke weniger rasch hervor als in der Kälte und es ist eine Einwirkung der freien Salzsäure auf die gebildete Tetrathionsäure zu befürchten.

Setzt man der Eisenlösung einige Tropfen Rhodankalium zu, so erscheint die bekannte blutrothe Färbung, und diese wird von dem unterschwefligsaurem Natron weggenommen und verschwindet endlich ganz. Allein die Einwirkung ist in der Kälte nicht rasch und in der Wärme findet eine Einwirkung auf das Rhodankalium statt, so dass man davon keinen nützlichen Gebrauch machen kann. Das einzig richtige Verfahren ist also das oben beschriebene: Zersetzung des Eisenchlorids mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure in der Wärme in geschlossenen Gefässen und Ausmessen nach dem Erkalten.

Die kurz vorher beschriebene Erscheinung hängt mit einer Bestimmungsmethode zusammen, welche Scherer vorgeschlagen hatte. Er lässt das unterschwefligsaure Natron in die Eisenchloridlösung einfliessen, wodurch eine dunkle violette Färbung entsteht, die allmälig, in der Wärme etwas rascher, verschwindet. Das Ende der Operation sollte daran erkannt werden, dass keine violette Färbung mehr durch das Hypersulfit einträte. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass in diesem Falle schon viel

von dem letzteren im Ueberschuss vorhanden ist, und dass man eine ansehnliche Menge Jodlösung rückwärts gebrauchen muss, um mit Stärke die blaue Farbe zu erzeugen. Kremer und Landolt*) haben wirklich dies Rückmessen vorgeschlagen, und um die Wirkung der freien Säure auf die gebildete Tetrathionsäure zu mildern, stumpfen sie erst die freie Säure mit Natron ab, setzen aber dann überflüssiger Weise essigsaures Natron zu, und nehmen die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds wieder mit Salzsäure weg. Da die ganze Einwirkung nur zwischen Eisenoxyd und Jodwasserstoffsäure stattfindet, so kann eine Säure, welche Jodkalium nicht zersetzt, auch hier keine Anwendung finden, und wirklich wird essigsaures Eisenoxyd weder von Jodkalium, noch von unterschwefligsaurem Natron zersetzt oder verändert. Es ist also auch ganz unrichtig, wenn einige Lehrbücher der Titrirmethode die Sache so vorstellen, als wenn die schwachsaure Natur des essigsauren Eisenoxyds den richtigen Verlauf der Umsetzung bedinge. Die Kremer-Landolt'sche Methode würde also einfach darin bestehen, dass man mit kohlensaurem Natron den Ueberschuss der zur Lösung nöthigen Salzsäure abstumpfte, dann mit Ueberschuss von $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron einginge, und zuletzt mit $^1/_{10}$-Jodlösung zurückmässe. Damit bliebe die Bestimmung immer eine Restmethode und bei kleinen Mengen Eisen gar nicht anzuwenden, weil sich Differenzen zwischen grösseren Mengen auch gleichgestellter Flüssigkeiten immer ergeben, während die Messung des ausgeschiedenen Jods eine directe Methode ist, die nur eine Flüssigkeit gebraucht und bei Abwesenheit von Eisenoxyd auch gar keine blaue Farbe erzeugt.

Es hat nun ferner Oudemans jun.**) gesucht die Arbeit ohne vorherige Umsetzung mit Jodkalium durch einen Zusatz weniger Tropfen Kupfervitriollösung und Rhodankalium zu beenden. Diese Methode hat sich mir als vollkommen unbrauchbar herausgestellt, denn es entsteht immer gegen Ende ein trübmachender Niederschlag von Kupferrhodanür, der jede weitere Unterscheidung unmöglich macht. Wenn man trotz des Niederschlags mit unterschwefligsaurem Natron vollkommen die Farbe fortnimmt, und noch einige Tropfen Kupferlösung zusetzt, so vermehrt sich der Niederschlag bedeutend und es tritt wieder die rothe Farbe des Eisenrhodanids auf. Es hängt also die Menge des zuzusetzenden Hypersulfits von der Menge des zugesetzten Kupfervitriols ab. Dies ist wirklich die erste vorgeschlagene Methode, wo zwei Indicatoren mitspielen. Allein der Kupfervitriol ist an sich kein Indicator, sondern er spielt selbst in der Zersetzung mit, zerstört einen Theil des Hyposulfits, der nachher dem Eisenoxyd auf die Rechnung gesetzt wird. Wenn man Kupfervitriol mit unterschwefligsaurem Natron zusammenbringt, gelinde erwärmt und nun Rhodankalium zusetzt, so entsteht der graublaue Niederschlag, welcher dem Kupferjodür ähnlich sieht. Natürlich ist auf seine

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 214.
**) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 129.

Entstehung ein Theil des unterschwefligsauren Natrons verwendet worden, und das ist falsch bei einem Indicator. Dieser darf erst zu Worte kommen, wenn die Hauptoperation vollendet ist, wie bei Jodstärke, chromsaurem Silberoxyd und andern. Es liegt übrigens gar kein Bedürfniss zu dieser Abänderung vor, da schon viel schärfere Methoden existiren. Die Beurtheilung des Endes der Operation ist bei Oudemanns viel unsicherer, als bei jeder der anderen Methoden. Der Entdecker empfiehlt allerdings wenig Kupferlösung anzuwenden, allein er weiss ja auch nicht, wie viel Eisenoxyd er vor sich hat, und bringt also ein willkürliches Element in die Arbeit.

A. Winkler *) hat empfohlen, das Eisenchlorid durch eine Lösung von Kupferchlorür zu messen, bis die röthliche Färbung von einigen Tropfen Rhodan-Kaliumlösung verschwindet. Die Einwirkung geht schon in der Kälte vor sich, allein die geringe Haltbarkeit der Kupferchlorürlösung, die man kaum ohne blaue Färbung in die Bürette eingiessen kann, dürfte dieser Methode im Wege stehen. Das Titernehmen macht ungefähr so viele Mühe, wie eine Eisenbestimmung, und dies würde bei Eisenhütten als ein grosser Nachtheil angesehen werden.

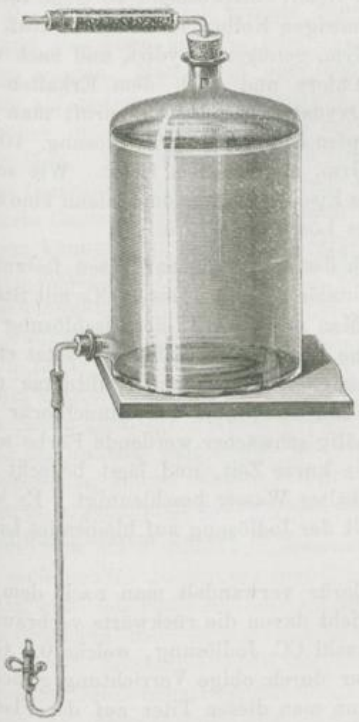
b. Durch Zinnchlorür und Jodlösung.

Penny hatte schon das Zinnchlorür zur Reduction von Eisenchlorid benutzt und das Ende der Zersetzung daran zu erkennen geglaubt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit Rhodankalium keine rothe Farbe mehr erzeugte. Einen Ueberschuss von Zinnchlorür konnte er dadurch nicht erkennen. Wallace **) benutzte das Zinnchlorür zur Reduction des Eisenchlorids und maass dann das Oxydul mit Chamäleon oder chromsaurem Kali. Auch hier kann leicht ein Ueberschuss von Zinnchlorür vorhanden sein, da im letzten Augenblicke die Farbe des Eisenchlorids schon sehr licht ist und die Einwirkung auch nicht so plötzlich vor sich geht, wie bei anderen Zersetzungen. Diesen Ueberschuss hat Fresenius ***) durch Jodtinctur zurückgemessen, und dadurch ein sehr brauchbares Verfahren zur Bestimmung des Eisens aufgestellt. Wenn man mit der grössten Vorsicht das Zinnchlorür bis zum Verschwinden der gelben Färbung tropfenweise zugiebt, so findet sich nach dem Erkalten, dass immer eine gewisse Menge Jodlösung zur Hervorbringung der blauen Farbe nothwendig ist, dass also Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden war. Die Zinnchlorürlösung bereitet man, wie schon bemerkt, am besten durch Auflösen von Stanniol oder in Wasser ausgegossenem Bancazinn in erwärmter reiner Salzsäure, wobei ein Stück hineingelegtes Platin sehr förderlich durch Bildung eines galvanischen Elementes wirkt. Käufliches festes Zinnchlorür löst sich niemals vollkommen klar, sondern zeigt im-

*) Journ. f. prakt. Chem. 95, 417; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 423.
**) Dingl. polyt. Journ. 149, 440.
***) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 26.

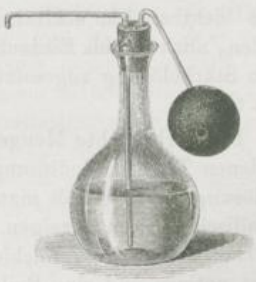
mer einen Niederschlag von Zinnsäure. Um dasselbe zu verwenden, fügt man Stanniol und Salzsäure hinzu, und erwärmt längere Zeit. Es klärt sich dann alles auf, und die Flüssigkeit kann filtrirt benutzt werden. Da sich Zinnchlorür sehr schnell oxydirt, so muss man öfter den Titer nehmen. Um dasselbe haltbarer zu machen, bewahre man es unter einer Schichte Petroleum, und gebe der Flasche zugleich eine Gestalt, welche erlaubt, Pipetten sehr leicht damit zu füllen. Eine mit Tubulus am Boden versehene Flasche, Fig. 91, ist mit einer Abflussröhre versehen, die unten umgebogen ist, und deren aufsteigender Schenkel mit einer Kautschukröhre und Quetschhahn versehen ist. Man steckt die Pipette mit der Spitze in diese Kautschukröhre, öffnet den Quetschhahn und lässt die Flüssigkeit etwas über die Marke steigen, dann lässt man bis an die Marke ausfliessen, und fällt die Pipette in das zu verwendende Gefäss aus. Auf der Zinnlösung schwimmt eine etwa 10^{mm} hohe Schichte von Petroleum, welche den Zutritt der Luft vollkommen abschliesst. Bei mehreren Titerstellungen in Zwischenräumen von mehreren Wochen fand sich der Titer so vollkommen gleich, dass man vielmehr eine kleine

Fig. 91.



Aufbewahren von Zinnchlorür.

Fig. 92.



Einfüllen von Zinnchlorür in die Bürette.

Abnahme der Jodlösung in der Bürette durch einen vermehrten Gebrauch derselben erkannte. Will man aus diesem Gefässe in eine Bürette ausfüllen, so setzt man ein kleines umgebogenes Glasröhrchen zuerst auf. Arbeitet man nur mit der Bürette, so kann man auch in einer gewöhnlichen cylindrischen Spritzflasche das Zinnchlorür aufbewahren, wo man

ebenfalls eine Schichte Petroleum auf die Lösung giesst. Durch Einblasen von Luft steigt die Zinnchlorürlösung vom Boden auch in die Steigröhre, und aus ihrem herabgehenden Schenkel in die Bürette. Auch dient dazu sehr gut die Flasche mit Kautschukkugel, Fig. 92, mit Petroleumschichte.

Das Zinnchlorür ist hier nur der Vermittler und die eigentliche Maassflüssigkeit ist die Jodlösung, die einen bestimmten Titer haben muss, oder den man, in diesem Falle am besten auf metallisches Eisen, in Form von Chlorid gebracht, nimmt.

Die dazu dienende Eisenflüssigkeit stellt man entweder, wie oben (Seite 289) aus Eisenoxydammoniakalaun, oder aus reinem biegsamen Eisendraht dar, von dem man 10,03 Grm., entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in einem schiefligenden langhalsigen Kolben in Salzsäure löst, mit chlorsaurem Kali, von welchem 3,6 Grm. genügen, oxydirt, und nach vollständigem Wegkochen des freien Chlors und nach dem Erkalten auf 1 Liter bringt. Die vollständige Oxydation des Eisens prüft man auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen Kaliumeisencyanidlösung. 10 CC. dieser Flüssigkeit entsprechen 0,1 Grm. metallischem Eisen. Wie schon beschrieben geben 86,071 Grm. reiner Eisenoxyd-Ammoniakalaun eine eben so starke Flüssigkeit durch einfaches Lösen zu 1 Liter.

Man hat nun zuerst den Werth der Jodlösung auf Eisen festzustellen, nachdem man den Werth der Zinnlösung mit 1 bis 2 CC. mit Stärke gegen die Jodlösung bestimmt hat. Man misst 10 CC. der Eisenlösung mit einer Pipette ab, und lässt sie in eine Kochflasche einfliessen, setzt etwas Salzsäure zu und bringt die Flüssigkeit auf einem Drahtnetze oder Eisenplatte zum gelinden Sieden, und lässt nun das Zinnchlorür aus der Bürette einfliessen, bis die allmälig schwächer werdende Farbe nicht mehr sichtbar ist, erhitzt noch eine kurze Zeit, und lässt bedeckt abkühlen, auch durch Eintauchen in kaltes Wasser beschleunigt. Es wird dann Stärkelösung zugesetzt und mit der Jodlösung auf bleibendes Lichtblau titrirt.

Die verbrauchte Menge Zinnchlorür verwandelt man nach dem gefundenen Titer in Jodlösung, und zieht davon die rückwärts verbrauchte Jodlösung ab, so erhält man die Anzahl CC. Jodlösung, welche 0,1 Grm. metallisches Eisen anzeigen. Bei der durch obige Vorrichtung gesicherten Haltbarkeit des Zinnchlorürs kann man diesen Titer auf der Flasche selbst notiren und eine Reihe von Tagen mit Sicherheit gebrauchen.

Bei der Analyse verfährt man in gleicher Weise. Das Eisenerz löst man durch längeres gelindes Kochen in reiner Salzsäure auf, oxydirt es erforderlichen Falles durch einige Körnchen chlorsaures Kali, kocht das Chlor weg, und nimmt dann die Entfärbung durch Zinnchlorür in gelinder Siedhitze, wie oben, vor, und darauf die Rückmessung. Aus dem Titer der Jodlösung berechnet man das metallische Eisen.

So haben wir zur Bestimmung des Eisens einen Reichthum von aus-

gezeichneten Methoden, unter denen die Wahl schwierig ist. Es sind darunter vier ganz vortreffliche: 1) mit Chamäleon, 2) mit chromsaurem Kali und auf Oxyd gehend, 3) Jodkalium und Hyposulfit und 4) Zinnchlorür und Jodlösung.

Ozon. §. 119.

1 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,0008 Grm. Ozon.

Das Ozon oder der erregte Sauerstoff scheidet Jod aus Jodkalium aus, und dies kann mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Man fängt das Ozon in einer Lösung von reinem Jodkalium auf, indem man die ozonisirte Luft aus einer dünnen Spitze einer Glasröhre in den feinsten Blasen durch die Jodkaliumflüssigkeit durchgehen lässt. Man kann sich dazu einer in einen stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre bedienen oder eines Liebig'schen Kugelapparates. Vulcanisirte Cautschukröhren sind natürlich zu vermeiden, und die Verbindungen können mit gebranntem Gyps hergestellt werden. Zu dem zersetzten Jodkalium fügt man etwas klare Stärkelösung und dann die $^1/_{100}$ Maassflüssigkeit bis zur Entfärbung.

Jodkalium wird durch Ozon in freies Jod und reines Kali umgesetzt. Allein beide wirken auf einander, indem daraus jodsaures Kali und Jodkalium entsteht. Um dies zu verhindern, muss das Kali mit einer schwächen Säure gesättigt werden, welche nicht im Stande ist, Jodwasserstoffsäure zu bilden; eine solche ist die Kohlensäure. Man setzt bei der Ozonmessung immer kleine Mengen eines mit Kohlensäure gesättigten Wassers, sogenannten Sodawassers, hinzu, und misst zuletzt mit $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron aus.

---

§. 120. Chlorsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist gleich
103. $^1/_6$ At. Chlorsäure	$\frac{ClO_5}{6}$	12,577	0,1258 Grm.	0,0012577 Gr.
104. $^1/_6$ At. chlorsaures Kali .	$\frac{ClO_5 + KO}{6}$	20,428	0,2043 „	0,0020428 „

Chlorsäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt, und es entstehen aus 1 Atom Chlorsäure immer 6 Atome Chlor:

$$ClO_5 + 5\,ClH = 6\,Cl + 5\,HO.$$

Ob sich hier Zwischenstufen von unterchloriger oder chloriger Säure zuerst bilden, ist für das Endresultat ganz gleichgültig. Es könnten mit ungleichen Mengen Salzsäure sich die folgenden Zersetzungen bilden:

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} ClO \\ ClO_3 \\ HO \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 2\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 3\,ClO \\ 2\,HO \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 3\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2\,ClO \\ 2\,Cl \\ 3\,HO \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 4\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} ClO \\ 4\,Cl \\ 4\,HO \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 5\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 6\,Cl \\ 5\,HO \end{matrix}$$

Bei überschüssiger Salzsäure tritt immer die letzte Zersetzung ein. Man bringt starke rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen des mehrfach erwähnten Destillationsapparates (Fig. 88, S. 258), wirft das gewogene chlorsaure Salz hinzu, verschliesst augenblicklich und leitet die Zersetzung durch Erwärmen ein. Zuletzt wird vollständiges Kochen gegeben, um alles Chlor überzutreiben.

Da das chlorsaure Salz 6 Atome Chlor ausgiebt, unsere Normalflüssigkeit aber nur $^1/_{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff im Liter enthält, so tritt jedes CC. unterschwefligsaures Natron in der Tabelle mit dem sechsten Theil von $^1/_{10000}$ Atom auf.

Die chlorsauren Salze zersetzen sich durch Digestion mit starker Salzsäure und Jodkalium in dem Digestionsglase vollständig.

Es wurde 0,1 Grm. reines chlorsaures Kali in dieser Art behandelt und das ausgeschiedene Jod erhielt erst 50,4 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron und dagegen 1,4 CC. $^1/_{100}$ Jodlösung. Diese machen 0,14 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung und von 50,4 CC. abgezogen, lassen sie 50,26 CC. zu verrechnen. Diese mit 0,0020428 multiplicirt, geben 0,10022 Grm. chlorsaures Kali statt 0,1 Grm.

Jodsäure. §. 121.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron = 1 Pc. Subst.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist gleich
105. $^1/_6$ Atom Jodsäure	$\frac{JO_5}{6}$	27,83	0,2783 Grm.	0,002783 Gr.
106. $^1/_6$ Atom jodsaures Kali .	$\frac{JO_5 + KO}{6}$	35,68	0,3568 „	0,003568 „

Versetzt man ein jodsaures Salz mit Jodkalium und dann mit Salzsäure, so scheiden sich 6 Atome Jod aus, welche in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleiben und mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron gemessen werden können:

$$JO_5 + 5\,JK = 6\,J + 5\,KO$$
$$\text{oder } JO_5 + 5\,JH = 6\,J + 5\,HO.$$

Die Zersetzung geht nach Lösung der Substanzen und Vermischung augenblicklich vor sich und unmittelbar darauf kann schon die Bestimmung vorgenommen werden. Man kann aber immer die Stöpselflasche eine Zeit lang stehen lassen.

0,1 Grm. jodsaures Kali mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt erforderten 28,3 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron. Diese mit 0,003568 multiplicirt geben 0,10097 Grm. jodsaures Kali statt 0,1 Grm.

Eine andere Methode ist von Bunsen angewendet worden. Sie besteht darin, dass man das jodsaure Salz mit einem Ueberschuss starker Salzsäure destillirt und das übergehende Chlor in Jodkalium auffängt. Bei dieser Zersetzung gehen für jedes Atom Jodsäure 4 Atome Chlor über, während 1 Atom Jodchlorür in der rückständigen Flüssigkeit bleibt:

$$JO_5 + 5\,ClH = JCl + 4\,Cl + 5\,HO.$$

Da hier 4 Atome Jod durch die 4 Atome Chlor in dem vorgeschlagenen Jodkalium frei werden, so werden auch 4mal so viel CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron gebraucht werden, als dem einen Atom Jod in der Jodsäure entspricht. Es muss deshalb der Werth eines CC. Zehntellösung zu $^1/_4$ eines zehntausendstel Atoms genommen werden. Wenn Jodsäure $JO_5 = 167$ ist, so ist bei dieser Zersetzung

1 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,00417 Grm. JO_5,
" " " = 0,005353 Grm. $JO_5 + KO$.

Das gebildete Jodchlorür ist aber immer ein flüchtiger Körper, der sich durch einen penetranten Geruch bemerklich macht. Wenn davon mit überdestillirt, so werden die Resultate falsch. Hier ist die Destillation nicht nur entbehrlich, sondern geradezu unsicherer als die Digestion, welche auch mehr Maassflüssigkeit gebraucht und dadurch schärfer misst.

Rammelsberg *) scheint diese Stelle in der zweiten Auflage des Titrirbuchs nicht gekannt zu haben, indem er die verworfene Destillationsmethode ebenfalls durch eine Digestion mit Jodkalium und Schwefelsäure ersetzt. Die Wahl der Schwefelsäure ist aber gegen die von mir vorgeschlagene Salzsäure ein Fehler, da bekanntlich Schwefelsäure und Jodkalium sich schon bei ziemlicher Verdünnung in Jod und schweflige Säure umsetzen. Es war dies ja der Grund, warum Bunsen bei seiner Methode mit schwefliger Säure eine so starke Verdünnung der schwefligen Säure bis zu $^4/_{100}$ Procent vorschrieb. Man vermische nur eine Lösung von Jodkalium mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und Stärkelösung, und man wird die blaue Farbe der Jodstärke erzeugen, während dies bei Jodkalium und Salzsäure niemals eintreten kann, als nach längerer Zeit durch atmosphärischen Sauerstoff. Dass Rammelsberg die Titrirung des Jods mit unterschwefligsaurem Natron statt mit schwefliger Säure ebenfalls bewährt befunden hat, kann nach den zahlreichen Belegen in den früheren Auflagen dieses Werkes nicht Wunder nehmen.

*) Pogg. 135, 494.

Bromsäure. §. 122.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist gleich
107. $^1/_6$ At. Bromsäure	$\frac{Br O_5}{6}$	20	0,2 Grm.	0,002 Gr.
108. $^1/_6$ At. bromsaures Kali .	$\frac{Br O_5 + K O}{6}$	27,85	0,2785 „	0,002785 „

Die Zersetzung und Berechnung ist zuverlässig ebenso, wie bei Jodsäure, und da auch ein Bromchlorür existirt, so ist die Digestion der Destillation entschieden vorzuziehen.

Chromsäure. §. 123.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist gleich
109. $^2/_3$ At. Chrom	$\frac{2 Cr}{3}$	16,746	0,1675 Grm.	0,0016746 Gr.
110. $^1/_3$ At. Chromoxyd	$\frac{Cr_2 O_3}{3}$	25,49	0,2549 „	0,002549 „
111. $^2/_3$ At. einfachchroms. Kali .	$\frac{2 (Cr O_3 + K O)}{3}$	64,9	0,649 „	0,00649 „
112. $^1/_3$ At. doppeltchroms. Kali .	$\frac{2 Cr O_3 + K O}{3}$	49,19	0,492 „	0,004919 „

Wird ein chromsaures Salz, z. B. saures chromsaures Kali, mit einem Ueberschusse rauchender Salzsäure gekocht, so entweichen auf je 2 At. Chromsäure 3 At. Chlor:

$$2\,CrO_3 + 6\,ClH = 3\,Cl + Cr_2Cl_3 + 6\,HO.$$

Diese 3 At. Chlor machen in der Vorlage 3 At. Jod frei, welche gemessen werden. Es muss also für jeden CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron der dritte Theil eines $^1/_{10000}$ Atoms in Anrechnung gebracht werden, für eine Verbindung, welche 2 At. Chrom enthält. Enthält die Verbindung nur 1 At. Chromsäure, so wird nur halb so viel Chlor und beziehungsweise Jod frei. Es muss also dann der CC. doppelt so hoch oder $^2/_3$ eines $^1/_{10000}$ Atoms berechnet werden. Daraus erklärt sich die Rubrik. Die Berechnung auf metallisches Chrom und Chromoxyd ist zulässig, wenn man diese Körper erst durch eine chemische Operation in Chromsäure verwandelt und dann nach der Methode bestimmt hat.

Uebrigens besitzen wir auch in den Eisenoxydulsalzen ein Mittel, diese Bestimmungen mit der grössten Schärfe und auf reine chromsaure Salze bezogen auszuführen. Die chromsauren Salze werden aber auch durch Digestion mit Jodkalium und Salzsäure vollkommen zersetzt.

0,1 Grm. doppelt chromsaures Kali mit Jodkalium und Salzsäure im hermetisch verschlossenen Glase digerirt, erhielt 21,1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron und dagegen 4,6 CC. $^1/_{100}$-Jodlösung = 0,46 CC. $^1/_{10}$-Lösung. Es sind also 20,64 CC. zu verrechnen, welche 0,1015 Grm. doppelt chromsaures Kali geben.

Ist Chromsäure in irgend einer Lösung vorhanden und zu bestimmen, so kann man sie mit Bleisalzen fällen, das chromsaure Bleioxyd, welches sehr unlöslich ist, auswaschen und durch Digestion mit Jodkalium und Salzsäure bestimmen. Es ist gleichgültig, ob hier Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd mit niederfalle, auch ob die Verbindung eine richtige Zusammensetzung habe. Es genügt, dass sie alle Chromsäure enthalte, die in diesem Falle allein bestimmt wird.

---

§. 124. Manganoxyde.

1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures	Natron	=	0,0008 Grm. freier Sauerstoff.
Bei Mn_3O_4 1 CC. „	„	=	0,00827 Grm. Manganmetall.
Bei Mn_3O_4 1 CC. „	„	=	0,010657 Grm. Manganoxydul.
Bei MnO_2 1 CC. „	„	=	0,04357 Gr. Manganhyperoxyd.

Das Mangan hat folgende Oxyde:

Manganoxydul . . .	MnO	=	35,57
Manganoxyd	Mn_2O_3	=	79,14
Manganoxydoxydul .	Mn_3O_4	=	114,71
Manganhyperoxyd . .	MnO_2	=	43,57

Von diesen enthalten die drei letztgenannten je 1 Atom freien Sauerstoff in einem Atom Oxyd, und geben mit starker Salzsäure gekocht 1 Atom Chlor aus, während das Oxydul MnO mit Salzsäure kein Chlor giebt, sondern einfach Manganchlorür bildet. Es können demnach die drei letztgenannten Oxyde mittelst der Destillation mit Salzsäure auf ihren Gehalt an freiem Sauerstoff geprüft werden. Man bringt eine gewogene Menge der Verbindung in das Destillationskölbchen (Fig. 88, S. 258), setzt rauchende Salzsäure zu, und treibt das entwickelte Chlor durch starkes Kochen in eine vorgeschlagene Jodkaliumflüssigkeit, nach dem oben beschriebenen Verfahren. Man misst das ausgeschiedene Jod mit zehntelunterschwefligsaurem Natron, und multiplicirt die CC. mit 0,0008, um den freien Sauerstoff in Grammen zu erhalten.

Um das Manganmetall zu bestimmen, muss man eine Verbindung haben, in welcher der Sauerstoff ein bestimmtes Verhältniss zum Metall hat. Eine solche Verbindungsstufe ist in dem Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, gegeben, welche man durch heftiges Glühen aus jedem anderen Oxyde darstellen kann.

Man wäge also von dem zu untersuchenden Oxyde eine gleiche Menge wie oben ab, bringe sie in einen kleinen Platintiegel, und erhitze denselben so stark es die angeblasene Weingeist- oder Gasflamme leisten kann, also bis zur Weissgluht. Das erhaltene Oxyd, welches jetzt die Verbindung Mn_3O_4 enthält, bringe man mit Salzsäure in das Destillationskölbchen und treibe das Chlor in Jodkalium über und bestimme in gleicher Art das ausgeschiedene Jod. Da dies Oxyd 3 At. Metall enthält, so ist jeder CC. gleich dem zehntausendsten Theil von 3 At. Manganmetall oder = 0,00827 Grm. Mn. Man erhält also hierdurch das Manganmetall. Aus beiden Zahlen kann man die Zusammensetzung der Verbindung genau berechnen. Zunächst legt man dem Manganmetall diejenige Menge Sauerstoff zu, die ihm als Oxydul zukommt, nach dem Verhältniss $27,57 : 8 = Mn : x$. Vereinigt man beide Mengen Sauerstoff, so hat man Manganmetall und den ganzen Sauerstoffgehalt. Dividirt man diese Mengen durch ihre Atomgewichte, so werden die Quotienten ein einfaches Verhältniss zu einander haben, wenn die Verbindung eine einfache und bestimmte war. War dagegen ein Gemenge von Mn_2O_3 und MnO_2 vorhanden, wie die meisten natürlichen Braunsteine, so wendet man eine Berechnung an, wie sie im praktischen Theile unter Braunstein wird vorgetragen werden.

Das Manganoxydul aus der Destillation von Mn_3O_4 mit Salzsäure kann man auch direct mit der entsprechenden Zahl der Rubrik berechnen.

Diese Methode wird im praktischen Theil ausführlich beschrieben. Handelt es sich blos um den Gehalt an Mangan, so kann man das Oxyd glühen, und wenn es eisenfrei ist, mit Jodkalium und Salzsäure digeriren und bestimmen. Diese Methode ist besonders geeignet kleine Mengen von Mangan aus Mineralanalysen statt zu wägen, genau auszumessen.

---

§. 125. Kobaltoxyd.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist gleich
113. 2 At. Kobalt .	$2\,Co$	58,98	0,59 Grm.	0,0059 Gr.
114. 2 At. Kobaltoxydul . . .	$2\,CoO$	74,98	0,75 „	0,0075 „
115. 1 At. Kobaltoxyd	Co_2O_3	82,98	0,83 „	0,0083 „

Das Kobaltoxyd, auch wohl Hyperoxyd genannt, hat die Zusammensetzung Co_2O_3. Mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, zerfällt es in 2 At. Chlorür und 1 At. Chlor:

$$Co_2O_3 + 3\,ClH = 2\,CoCl + Cl + 3\,HO.$$

Es entspricht also 1 Atom frei gewordenes Chlor 2 Atomen Kobaltmetall oder Oxydul, oder 1 Atom einer Kobaltverbindung, welche 2 Co enthält. Man kann demnach die Zusammensetzung des Kobaltoxyds durch die Jodanalyse leicht bestimmen. Zur analytischen Bestimmung könnte man das Oxyd nach dem Glühen wägen. Die Titrirung hat keinen praktischen Werth, weil man das Oxyd erst ausscheiden muss, und es dann auch wägen kann.

§. 126. Nickeloxyd.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist gleich
116. 2 At. Nickel .	$2\,Ni$	59	0,59 Grm.	0,0059 Grm.
117. 2 At. Nickeloxydul . . .	$2\,NiO$	75	0,75 „	0,0075 „
118. 1 At. Nickeloxyd	Ni_2O_3	83	0,83 „	0,0083 „

Das Nickeloxyd hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kobaltoxyd, und es gilt auch von seiner Zersetzung mit Salzsäure dasselbe, was vom Kobaltoxyd gesagt wurde. Man kann leichter die Zusammensetzung des Oxydes durch die Analyse feststellen, als sie zu seiner quantitativen Bestimmung verwenden. Denn hat man einmal das Nickeloxyd so ausgeschieden, dass man es in Hyperoxyd verwandeln könnte, so lässt es sich leichter durch die Wage bestimmen.

Eine Bestimmung des Nickelsesquioxydes durch Einwirkung auf arsenige Säure nach Wicke*) bietet keine Vortheile dar, im Gegentheil hat sie den Nachtheil, dass die überschüssige arsenige Säure mit dem Nickeloxydul eine in alkalischer Lösung unlösliche Verbindung bildet, während die arsenige Säure nur in alkalischer Lösung gemessen werden kann. Es ist deshalb von allen Reductionsmitteln die arsenige Säure die am wenigsten passende, und unbedenklich dem Jodkalium mit Salzsäure nachzustellen.

Ceroxyd. §. 127.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron ist gleich
119. 3 At. Cer . .	3 Ce	138	1,38 Grm.	0,0138 Grm.
120. 3 At. Ceroxydul	3 Ce O	162	1,62 „	0,0162 „
121. 1 At. Ceroxydoxydul . . .	$CeO + Ce_2O_3 = Ce_3O_4$	170	1,70 „	0,0170 „

Wird Ceroxydul in Kali vertheilt und Chlorgas hineingeleitet, so verwandelt es sich in Oxydoxydul von der Formel Ce_3O_4. Wird dieses Oxyd mit starker Salzsäure gekocht, so löst es sich zu Cerchlorür, indem sich 1 At. Chlor auf 1 At. Ceroxydoxydul entwickelt. Da aber dieses Oxyd 3 At. Cer enthält, so sind für 1 At. Chlor 3 At. Cer in Ansatz zu bringen. Ist das Oxyduloxyd in irgend einer anderen Cerverbindung entstanden, welche nur 1 At. Cer enthält, so sind auch hier 3 At. Cer in Berechnung zu bringen.

*) Zeitschr. f. Chem. 8, 86; Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 424.

Das Atomgewicht des Cers ist in Bunsen's*) Laboratorium bestimmt worden; die erhaltene Zahl weicht sehr bedeutend von der früher angenommenen ab. Während sie früher zu 58,216 (H = 1) angenommen wurde, ist sie nun zu $\frac{575,8}{12,5} = 46$ festgestellt worden.

Wenn man kleesaures Ceroxydul bei Luftzutritt in einem Platintiegel glüht, so bleibt nicht Oxyd, sondern dasselbe Oxydoxydul zurück, welches weiss ist und einen kaum bemerkbaren Stich in das rein citronengelbe hat, das nur bei Tageslicht bemerkbar ist. Erhitzt färbt sich dieses Oxyd tief orangeroth und nimmt nach dem Erkalten wieder unverändert seine ursprüngliche Farbe an. Das durch Glühen erhaltene Oxydoxydul wird von Salzsäure und Salpetersäure selbst beim Kochen wenig angegriffen. Dagegen wird es von Jodwasserstoffsäure unter Jodausscheidung leicht zersetzt. Man kann sich deshalb zu seiner Analyse, so wie auch des durch Chlorgas erzeugten, des Digestionsverfahrens mit Jodkalium und Salzsäure bedienen.

---

§. 128. Salpetersäure.

1 CC. S_2O_3NaO = 0,0018 Grm. NO_5.

Nachdem die Bestimmung des Eisenoxydes durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron gegeben war, lag es sehr nahe, die Salpetersäure durch das von ihr gebildete Eisenoxyd zu bestimmen. Es entstand dadurch eine directe Bestimmung, während die Methode von Pelouze nur eine Restbestimmung war, welche bei kleinen Mengen unsicher wurde.

Die Salpetersäure, NO_5, wird von Eisenoxydul in der Art zersetzt, dass 3 At. Sauerstoff an 6 At. Eisenoxydul treten und damit 3 At. Eisenoxyd bilden, während Salpetergas, NO_2, entweicht. Zur Zersetzung von 1 At. Salpetersäure gehören also 6 At. eines Eisenoxydulsalzes, weil die Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgiebt und das Eisenoxydul nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt. Als Eisenoxydulsalz dient am besten das bereits bekannte schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, und es würden für 1 At. Kalisalpeter (= 101,11) $6 \times 196 = 1176$ Gewichtstheile dieses Salzes nöthig sein. Dies beträgt die 11,63fache Menge des Kalisalpeters, also im höchsten Falle die 12fache Menge. Da ein Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes vorhanden sein muss, dieser aber das Wegkochen des Salpetergases erschwert, so hat man diesen Ueberschuss in allen Fällen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 45.

möglichst klein zu nehmen. Die Zersetzung muss wegen des nachher anzuwendenden Jodkaliums mit Salzsäure bewirkt werden, während man bei der späteren Messung mit Chamäleon besser Schwefelsäure anwenden würde.

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Das abgewogene zu prüfende salpetersaure Salz bringe man in eine kleine Kochflasche von 100 bis 150 CC. Inhalt, welche mit einem Kautschukventil versehen ist. In den einmal durchbohrten Stopfen von Kautschuk setzt man eine nicht unter 6^{mm} weite Glasröhre, die unten schief abgeschliffen ist, und am äusseren Ende mit einem Kautschukrohr von etwa 50^{mm} Länge versehen ist. Diese Röhre ist oben mit einem massiven Glasstabe geschlossen; sie muss wenigstens eine Wandstärke von 3^{mm} haben. In den mittleren Theil macht man mit einem scharfen und mit Speichel befeuchteten Messer einen Längsschnitt von 7 bis 8^{mm} Länge, indem man die Röhre über den Finger legt und nun die eine Seite der Wand durchschneidet. Es bildet dieser Schnitt ein sehr gut schliessendes Ventil, indem er Dämpfe von innen nach aussen entweichen lässt, dagegen keine Luft eindringen lässt, weil sich die beiden Schnittflächen fest aufeinander drücken. Es muss auch die Röhre deshalb so dick von Wand sein, damit sie den Druck der Atmosphäre tragen kann, ohne selbst platt gedrückt zu werden. Es eignet sich dazu das schwarze Kautschuk nicht gut, weil es auf der Schnittfläche wieder so stark adhärirt, dass sich der Schnitt schliesst, wodurch nachher ein Platzen der Kochflasche eintreten kann. Das vulcanisirte Kautschuk dient besser zu diesem Zwecke, und in jedem Falle untersucht man vor dem Gebrauche den Schnitt, ob er noch offen ist.

Fig. 93.

Flasche mit Kautschukventil.

Nachdem die Substanz, die genügende Menge Eisenoxydulsalz und eine bedeutende Menge Salzsäure in der Flasche ist, beginnt man mit der Zersetzung auf einer kleinen Flamme. Beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit grünlich braun, und unter heftigem Kochen treibt man das Stickoxydgas vollständig aus, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids ohne Stich ins Grüne angenommen hat. Man lässt im Allgemeinen etwa die Hälfte der Salzsäure wegkochen. Nachdem man die Flamme entfernt hat, dauert das Kochen noch eine Zeit lang fort, und wird durch Einsetzen der Flasche in kaltes Wasser noch einmal wegen des Vacuums sehr stürmisch. Nach einigem Abkühlen entfernt man den Stopfen mit Gewalt und

wirft eine entsprechende Menge Jodkalium in die Flasche, und bedeckt die Flasche mit einem Glastrichter, welcher unten zugeschmolzen ist und mit kaltem Wasser gefüllt ist, um Verdunstung von Jod zu verhindern. Das Ganze lässt man einige Zeit warm stehen, um die Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Jodwasserstoff zu vollenden. Nach vollständigem Erkalten hebt man den Trichter ab, spritzt seine Spitze ab, fügt Stärkelösung hinzu, und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Nachdem dies eingetreten, lässt man noch eine Zeit lang in gelinder Wärme stehen, um zu sehen, ob die blaue Farbe zurückkehrt, und nimmt sie mit einigen Tropfen der Maassflüssigkeit wieder weg.

Da die Salpetersäure 3 At. Sauerstoff abgiebt, die Lösung des unterschwefligsauren Natrons aber auf 1 At. Jod gestellt ist, so hat 1 CC. dieser Flüssigkeit nur den Werth von $^1/_3$ eines $^1/_{10000}$ Atoms Salpetersäure, ist also $= \frac{0,0054}{3} = 0,0018$ Grm. NO_5 und ebenso, wenn man das salpetersaure Salz selbst berechnen will, $^1/_{30000}$ Atom des salpetersauren Salzes.

Es wurden 0,390 Grm. Kalisalpeter mit Eisenvitriol und Salzsäure gekocht und mit Jodkalium zersetzt und dann zuletzt mit 117,3 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron entfärbt. Das Atomgewicht des Kalisalpeters zu 101,11 macht 1 CC. der Flüssigkeit $= \frac{101,11}{30000} = 0,00337$ Grm. Kalisalpeter, und diese mit 117,3 multiplicirt geben 0,395 Grm. Kalisalpeter statt 0,390 Grm.

Ebenso erforderten 0,270 Grm. Kalisalpeter 80,4 CC. der Maassflüssigkeit, und diese Menge entspricht $80,4 \times 0,00337 = 0,270948$ Grm. Kalisalpeter.

0,5 Grm. salpetersaurer Baryt enthalten nach der Formel 0,206 Grm. Salpetersäure. Es wurden 111,6 CC. $S_2O_2, NaO + aq.$ verbraucht. Diese entsprechen $111,6 \times 0,0018 = 0,20088$ Grm. Salpetersäure.

Diese Resultate sind sehr befriedigend und haben den Vorzug, directe Messungen und keine Restbestimmungen zu sein.

Salpetrigsaure Verbindungen in natürlichen Wässern.

§. 129. Schönbein*) hat auf die grosse Verbreitung salpetrigsaurer Salze in der Natur aufmerksam gemacht, und Lersch**) hat dieselben in den Burtscheider Thermalwässern aufgefunden. Er wandte zur Nachweisung

*) Journ. f. prakt. Chem. 84, 227.
**) Die Burtscheider Thermen; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 244.

Jodkaliumkleister und verdünnte Schwefelsäure an, nachdem er sich auf das Sorgfältigste von der Reinheit der Reagentien versichert hatte. Trotzdem scheint diese Methode nicht richtig gegriffen zu sein, weil, wenn auch alle Reagentien vollkommen rein sind, dennoch die blaue Farbe der Jodstärke hervortreten kann. Der Grund liegt in der Schwefelsäure selbst. Es ist bekannt, dass Bunsen die Verdünnung der schwefligen Säure auf $^4/_{100}$ Procent treiben musste, wenn nicht rückwärts aus der gebildeten Schwefelsäure und dem Jodkalium schweflige Säure und freies Jod entstehen sollte. Man braucht nur reines Jodkalium und Stärkelösung in ziemlicher Verdünnung zu mischen und dann einige Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen, so tritt sogleich starke Bläuung auf. Es ist nun nirgendwo im obigen Falle gesagt, dass die Verdünnung bis auf $^4/_{100}$ Procent gebracht worden sei, und ohne diese Vorsicht sind alle Resultate zweifelhaft. Es durfte unbedingt keine Schwefelsäure, sondern nur Salzsäure oder vielleicht Phosphorsäure angewendet werden. Reiner Salpeter, Jodkalium und Stärke geben mit Salzsäure keine Färbung, wohl aber mit Schwefelsäure. Zur vergleichsweisen Bestimmung der salpetrigen Säure würde man reines Jodkalium, welches mit Salzsäure und Stärke allein keine Reaction zeigt, zufügen, so dass es in jedem Falle im Ueberschuss vorhanden wäre, dann Salzsäure und Stärke und die entstandene Bläuung durch $^1/_{100}$-unterschwefligsaures Natron messen. Der Zersetzungsvorgang ist nicht ganz ermittelt, aber offenbar muss die salpetrige Säure Sauerstoff abgeben. Bei der Einwirkung von Chromsäure und übermangansaurem Kali wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt, es findet also der umgekehrte Vorgang statt.

Traubenzucker.

Der Traubenzucker hat in alkalischer Lösung eine reducirende Kraft, §. 130.
wie schon aus seiner Anwendung zur Versilberung bekannt ist. Alle seine Bestimmungsmethoden gründen sich auf die Anwendung eines Körpers, welcher Sauerstoff abgeben kann. In der Fehling'schen Methode wird Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, und das Verschwinden der blauen Farbe der alkalischen Kupferlösung ist das Zeichen der beendigten Operation.

Von anderen Körpern mögen noch die folgenden erwähnt werden.

1) Chamäleon in alkalischer Lösung wird reducirt, da aber andere organische Körper dasselbe thun, so lässt sich darauf keine Bestimmung gründen.

2) Chromsaures Kali mit Kali wird braun unter Bildung von Chromoxyd. In saurer Lösung wirkt es nicht.

Man hat kein deutliches Zeichen der beendigten Reduction, welche überhaupt langsam und nur durch Kochen vor sich geht.

3) Weinsteinsaure alkalische Eisenoxydlösung enthält nachher Oxydul, wenn man ansäuert und mit Chamäleon prüft. Die Flüssigkeit wird dunkel von Farbe, allein es tritt kein deutliches Zeichen der fortschreitenden oder beendigten Operation ein.

4) Kaliumeisencyanid.

Dieser letztgenannte Körper ist von Gentele (Dingler's polyt. Journ. Bd. 152, S. 68 und 139) zur Bestimmung des Traubenzuckers und indirect des Rohrzuckers vorgeschlagen und mit schönen analytischen Belegen unterstützt worden. Er fand, dass 1 Grm. Rohrzucker, durch Erwärmen mit Salzsäure in Traubenzucker übergeführt, 10,980 Grm. Kaliumeisencyanid zu reduciren im Stande ist. Er lässt deshalb eine Flüssigkeit bereiten, die in 100 CC. 10,980 Grm. Kaliumeisencyanid und $5^1/_2$ Grm. Kalihydrat enthält, von welcher Flüssigkeit jeder Cubikcentimeter 0,01 Grm. Rohrzucker anzeigt. Giesst man von dieser Flüssigkeit eine kleine Menge in eine Lösung von Traubenzucker, welche auf 60° C. erwärmt ist, und schüttelt dann um, so verschwindet die gelbe Färbung nach einiger Zeit, bei 80° C. fast augenblicklich. Wenn die gelbe Färbung, die durch Reduction in das sehr wenig gefärbte Blutlaugensalz übergeht und anfänglich ganz unsichtbar ist, nicht mehr verschwindet, so ist die Operation beendigt.

Das Kaliumeisencyanid hat die Eigenschaft, in sehr verdünnter Lösung lebhaft gelb zu färben, in concentrirter Lösung aber nicht merklich tiefere Färbung hervorzurufen. Löst man es in einer Porzellanschale mit Hülfe von Wärme auf, so bemerkt man niemals, dass am Boden eine tiefer gefärbte Flüssigkeitsschichte sich bildet.

Bei der Prüfung dieser Methode kam es zunächst darauf an, die Deutlichkeit des Zeichens zu constatiren. Man kann im vorliegenden Falle damit zufrieden sein, indem man nach einiger Uebung darüber ziemlich sicher ist, ob die Färbung von nicht zerstörtem Cyanid- oder von dem neugebildeten Blutlaugensalz herrührt.

Die zweite Bedingung ist die, dass die Zahlen bei gleichen Verhältnissen gleich, bei ungleichen proportional seien. Zu diesem Zwecke wurde eine einprocentige Stärkezuckerlösung aus reinem, trocknen Stärkezucker, den ich der Gefälligkeit des Herrn Anthon in Prag verdankte, angefertigt, und andererseits eine Kaliumeisencyanidlösung von 100 Grm. auf das Liter.

20 CC. Zuckerlösung = 0,2 Grm. Zucker mit Aetzkali versetzt und dann nach Zusatz von Kaliumeisencyanidlösung in einer Porzellanschale bis zum Entfärben erwärmt, erforderten bei fortschreitendem Zusatze des

Reagenz 16 CC. Kaliumeisencyanid = 1,6 Grm. Salz, woraus 1 Grm. Stärkezucker = 8 Grm. Kaliumeisencyanid.

40 CC. Zuckerlösung = 0,4 Grm. Zucker waren = 35,4 CC. = 3,54 Grm. Kaliumeisencyanid.

1 Grm. Stärkezucker = 8,85 Grm. Kaliumeisencyanid.

Es wurden nun umgekehrt 5 Grm. Kaliumeisencyanid in verdünntem Aetzkali gelöst und Zuckerlösung bis zu Entfärbung zugegeben. Es wurden verbraucht 38 CC. = 0,38 Grm. Zucker.

1 Grm.	Stärkezucker		= 13,15	Grm.	Kaliumeisencyanid
5 „	Kaliumeisencyanid	= 36 CC.	= 13,8	„	„
5 „	„	= 35,4 „	= 14,1	„	„
5 „	„	= 32,8 „	= 15,2	„	„
5 „	„ mit starkem Aetzkali	= 27,6 „	= 18,1	„	„

0,5 Grm. Stärkezucker wurden in verdünntem Aetzkali gelöst, dann etwas Kaliumeisencyanidlösung zugesetzt und bis zur Entfärbung erwärmt. Nun wurde immer in kleinen Mengen zugesetzt, um die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Gegen Ende geht die Entfärbung immer langsamer vor sich, und bei einem Zusatze von 50,2 CC. = 5,02 Grm. blieb die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt. Darnach wäre

1 Grm. Stärkezucker = 10,04 Grm. Kaliumeisencyanid.

Man ersieht aus obigen Resultaten, dass die Verhältnisse zwischen Stärkezucker und dem Kaliumeisencyanid keine feste unwandelbare sind, dass bei umgekehrter Behandlung auch ganz andere Zahlen erhalten werden. Dies ist allerdings bei der Fehling'schen Methode auch der Fall, und es scheint wenigstens die Gentele'sche Methode hierin keinen Vorzug zu besitzen.

Wenn aber die zu untersuchenden Flüssigkeiten gefärbt sind, so werden sie meistens durch die Wirkung des freien Alkali noch tiefer gefärbt, und in diesem Falle ist es unmöglich, das Ende der Erscheinung wahrzunehmen. So z. B. war die Zuckerbestimmung in einem Malzextract geradezu unmöglich, während sich nach der Kupfermethode ganz leicht der Gehalt an Zucker ermitteln liess.

---

§. 131. Selensäure, Mangansäure, Eisensäure, Bleihyperoxyd, Silberhyperoxyd, Vanadinsäure.

Alle diese Stoffe und andere ähnlich zusammengesetzte, wenn sie mit Salzsäure Chlor entwickeln, können entweder durch die Destillation mit Salzsäure, oder durch die Digestion mit Jodkalium und Salzsäure bestimmt werden. Es kann wenigstens ihre Zusammensetzung genau ermittelt werden. Zu der Berechnung giebt immer die Zersetzungsformel den Anhaltepunkt. Es sind für jedes CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron so viele zehntausendstel Atome des mit dem Sauerstoff verbundenen Körpers zu berechnen, als in der Substanz auf 1 Atom entwickeltes Chlor Atome dieses Körpers enthalten sind.

Alkaloïde.

§. 132. Nach einer Beobachtung von Prof. Rudolph Wagner werden die Alkaloïde durch eine Lösung von Jod in Jodkalium vollständig gefällt. Der braungelbe, oft harzig zusammenklebende Niederschlag enthält das Jod im freien Zustande, nicht Wasserstoff vertretend, da es mit Stärkelösung die blaue Farbe erzeugt. Gleichwohl lässt sich das Jod nicht in dem Niederschlage durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmen, da wegen der Schwerlöslichkeit des Niederschlags die Bindung des Jods sehr lange dauert, oder gar nicht vollendet werden kann. Aus diesem Grunde musste die Bestimmung in eine Restanalyse verwandelt werden. Nach Wagner werden Strychnin, Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin, Anilin, Veratrin, Aconitin, Brucin, Atropin, Bebeerin gefällt, dagegen nicht Caffeïn, Theobromin, Piperin, Harnstoff.

Die genannten Basen sollen das Jod aus der Lösung so vollständig fällen, dass in dem Filtrat durch Stärkelösung kein Jod mehr angezeigt wird.

Der Niederschlag soll das Jod in constanter Menge enthalten, was allerdings der Angelpunkt der ganzen Methode wäre.

Das allgemeine Verfahren besteht darin, dass man die Lösung des Alkaloïds mit Zehntel-Jodlösung fällt, bis die überstehende Flüssigkeit nach der Abklärung eine deutliche gelbe Farbe von überschüssigem Jod zeigt. Man filtrirt bedeckt, setzt dem Filtrat Stärkelösung zu, und bestimmt das freie Jod mit zehntelunterschwefligsaurem Natron. Vorläufig musste man den Titer mit gewogenen Mengen der reinen Substanz nehmen.

Die mitgetheilten Beläge genügen noch nicht, um die Methode vollkommen zu begründen, insbesondere ist der Umstand nicht untersucht ob freie Säure oder Mineralsäure das Resultat nicht ändern.

Um vorläufig die Constanz der Resultate zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

1) 0,1 Grm. Strychnin in Salzsäure gelöst und nach der Vorschrift behandelt, erhielten 6,867 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung (durch Correction berechnet) und dagegen 0,79 CC. $^1/_{10}$-unterschwefligsaures Natron; also 0,1 Grm. Strychnin = 6,077 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung.
2) 0,1 Grm. Strychnin ebenso behandelt, erhielten 9,472 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung und 2,368 CC. unterschwefligsaures Natron; also 0,1 Grm. Strychnin = 7,104 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung.
3) 0,2 Grm. Strychnin in Essigsäure gelöst, erhielten 15,51 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung und 3,651 CC. unterschwefligsaures Natron; danach 0,1 Grm. Strychnin = 5,929 CC. $^1/_{10}$-Jodlösung.

Danach wäre der Gehalt des Jodstrychnins an Jod nicht so constant, als es die jodometrische Analyse erfordert.

Die Filtrate vom Jodstrychnin gaben mit Ammoniak keine Fällung, enthielten also kein Strychnin mehr. In einem neutralen Strychninsalz bringt der erste Tropfen Jodlösung eine Fällung hervor; enthält die Lösung aber freie Salzsäure, so löst sich der Niederschlag von mehreren Tropfen Jodlösung wieder auf.

Man wird deshalb von dem Entdecker erwarten können, dass er die Methode nach allen Richtungen hin ausarbeite und sicher stelle.

Jodometrische Säurebestimmung.

Wenn man 1 At. jodsaures Kali und 5 At. Jodkalium zusammen auflöst, so erhält man eine Flüssigkeit von der grössten Empfindlichkeit gegen Säuren. Selbst die schwächsten Säuren, welche Jodkalium für sich nicht zersetzen, wirken in dieser Combination jodausscheidend, weil die Verwandtschaft des Sauerstoffs in der Jodsäure zu dem Kalium im Jodkalium sehr leicht das Uebergewicht erlangt, sobald das zu bildende Kali durch irgend eine Säure selbst beschäftigt wird. §. 133.

$$\text{Aus } JO_5KO + 5\,JK + 6\,\text{Acid entsteht } 6\,J + 6\,KO\,\text{Acid.}$$

Essigsäure, Ameisensäure, selbst Kohlensäure treibt unter diesen Bedingungen 6 At. Jod aus, und da auch 6 At. Säure gesättigt werden, so ist das ausgeschiedene Jod das Aequivalent der frei gewesenen und nun gebundenen Säure. Mengt man die obige Mischung mit Chlorzinkstärke, so findet nicht die geringste Reaction statt, kömmt aber dazu die kleinste

Menge Säure, etwa dass man einen Glasstab in verdünnten Essig taucht und abschleudert und eintaucht, so wird die ganze Flüssigkeit blau.

Das ausgeschiedene Jod kann man mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron messen, und man erhält bei dieser acidimetrischen Operation die Schärfe der Jodmessung. Pipettirt man $^1/_{10}$-Kleesäure in das Gemenge, so braucht man ganz genau dieselbe Menge $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron, weshalb es nicht nothwendig ist, noch Zahlen anzuführen. Leitet man kohlensaures Gas in obiges Gemenge der Jodsalze mit Stärke, so bemerkt man im ersten Augenblick wenig Veränderung, nach kurzer Zeit ist aber das Gemenge ganz blau durch ausgeschiedenes Jod. Man kann auch die Natur eines Salzes durch diese Reaction leicht ermitteln. So giebt z. B. zweifach chromsaures Kali damit keine Spur von Bläuung, ein Beweis, dass dieses Salz kein saures ist.

Sechster Abschnitt.

Arsenigsaures Natron gegen Jod.

(Chlorometrie.)

Der chemische Vorgang.

Die arsenige Säure ($AsO_3 = 99$) hat eine sehr schwache Verwandtschaft zu Sauerstoff, Jod, Chlor. In reiner Lösung oder bei Gegenwart von Säuren können arsenige Säure mit Jod und Chlor zugleich nebeneinander in einer Flüssigkeit vorhanden sein; die Umwandlung in Arseniksäure geht nur theilweise vor sich. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron wird der freie Sauerstoff ebenfalls in reinen Lösungen nicht aufgenommen. Kommt aber zu einer Lösung der arsenigen Säure in kohlensaurem Natron Jod oder Chlor, so bildet sich Jod- oder Chlornatrium, und der Sauerstoff des Natrons wird auf die arsenige Säure übertragen: §. 134.

$$AsO_3 + 2J + 2NaO = AsO_5 + 2JNa.$$

Umgekehrt wird Arseniksäure in saurer Lösung von Jodwasserstoff in arsenige Säure und freies Jod umgesetzt:

$$AsO_5 + 2JH = AsO_3 + 2J + 2HO.$$

Diese Zersetzung geht jedoch auch nicht bis zu Ende, wenn nicht das freie Jod durch Verflüchtigung entfernt wird.

In der ersten Formel wird die schwache Affinität der arsenigen Säure zu Sauerstoff durch zwei andere Affinitäten unterstützt; nämlich 1) durch die Affinität des Jods zu Natrium, welche Sauerstoff in Freiheit setzt, 2) durch die Affinität des Natrons zu der entstehenden starken Arseniksäure, welche die arsenige Säure veranlasst, den vom Natron ausgeschiedenen Sauerstoff aufzunehmen.

Wir haben es also ganz in der Gewalt, die vollständige Ueberführung der arsenigen Säure in Arseniksäure zu bewirken. Zu diesem Zwecke bedienen wir uns des überschüssigen kohlensauren Natrons. Reine

Alkalien würden diese Umsetzungen noch kräftiger bewirken, allein wegen ihrer entfärbenden Wirkung auf Jodstärke können nicht sie, sondern nur ihre kohlensauren Verbindungen angewendet werden.

Bringt man zu einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron etwas Stärkelösung, so färbt 1 Tropfen Zehntel-Jodlösung diese Flüssigkeit lebhaft und dauernd blau. Reine kohlensaure Alkalien üben also auf Jodstärke keine entfärbende Kraft aus. Das anzuwendende kohlensaure Natron muss jedenfalls durch diese Probe auf seine Reinheit geprüft werden. Ein Gehalt von ätzendem Alkali, Schwefelmetall oder unterschwefligsaurem Salze giebt sich dadurch sogleich zu erkennen, dass einige Tropfen Jodlösung ohne Bläuung verschwinden. Dagegen wird die Jodstärke von arseniger Säure in kohlensaurer Natronlösung sogleich entfärbt, weil das Jod zu Jodnatrium in eine neutrale Verbindung übergeht. Auf dieser Erscheinung beruht die Anwendung der Methode.

Es kann demnach Jod in Jodkalium gelöst und mit Stärke versetzt durch arsenigsaures Natron gemessen werden. Das Verschwinden der blauen Farbe ist das Ende der Zersetzung.

Chlor dagegen kann nicht mit Stärke zusammengebracht werden, und die Endreaction muss ausserhalb der Flüssigkeit erkannt werden. Man versetzt Chlor mit kohlensaurem Natron und lässt arsenigsaures Natron zufliessen, bis die Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier aufgesetzt keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Dies ist die Chlorbestimmung in einer Operation. Oder man setzt einen kleinen Ueberschuss von arsenigsaurem Natron zu, und bestimmt diesen Ueberschuss mit Stärke und Zehntel-Jodlösung in der Flüssigkeit selbst ohne Betupfung, bis zum Erscheinen der blauen Farbe.

Die erste Anwendung der arsenigen Säure zur Maassanalyse rührt von Gay-Lussac*) her, welcher darauf ein chlorometrisches Verfahren gründete. Er löste arsenige Säure in Salzsäure auf, versetzte die Lösung mit schwefelsaurer Indiglösung und gab nun die Lösung des Bleichsalzes hinzu, bis das Verschwinden der blauen Farbe des Indigs ein leichtes Vorwalten des Chlors anzeigte. Wir wissen jetzt, dass diese Methode fehlerhaft ist, da sie ganz andere Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und nach der Menge der vorwaltenden Säure liefert. Da Chlor und arsenige Säure neben einander in verdünnten Lösungen bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, dass die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallstelle der Chlorlösung immer theilweise zerstört wurde, so wurde die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation war sehr undeutlich. Auf die deshalb geführten Klagen der Chlorkalkfabrikanten hat Penot**) das Verfahren verbessert, indem er die arsenige Säure in überschüssigem kohlensauren Natron löste, und statt des Indigos ein jodirtes Stärkepapier

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 18, S. 18. — **) Dingl. polyt. Journ. Bd. 127, S. 134 u. Bd. 129, S. 286; Bulletin de Société industr. de Mulhouse, 1852, Nr. 118.

anwendete. Eine wissenschaftliche Begründung der Methode und eine sehr ausgedehnte Anwendung derselben wurde in der ersten Auflage dieses Werkes gegeben. Durch die Zuziehung des unterschwefligsauren Natrons zur Maassanalyse sind die meisten Methoden auf diesen letzten Körper übergegangen, welcher den Vorzug hat nicht giftiger Natur zu sein und in saurer Lösung auf ausgeschiedenss Jod richtig zu wirken. Dagegen dürfte die eigentliche technische Chlorometrie viel passender dem arsenigsauren Natron verbleiben.

Bereitung der Maassflüssigkeiten.

Wir haben nur zwei Flüssigkeiten, nämlich §. 135.

1) zehntelarsenigsaures Natron und 2) Zehntel-Jodlösung.

Die Jodlösung wird genau, wie im vorigen Abschnitt (S. 242) gezeigt wurde, aus 12,7 Grm. reinem Jod in reinem Jodkalium zu 1 Liter gelöst, dargestellt.

Die Lösung des arsenigsauren Natrons wird aus chemisch reinen Substanzen bereitet. Wenn die arsenige Säure rein ist, so stimmt die Lösung nach Atomgewichten bereitet, genau mit der Jodlösung. Es ist dann gleichgültig, welche der beiden Substanzen man als die Grundlage annehmen will, nur ist die Arseniklösung haltbarer, weil sie nichts flüchtiges enthält.

Ueber die Haltbarkeit der arsenigsauren Natronlösung sind mehrmal Bedenken erhoben worden, da sich Fälle zeigten, wo dieselbe rasch in Arseniksäure überging. Die Ursache dieser Verderbniss ist jetzt ermittelt und kann vollkommen vermieden werden.

Ich besass eine Arseniklösung, welche seit 4 Jahren ihren Titer behalten hatte und welche mit salpetersaurem Silberoxyd nur den licht canariengelben aber keinen braunen Niederschlag gab. Es wurde nun aus einer neuen Menge arseniger Säure eine Lösung bereitet und mit der älteren vereinigt. Nach drei Wochen waren beide verdorben und enthielten ansehnliche Mengen Arseniksäure. Als die letzte arsenige Säure sublimirt wurde, zeigten sich die äussersten Krusten des Sublimats roth, und diese Farbe verlor sich nach Innen zu immer mehr, bis die innersten Theile ganz weiss erschienen. Es enthielt also die arsenige Säure einen Antheil Schwefelarsenik, der sich im kohlensauren Natron zu Schwefelarsenik-Schwefelnatrium löste und durch seine Oxydirbarkeit die anderen Mengen ansteckte.

Es ist unerlässlich, dass sowohl die arsenige Säure, als das anzuwendende kohlensaure Natron vollkommen frei von oxydablen Stoffen, wie Schwefelarsenik, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron, seien. Das

kohlensaure Natron prüft man in der Lösung mit Stärke und Jodlösung, von welcher der erste Tropfen eine bleibende Bläuung erzeugen muss; die arsenige Säure prüft man durch eine starke Erhitzung bis zur anfangenden Sublimation. Man nimmt dieselbe in zwei auf einander passenden Porzellanschalen vor, und erhitzt die untere bis ein Theil der arsenigen Säure sublimirt. Nach dem Abkühlen betrachtet man, ob die obere Schale einen rein weissen oder röthlichen Anflug zeige. Das Schwefelarsenik ist flüchtiger als die arsenige Säure und sublimirt deswegen zuerst. Was zuletzt aufsteigt ist reine arsenige Säure. Es liesse sich wohl ein Verfahren ausfinden, das Schwefelarsen zu zersetzen, etwa durch eine Sublimation mit etwas Eisenoxyd, allein da im Handel wirklich reine arsenige Säure vorkommt, so umgeht man gern eine solche Reindarstellung mit einem so giftigen Körper.

Die arsenige Säure muss auch vollkommen flüchtig sein, was durch Erhitzen auf einem Platinbleche oder Tiegel erkannt wird. Ist man genöthigt, eine pulverige arsenige Säure, auf deren Reinheit man sich nicht verlassen kann, anzuwenden, so muss man eine Sublimation vornehmen. Diese geschieht ganz gefahrlos in einem Glaskolben, der in einem Sandbade erhitzt wird. Die oberen Theile des Kolbens müssen gegen das Feuer geschützt sein, weil die arsenige Säure leicht schmilzt und wieder herunterrinnt. Man giebt langsames immer mehr verstärktes Feuer und lässt im Sandbade erkalten. Den Kolben sprengt man mit einer Sprengkohle unterhalb des Anfluges ab, lässt die Krusten mehrere Tage bedeckt stehen, wo sie sich leichter vom Glase lösen, und löst die sublimirte arsenige Säure mit der Vorsicht vom Glase los, dass keine Glassplitter hinein kommen, die von der glasigen Säure gar nicht leicht unterschieden werden können. Die reine Säure zerreibe man sogleich zu einem feinen Pulver, damit man diese unangenehme Arbeit nicht mehrmal zu verrichten habe, und bewahre sie in gut verschlossenen und bezeichneten Gläsern auf. Dass man die Sublimation in einem mit Schiebfenster verschlossenen Arbeitsorte vornehme, und auch bei Pulvern das Einathmen des Staubes vermeide, bedarf kaum angedeutet zu werden.

Das Atomgewicht des Arsenikmetalles ist 75; dazu kommen noch 3 At. Sauerstoff = 24, so dass das Atom der arsenigen Säure 99 ist. Da aber dieselbe zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, so ist zu einer Zehntellösung nur die Hälfte von einem Zehntelatom oder $\frac{9,9}{2} = 4,95$ Grm. abzuwägen und zu einem Liter in einfach kohlensaurem Natron zu lösen. Man bringe das gewogene Pulver in eine Kochflasche, gebe 10 bis 12 Grm. reines krystallisirtes kohlensaures Natron und etwa 200 CC. Wasser hinzu, und bewirke die Lösung durch Erhitzen bis zum gelinden Kochen. Die Kohlensäure entweicht erst jetzt lebhaft, das schwimmende Pulver sinkt unter und der pulverige Antheil vermindert sich zusehends. Man füge noch einmal 12 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron, im Ganzen also 20 bis 25 Grm., hinzu und koche bis zur vollständigen Lösung unter

Ersatz des verdunsteten Wassers. Man verdünne mit kaltem Wasser, filtrire in die Literflasche und fülle diese endlich an, indem man mit dem Rest des Wassers das Filtrum vollkommen auslaugt.

Die Lösung des arsenigsauren Natrons muss durch die Jodlösung geprüft werden. Man pipettire 10 CC. Arseniklösung in ein Becherglas, setze etwas Stärkelösung hinzu und lasse die Zehnteljodlösung aus der Stehbürette einfliessen bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn es an kohlensaurem Natron fehlt, so erscheint die blaue Farbe früher. Es muss deshalb geprüft werden, ob die blaue Farbe nach Zusatz von kohlensaurem Natron nicht mehr verschwinde. Tritt dies ein, so fahre man mit dem Zusatze der Jodlösung fort, bis die blaue Farbe nicht mehr durch kohlensaures Natron verschwindet.

Bei einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron verschwindet die blaue Farbe nur sehr langsam, bei grösserem Ueberschuss rasch und sicher. Man hat aber auch seine Natronlösung mit Stärke und Jodlösung, wie schon erwähnt, geprüft, ob sie allein im Stande wäre, die blaue Farbe zu zerstören.

Hat man auf 10 CC. der arsenigsauren Natronlösung genau 10 CC. Jodlösung verbraucht, so ist die arsenige Säure rein, und man kann die ganze Menge verbrauchen, ohne noch einmal den Titer zu nehmen. Bei wirklich reiner sublimirter Säure ist der Chlorkalkfabrikant der Jodlösung gar nicht mehr bedürftig und kann mit der Arseniklösung allein alle chlorometrischen Proben machen.

Statt der arsenigen Säure könnte man sich mit gleichem Erfolge einer Auflösung von Brechweinstein in Natronweinstein und kohlensaurem Natron, und ebenso einer Auflösung von Zinnchlorür in Natronweinstein und kohlensaurem Natron bedienen. Die letztere Lösung ist nicht haltbar, sondern der Oxydation unterworfen, und dadurch unbrauchbar. Die Antimonlösung ist ebenfalls unbrauchbar, weil sie nach längerem Stehen Absätze in der Flasche macht und beim Gebrauch durch Bildung von metaantimonsaurem Natron trübe wird. Es ist deshalb unter den einzig möglichen Körpern dieser Art keine Wahl übrig, und das arsenigsaure Natron muss beibehalten werden.

Im Ganzen ist die Reaction von Jod gegen arsenigsaures Natron nicht so rasch und bestimmt, wie gegen das unterschwefligsaure. Aus diesem Grunde überträgt man so viele Methoden als möglich auf diesen Körper und hat der arsenigen Säure ausser der Chlorometrie nur wenige Fälle gelassen.

Das Jodkaliumstärkepapier.

§. 136. Eine frisch bereitete klare Stärkelösung versetzte man mit etwas reinem Jodkalium und etwa halb so viel kohlensaurem Natron, zog sehr weisses dichtes Filtrirpapier durch diese Lösung, liess dasselbe trocknen und bewahrte diese Papierstreifen in einem Glase mit Glasstopfen auf. Penot hatte ein Papier aus Stärkelösung mit einer aus Jod und kohlensaurem Natron bereiteten Jodnatriumlösung angegeben. Ein solches Papier wird auch durch Säuren blau, weil es sogenanntes jodigsaures Natron enthält. Wenn nun gleich bei der Chlorometrie saure Flüssigkeiten nicht vorkommen, so ist doch gar kein Grund vorhanden, zu diesem Zwecke nicht das chemisch reine und immer vorhandene Jodkalium anzuwenden. Man sorge aber dafür, dass an diesem Papiere keine trockene, unbenetzte Stellen bleiben, weil man durch diese sehr leicht irre geleitet werden kann, da man in ihnen nur gewöhnliches Papier betupft, welches keine Reaction geben kann. Das präparirte Papier wird sehr leicht gelblich und unscheinbar. Es ist bloss eingeführt, um das öftere Kochen der Stärke zu umgehen. Da wir aber jetzt in dem mit Kochsalz oder Chlorzink bereiteten Stärkepräparat (S. 247) ein immer vorhandenes Reagenz haben, so bereitet man sich ein solches Papier viel leichter dadurch, dass man etwas dieser Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt, und auf einem Porzellanteller weisses Filtrirpapier damit tränkt. Die Reaction ist weit reiner und empfindlicher, als auf dem getrockneten Stärkepapier.

Die chlorometrische Operation.

§. 137. Man hat das Chlor immer in einer alkalischen Lösung, sei es nun von Kalk oder von kohlensaurem Natron oder Kali. Nachdem man die zu prüfende Substanz in Lösung gebracht hat, lässt man die zehntelarsenigsaure Natronlösung aus der Bürette einfliessen und prüft von Zeit zu Zeit mit einem eingetauchten Glasstabe, ob die Flüssigkeit noch das Jodkaliumstärkepapier bläue. An der Intensität der hervorgebrachten Farbe erkennt man, ob man noch weit von dem Ziele entfernt sei, und ob man noch im Strahl oder tropfenweise zufliessen lassen solle. Die immer mehr abnehmende Tiefe der blauen Farbe ist ein vortreffliches Zeichen, welches bei einiger Uebung die wirkliche Zahl der Betupfungen sehr vermindert. Gegen Ende giebt man tropfenweise zu und betupft zwischen jedem Zusatz. Sobald das Reagenzpapier nicht mehr gebläut wird, ist kein ungebundenes Chlor mehr vorhanden und die Operation beendigt.

Nun kann man aber doch leicht eine Operation überstürzen, wenn man nicht die nothwendige Ruhe und Geduld hat. Diesen Fehler kann man in verschiedener Weise verbessern.

Man macht sich eine solche Auflösung, dass man zwei oder drei Prüfungen vornehmen kann. Von der ersten Operation weiss man annähernd, bis zu welchem Punkte man mit Sicherheit gehen könne, so dass man nur einen kleinen Raum der Bürette tropfenweise durchzuarbeiten hat; oder man misst rückwärts mit Zehntel-Jodlösung, die der Lösung der arsenigen Säure äquivalent ist. Man setzt alsdann erst Stärkelösung zu, und dann Zehntel-Jodlösung, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Die Tüpfeloperation ist dann in eine normale verwandelt, bei der man nur zuzusehen hat. Man zieht die Jodlösung von der Arseniklösung ab und berechnet den Rest auf Chlor.

Mit dem arsenigsauren Natron kann man alle Bestimmungen machen, welche in dem vorigen Abschnitt dem unterschwefligsauren Natron übertragen worden sind. Jedoch ist zu bemerken, dass bei den Destillationsanalysen das entwickelte Chlor nicht so sicher durch arsenigsaures Natron als durch Jodkaliumlösung aufgenommen wird, und dass sehr leicht Chlorgas durch eine 6 Zoll hohe Säule Flüssigkeit unverschluckt durchgeht. Man muss also eine ganz andere Absorptionsvorrichtung anwenden, in welcher das durchgegangene Chlor Zeit hat, sich allmälig zu binden.

Schlägt man gemessene Mengen arsenigsaures Natron zur Absorption vor, so muss man den Ueberschuss mit Jodlösung zurück messen; wendet man aber zur Absorption kohlensaures Natron an, so kann man das Chlor in einer Operation mit der Arseniklösung durch Betupfung bestimmen, und hier wäre bei sich oft wiederholenden technischen Arbeiten die Ersparung des Jodkaliums zu erwähnen, die jedoch gegen die weit sichrere Bestimmung der andern Methode nicht in Anschlag kommt. Es werden deshalb hier auch alle früher dem arsenigsauren Natron übertragenen Bestimmungen wegfallen, bei denen die Methode keinen besondern Vortheil gewährt.

Chlor. §. 138.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
122. Chlor . . .	Cl	35,46	0,003546 Grm.

1000 CC. Chlorglas (bei 0° und 760^{mm} Bar.) wiegen 3,17 Grm.
1 Grm. Chlor „ „ „ „ „ füllt 315,457 CC.

Chlorwasser wird aus der Pipette in kohlensaures Natron einlaufen gelassen und dann mit arsenigsaurem Natron durch Betupfen in einer Operation bestimmt.

Die Zahlen sind genau dieselben, als wenn man das Chlorwasser in Jodkalium gegossen und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron bestimmt hätte.

---

§. 139. Unterchlorigsaure Salze.

(Bleichsalze, Labarraque'sche Flüssigkeit, *Eau de Javelle*, Chlorkalk.)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
123. Bleichsalze als freies Chlor betrachtet . . .	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546 Gr.

Das wichtigste der Bleichsalze ist der Chlorkalk. Derselbe hat für sich die Formel $ClO + CaO$. Er wird bereitet, indem Chlorgas in Kalkhydrat hineingeleitet wird, bis keins mehr aufgenommen wird. Es entsteht dadurch 1 Atom Chlorcalcium und 1 Atom unterchlorigsaurer Kalk:

$$2\,CaO + 2\,Cl = CaOClO + CaCl.$$

Es kann also in der Wirklichkeit der Chlorkalk niemals ohne 1 Atom Chlorcalcium vorkommen.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalks ist gleich seinem Gehalt an unterchloriger Säure ClO, und zwar wirkt das Chlor eben so stark wie der Sauerstoff, oder die bleichende Wirkung ist doppelt so gross als die des Chlors, welches in der unterchlorigen Säure enthalten ist.

Für die Technik ist es ganz gleichgültig, ob die Bleichkraft von diesem oder jenem Stoffe herkommt, und da wir einen conventionellen Ausdruck für die Stärke des Chlorkalks annehmen müssen, so ist es am zweckmässigsten, denselben auf den Gehalt an wirksamem oder freiem Chlor zu stellen. In der That ist aber auch diese Wirkung genau gleich jener Menge Chlor, welche bei der Bereitung des Chlorkalks in den Kalk

hineingeleitet wurde, indem das eine Atom Chlor, welches mit dem Calcium zu dem ganz unwirksamen Chlorcalcium vereinigt ist, den Sauerstoff des Atoms Kalk auf das andere Atom Chlor übertragen hat. Es ist also die Wirkung von $ClO = 2\,Cl$, welche zur Bereitung des Chlorkalks verwendet wurden. Wir haben also hierin ein Mittel, den höchsten möglichen Gehalt an wirksamem Chlor zu berechnen.

Der theoretisch reine Chlorkalk, zuzüglich des zum Löschen des Kalkes nöthigen 1 Atoms Wasser, ohne dessen Gegenwart sich kein Chlorkalk bildet, würde nach der Formel $ClO + CaO + CaCl + HO$ zusammengesetzt sein, und das Atomgewicht 135,92 haben. Hierin sind 2 At. wirksames Chlor = 70,92 enthalten. Dies beträgt $\frac{70{,}92 \times 100}{135{,}92}$ oder 52,16 Procent.

Ein Chlorkalk, welcher 52,16 Procent wirksames Chlor enthielte, wäre der absolut reine, wie er in der Wirklichkeit gar nicht vorkommt, da sich kein Chlorkalk vollkommen in Wasser löst. Es bietet uns aber diese Zahl den Anhaltepunkt für die Beurtheilung eines jeden Chlorkalkes.

Die Analyse der Bleichsalze mit arseniger Säure ist ungemein einfach und zuverlässig. Nachdem man die Flüssigkeit, wenn sie bereits in Lösung sind, abgemessen hat, lässt man Arseniklösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers keine blaue Flecken mehr erzeugt. Alsdann wird Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titrirt.

Bei Chlorkalklösung entsteht anfänglich ein Niederschlag, der aber durch ferneren Zusatz von Arseniklösung wieder verschwindet. Das Resultat ist ganz dasselbe, wenn man die Chlorkalklösung erst mit kohlensaurem Natron zersetzt und dadurch unterchlorigsaures Natron erzeugt. In der nun dauernd getrübten Flüssigkeit erkennt man die Stärkereaction mit der grössten Leichtigkeit.

Fester Chlorkalk bedarf einer besonderen Behandlung, um vollständig aufgeschlossen zu werden. Er bildet nämlich mit Wasser einen zähen Schlamm, von dem sich Theile sehr leicht aller Wirkung entziehen. Es muss also eine vollkommene Vertheilung des Chlorkalks vorausgehen.

Man bringt den gewogenen Chlorkalk in einen mit gutem Ausguss, der mit Talg bestrichen wird, versehenen Porzellanmörser, zerreibt ihn erst trocken, dann mit Wasser und schlämmt die aufgelockerten Theile in eine Mischflasche mit weitem Halse. Die am Boden des Mörsers bleibenden festen Theile werden zerrieben und abgeschlämmt, bis der Mörser ganz rein und leer ist. Man vollendet dann die Arbeit wie oben. Diese Flüssigkeit ist immer trübe, was aber die Erkennung der Jodreaction nicht verhindert.

Noch zweckmässiger bedient man sich einer Schüttelflasche mit Granaten. Man wäge 3 Grm. Chlorkalk ab, bringe sie in die Schüttelflasche und schüttele das Pulver mit wenig Wasser zu einem feinen Breie. Man verdünne und giesse in eine 300 CC. Flasche ab; dann schüttele man

wieder den Rest und giesse immer wieder ab, so dass die Granaten zuletzt ganz rein und zum nächsten Gebrauche bereit in der Schüttelflasche zurück bleiben. Man fülle die 300 CC.-Flasche bis an die Marke an, mische durch Umschütteln und nehme jedesmal die Probe zur Untersuchung nach frischem Umschütteln heraus. Fresenius[1]) fand, dass die durch Absetzen geklärte Lösung einen zu geringen, der abgesetzte dickere Theil einen zu hohen Gehalt gegen die frisch gemengte Milch ausgiebt.

Von einem vorhandenen Chlorkalk wurden 3 Grm. durch Schütteln mit Granaten vertheilt, zu 300 CC. verdünnt, und davon zweimal 100 CC. besonders gemessen.

Die ersten 100 CC.	= 69,8	CC. Arseniklösung
Dagegen	0,6	CC. Jodlösung
	= 69,2	CC.
Die zweiten 100 CC. durch Betupfen	= 69,2	„
Die dritten 100 CC.	= 69,2	„

Die machen nach den Tabellen 0,24538 Grm. Chlor = 24,538 Procent Chlor.

Der Chlorkalk wird meistens im Handel nach Gay-Lussac'schen Graden verkauft. Der 100procentische Chlorkalk ist nach Gay-Lussac ein solcher, der 31,8 Procent Chlor enthält. Man kann deshalb die Grade leicht in Procente Chlor verwandeln, wenn man die Zahl der Grade mit 0,318 multiplicirt, und umgekehrt kann man die Procente in Gay-Lussac'sche Grade verwandeln, wenn man die Procente durch 0,318 dividirt. So würde der obige 24,538procentische Chlorkalk $\frac{24,538}{0,318}$ oder 77,16 Gay-Lussac'sche Grade haben. Eine dies für alle 100 Grade berechnende Tabelle ist von Dr. L. Müller in Dingler's polytechnischem Journal Bd. 129, S. 287 mitgetheilt worden. Mit den Crelle'schen Rechentafeln kann man diese Berechnung nur eben abschreiben, wenn man die Zahl 318 aufschlägt. Allein auch durch Addition kann man diese Berechnung leicht ausführen, wenn man nur die Tabelle für die ersten 9 Zahlen hat, die hier folgen mag:

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 118, 324.

Zahl.	Mal 0,318.	Dividirt durch 0,318.
1	0,318	3,1446
2	0,636	6,2892
3	0,954	9,4338
4	1,272	12,5784
5	1,590	15,7230
6	1,908	18,8676
7	2,226	22,0122
8	2,544	25,1568
9	2,862	28,3014

Wenn man $\frac{1}{0,318}$ oder 3,145 Grm. Chlorkalk abwägt, so sind die verbrauchten CC. Arseniklösung unmittelbar Gay-Lussac'sche Grade.

Die Labarraque'sche Bleichflüssigkeit besteht aus unterchlorigsaurem Natron und kohlensaurem Natron. Man pipettire ein bestimmtes Maass davon ab, und vollende die Bestimmung unter der Bürette. Ebenso das *Eau de Javelle*, welches mit kohlensaurem Kali bereitet ist.

Es muss hier der besondere Vorzug der Arseniklösung vor dem unterschwefligsauren Natron hervorgehoben werden. Lässt man Chlorwasser in eine Lösung von kohlensaurem Natron fliessen, und setzt dann Jodkalium hinzu, so bekommt man mit unterschwefligsaurem Natron eine ganz andere Zahl, als wenn man das Chlorwasser in Jodkalium allein leitet. Bei arsenigsaurem Natron macht die Gegenwart von kohlensaurem Alkali gar keine Störung, und da dies bei Bleichsalzen niemals fehlt, so ist die Analyse mit Arsenik viel bestimmter und schärfer. Das Sättigen des kohlensauren Alkalis in Bleichsalzen ist gar nicht auszuführen, weil sich beim kleinsten Ueberschuss der Säure, selbst stellenweise sogleich, Chlor entwickelt.

Die Analyse mit arsenigsaurem Natron, wenn man das Chlor in kohlensaurem Natron aufnimmt, giebt genau dieselben Zahlen, wie das unterschwefligsaure Natron, wenn man das Chlor in Jodkalium auffängt. Diese Zahlen sind die richtigen, und es folgt daraus, dass das unterschwefligsaure Natron bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien unrichtige Zahlen giebt.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure selbst kann ebenfalls nach diesem Verfahren bestimmt werden. Da man dieselbe nicht wägen kann, so leitet man eine unbestimmte Menge unterchlorigsaures Gas in eine gemessene Menge Arseniklösung hinein. Die unterchlorige Säure wird am leichtesten entwickelt, wenn man eine verdünnte ganz

reine Salpetersäure in eine überschüssige Menge einer Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln aus einer feinen Spitze einer Glasröhre fliessen lässt und durch eine sehr gelinde Erwärmung im Wasserbade die Entwicklung des Gases bewirkt. Dasselbe wird von dem arsenigsauren Natron absorbirt, welches im Ueberschuss vorhanden ist. Man ergänzt die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zu 300 CC. Davon sticht man 100 CC. mit der Pipette heraus, und bestimmt die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung in bekannter Weise. Man erhält dadurch den oxydirenden Werth der Verbindung in Chlor ausgedrückt. Wie erwähnt wurde, ist in dieser Verbindung der Sauerstoff dem Chlor an Wirkung ganz gleich.

Die zweiten 100 CC. übersättigt man mit Salpetersäure und misst den Chlorgehalt durch Zehntel-Silberlösung. Man erhält so den wirklichen Chlorgehalt aus der Menge des zur Fällung verbrauchten Silbers. Auch kann man das Chlorsilber in bekannter Art auswaschen und wägen.

Es zeigt sich nun, dass der mit Silber bestimmte Chlorgehalt nur halb so gross ist, als der chlorometrisch bestimmte.

In gleicher Art können die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors analysirt werden. Es ist nur die eine Bedingung zu leisten, dass die Verbindungen rein seien und kein beigemischtes Chlor enthalten. Die chlorige Säure, ClO_3, wird in der Art dargestellt, dass man ein Gemenge von 15 Thln. feingeriebener arseniger Säure und 20 Thln. gepulverten chlorsauren Kalis, mit Wasser zu einem flüssigen Teige angemacht, mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und 20 Thln. Wasser übergiesst, das Gemenge in einen Kolben von 300 bis 400 CC. Capacität giebt, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und ein Glasrohr damit in Verbindung bringt. Die Entwicklung beginnt bei 20° R. (25° Cent.) und es darf die Erwärmung im Wasserbade zu 36 bis 40° R. (45 bis 50° Cent.), aber nicht höher gesteigert werden. Die Operation ist beendigt, wenn das Gemenge im Kolben sich entfärbt. Die anzuwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, welche heftige Erschütterungen des Apparates veranlassen. Man erhält den chlorometrischen Werth durch die Oxydation der arsenigen Säure und den Chlorgehalt durch Bestimmung mit Silber.

Wenn die Chlorsäure noch einer Bestimmung bedürfte, so könnte es ebenfalls nach dieser Methode geschehen. Eine Portion chlorsaures Kali mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt, giebt den Chlorgehalt und Sauerstoffgehalt chlorometrisch als Chlor gemessen. Zersetzt man eine gleich grosse Menge chlorsaures Kali durch vorsichtiges Glühen und bestimmt den zurückbleibenden Chlorgehalt mit Silber, so erhält man den wirklichen Gehalt an Chlor. Derselbe ist nur der sechste Theil von dem chlorometrisch gemessenen.

Schwefelwasserstoff.

1 CC. $^1/_{10}$ arsenigsaures Natron = 0,00255 Grm. SH.

1 At. arsenige Säure und 3 At. Schwefelwasserstoff zersetzen sich in §. **140.**
1 At. Schwefelarsenik und 3 At. Wasser:

$$AsO_3 + 3SH = AsS_3 + 3HO.$$

Diese Zersetzung ist so bestimmt, dass sie sogar zur Gewichtsanalyse angewendet wird. Das Schwefelarsenik ist das Aequivalent von 3 At. Schwefelwasserstoff. Schwefelarsenik kann jedoch nicht gut in kleinen Mengen mit Sicherheit gewogen und bestimmt werden. Dagegen finden wir die Menge des im Schwefelarsenik vorhandenen Schwefels und Arseniks leicht durch Messen der nicht gefällten arsenigen Säure. Die Operation führt sich dann in folgender Weise aus.

Man lässt aus der Bürette eine bestimmte Menge der Zehntel-Arseniklösung in ein 300 CC.-Glas einfliessen, und lässt das mit der Pipette gemessene Schwefelwasserstoffwasser direct hineinfliessen. Man bemerkt meistens gar keine Farbenveränderung, bei concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser eine schwach gelbe Färbung. Man schüttelt tüchtig um, giebt einige Tropfen reiner Salzsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer wird, was man mit blauem Lackmuspapier feststellt. Es entsteht sogleich ein Gerinnsel von gefälltem Schwefelarsenik und die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Sie darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen. Man füllt die 300 CC.-Flasche bis an die Marke mit Wasser an, was nicht ausgekocht zu sein braucht, da weder das Schwefelarsenik, noch die überschüssige arsenige Säure vom freien Sauerstoff verändert werden. Man filtrirt durch ein trockenes Filtrum in ein trockenes Glas, prüft vorläufig, ob das klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff noch einen gelben Niederschlag erzeugt, also noch arsenige Säure enthalte, was nothwendig ist, misst 100 CC. vom Filtrat ab, bringt sie in einen Mischkolben, sättigt die freie Säure mit hineingeworfenem Pulver von doppelt kohlensaurem Natron, setzt Stärkelösung hinzu und misst die vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung ab. Man wiederholt den Versuch mit anderen 100 CC. desselben Filtrats. Beide Resultate müssen fast absolut stimmen, wenigstens dürfen die Differenzen nicht grösser als $^1/_{10}$ CC. sein.

Ein Versuch, ob die Messung der arsenigen Säure ohne Abscheidung des Schwefelarseniks geschehen könne, gab die bestimmte Antwort, dass dies nicht geschehen könne. Das Schwefelarsenik löst sich nach und nach in der nothwendig alkalischen Flüssigkeit auf und giebt falsche Resultate. Das Nachbleichen der Jodstärke dauert dann sehr lange, während bei der reinen arsenigen Säure das erste Bleiben der blauen Farbe entscheidend ist.

Diese Bestimmungsart, welche ich bloss zur Controle der gewöhnlichen Methode erdacht hatte, bietet so viele Garantien und Vorzüge, dass ich sie an die Stelle der gewöhnlichen Methode setzen zu können glaube. Vom ersten Augenblick des Vermischens ist der Schwefelwasserstoff ausser aller Gefahr des Oxydirens und Verflüchtigens. Die alkalische Lösung der arsenigen Säure verschluckt das Schwefelwasserstoffgas mit grosser Lebhaftigkeit und bindet es augenblicklich. Sobald man mit Säure das Schwefelarsen gefällt hat, ist die Flüssigkeit und der Niederschlag ganz unveränderlich an der Luft geworden und man kann mit Ruhe fortarbeiten. Die Bestimmung der nicht gefällten arsenigen Säure und somit auch die der fehlenden, bietet die grösste Schärfe dar, da dieser Körper mit sich selbst gemessen wird und die Messung mit der Jodreaction endigt.

Endlich ist es noch als ein Vorzug anzusehen, der durch Verwandlung der directen Methode in eine Restmethode erlangt wurde, dass die Beendigung der Operation zwischen denselben Körpern wie bei allen anderen Analysen dieses Abschnitts stattfindet.

Die Berechnung der Resultate nach dieser Methode giebt zu einer Erläuterung der diesem Capitel vorangestellten Zahl Veranlassung.

Wenn arsenige Säure ($AsO_3 = 99$) oxydirt wird, wie in allen anderen Analysen dieses Abschnitts, so nimmt sie 2 At. Sauerstoff auf, da Arseniksäure AsO_5 ist. Es ist deshalb nicht der zehnte Theil des Atomgewichts, sondern die Hälfte des zehnten Theils oder 4,95 Grm. arsenige Säure zu einem Liter gelöst worden. Wenn hingegen arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so giebt sie 3 At. Sauerstoff ab; sie wirkt also $1^1/_2$ mal so stark, als im ersten Falle, nämlich wie 3 : 2; folglich muss auch das Atomgewicht des Schwefelwasserstoffs anderthalb mal in Anrechnung gebracht werden. $1^1/_2 \times 0{,}0017$ ist aber 0,00255.

Zur vergleichenden Prüfung beider Methoden wurden folgende Versuche gemacht. Titer: 10 CC. arsenigs. Natron = 38,5 CC. Jodlösung.

Zu 10 CC. Arseniklösung wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser gefügt, umgeschüttelt, nach einigen Augenblicken Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt, zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, vom Filtrat 100 CC. mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt und mit Jodlösung gemessen.

1) 100 CC. = 11 CC. Jodlösung,
2) 100 „ = 11 „ „
3) 50 „ = 5,5 „ „

also 300 CC. = 33 CC. Jodlösung. Diese von 38,5 abgezogen, lassen 5,5 CC. Reducirt man diese auf arsenigsaures Natron nach dem vorstehenden Titer, so sind sie = 1,43 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,0036465 Grm. Schwefelwasserstoff.

Eine Wiederholung desselben Versuchs mit denselben Mengen gab genau dasselbe Resultat.

Es wurden nun 10 CC. Arseniklösung mit 40 CC. Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und dann wie oben behandelt.

100 CC. = 9,2 CC. Jodlösung,
50 „ = 4,6 „ „
50 „ = 4,6 „ „

also 300 CC. = 27,6 CC. Diese von 38,5 CC. abgezogen, lassen 10,9 CC. übrig, diese auf arsenigsaures Natron reducirt geben 2,8311 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,007219 Grm. SH, also in 20 CC., zu Vergleich mit obigem Resultat, 0,003609 Grm. SH.

Zum Vergleich wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser nach Dupasquier (S. 273) direct mit Jodlösung blau titrirt und davon gebraucht

1) unverdünnt . . . . . 6,8 CC. Jodlösung,
2) verdünnt . . . . . 8,6 „ „
3) verdünnt und mit doppelt kohlensaurem Natron . . 8,7 „ „

Diese drei abweichenden Zahlen berechnen sich zu

1) 1,766 CC. Arseniklös. = 0,0030022 Grm. SH,
2) 2,2338 „ „ = 0,003797 „ „
3) 2,260 „ „ = 0,003842 „ „

Es liegt demnach die mit Fällung von Schwefelarsenik erhaltene Zahl inmitten der mit directer Fällung erhaltenen Resultate. Das leidige Nachbleichen der direct mit Jodlösung behandelten Flüssigkeiten macht es ganz unmöglich zu erkennen, an welchem Punkte man stehen bleiben soll und abzulesen hat. Im Allgemeinen giebt die directe Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung höhere Resultate, als die Fällung mit arseniger Säure.

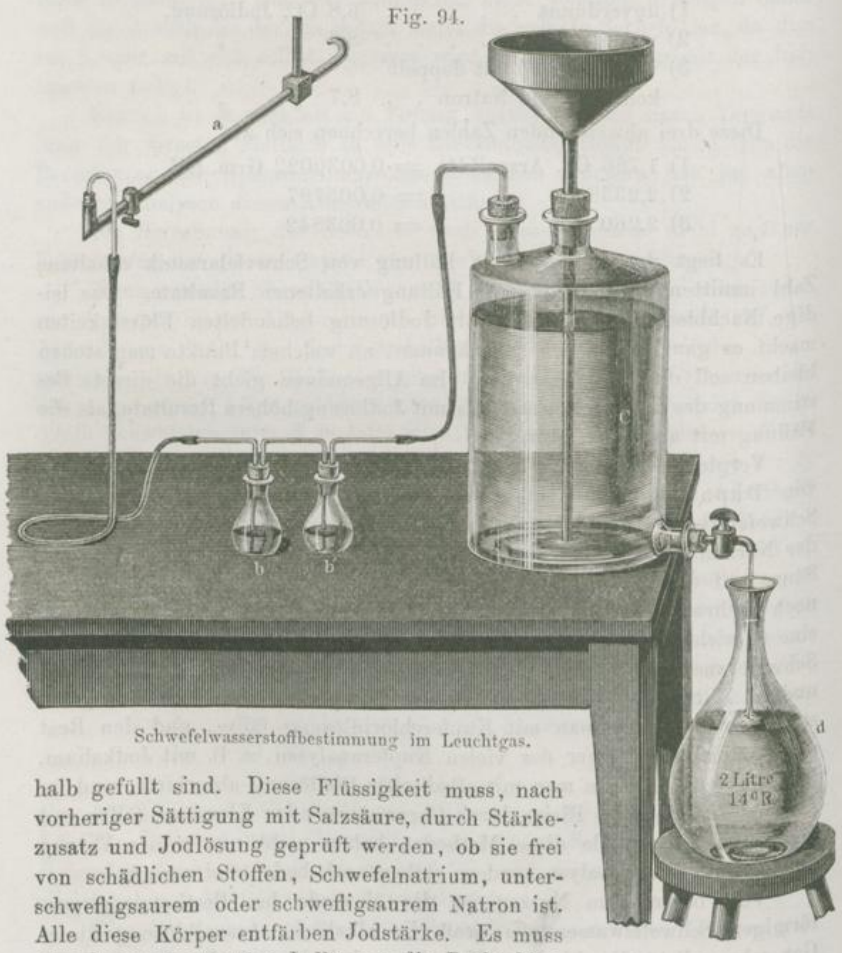
Vergleichen wir den inneren Werth beider Methoden, so beruht jene von Dupasquier auf einer Voraussetzung; jene durch Fällung von Schwefelarsenik beruht auf einer Gewichtsanalyse, da die arsenige Säure der Normalflüssigkeit abgewogen ist, und jede Bestimmung von arseniger Säure auf dieselbe Gewichtsbestimmung zurückführbar ist. Man könnte noch mehrere ähnliche Analysen ausdenken, welche in gleicher Art auf eine Gewichtsanalyse gegründet wären. Beispielsweise: Wenn man das Schwefelwasserstoffwasser mit Zehntel-Normal-Silberlösung vermischte, und im Filtrat das nicht gefällte Silber durch titrirte Kochsalzlösung bestimmte; oder wenn man mit Kupferchloridlösung fällte, und den Rest des Kupfers nach einer der vielen Kupferanalysen, z. B. mit Jodkalium, bestimmte; oder wenn man mit alkalischer Bleilösung absorbirte, und im Filtrate den Rest des Bleies durch Chromsäure oder Kleesäure fällte und bestimmte. Aber alle diese Methoden haben nicht nur keinen Vorzug gegen die Arsenikanalyse, sondern stehen noch bedeutend zurück.

Von besonderem Nutzen ist die Methode bei Bestimmung gasförmigen Schwefelwasserstoffs, weil die alkalische Arseniklösung dieses Gas sehr vollständig bindet. Man kann jedoch auch das Gas von verdünntem ätzendem Kali absorbiren lassen und nachher die Arseniklösung hinzufügen.

Um den Schwefelwasserstoffgehalt des gewöhnlichen Leuchtgases quantitativ nach dieser Methode zu bestimmen, wurde der nebengezeichnete Apparat (Fig. 94) und das zu beschreibende Verfahren angewendet.

Das Gas wurde aus dem gewöhnlichen Brenner *a* eines Wohnzimmers hergenommen. In die Oeffnung, worin der eiserne Brenner steckte, wurde eine gebogene Glasröhre mit Kork luftdicht eingesetzt und ein dünnes Kautschukrohr darüber gezogen, welches die Gasleitung mit den Absorptionsgefässen verband. Es sind dies zwei kleine Setzkölbchen *b* und *b'*, die mit einer verdünnten, aber sehr reinen Aetznatronflüssigkeit

Fig. 94.



Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgas.

halb gefüllt sind. Diese Flüssigkeit muss, nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure, durch Stärkezusatz und Jodlösung geprüft werden, ob sie frei von schädlichen Stoffen, Schwefelnatrium, unterschwefligsaurem oder schwefligsaurem Natron ist. Alle diese Körper entfärben Jodstärke. Es muss also der erste Tropfen Jodlösung die Probe blau färben. Eine mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche, *C*, die man auch durch jeden messenden Gasbehälter ersetzen kann, saugt das Gas durch

Ausfliessen von Wasser an, und die in Literflaschen (*d*) gemessene Menge des ausfliessenden Wassers zeigt den cubischen Raum des durch die Aetznatronlauge gegangenen Gases an. Man kann Wärme und Luftdruck in speciellen Fällen notiren und beachten. Nachdem man die Kautschukröhren bis an den Apparat mit Gas gefüllt hat, verbindet man beide, öffnet den Wasserhahn an der grossen Flasche und lässt das Gas circuliren. Der luftdichten Beschaffenheit aller Verbindungen muss man sich vorher durch bekannte Operationen versichert haben. Das Gas dringt in kleinen Blasen durch die beiden Kölbchen und giebt auf diesem Wege seinen Schwefelwasserstoffgehalt vollständig ab, und zwar schon in der ersten Flasche *b*. Als ich drei Flaschen vorgelegt hatte, waren die zweite und dritte selbst bei sehr starkem Strom ganz frei von Schwefelwasserstoff, und es dient also hier die zweite nur zur Sicherheit, dass kein Gas verloren gegangen ist. Man lässt das Wasser tropfenweise rasch aus der Flasche fallen. Nachdem man 3 bis 4 Liter Wasser hat ausfliessen gelassen, unterbricht man die Operation und geht an die Bestimmung.

Man öffnet zuerst die letzte Flasche *b'*, lässt 5 CC. zehntelarsenigsaure Natronlösung zufliessen und übersättigt schwach mit Salzsäure. Bleibt die Flüssigkeit ungefärbt und ungetrübt, so ist kein Schwefelwasserstoff in dieser Flasche. Man öffnet dann die erste Flasche *b*, lässt 10 CC. Arseniklösung hinzu und übersättigt mit Salzsäure. Es wird in den entsprechenden Fällen ein Gerinnsel von gelbem Schwefelarsenik entstehen. War auch in der zweiten Flasche *b'* eine Trübung bei zu raschem Durchgehen des Gases, so vereinigt man beide Flaschen, notirt aber auch die in beiden zugesetzten Mengen der Arseniklösung. Man füllt nun eine 300 CC.-Flasche mit der sauren und trüben Flüssigkeit an, und filtrirt dann ab; von dem Filtrat misst man zweimal 100 CC. Flüssigkeit ab, übersättigt schwach mit kohlensaurem Natron und titrirt mit Stärke und Jodlösung blau, oder man filtrirt die ganze Menge, wäscht aus, übersättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt wie oben.

Aus dem eben beschriebenen Apparat wurden 6 Liter Wasser ausfliessen gelassen und es waren also 6 Liter Gas durch die Absorptionsgefässe circulirt. Diese waren mit verdünntem Aetzkali gefüllt. Nur die erste Flasche enthielt Schwefelwasserstoff, die beiden folgenden (es waren diesmal drei) blieben ganz frei davon. Es wurden 5 CC. Arseniklösung hinzugelassen und mit Salzsäure übersättigt. Es entstand ein ziemlich bedeutender flockiger Absatz von Schwefelarsenik. Das Ganze wurde filtrirt, und in dem mit kohlensaurem Natron übersättigten Filtrat die noch vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung (Titer: 5 CC. Arseniklösung = 12,5 CC. Jodlösung) bestimmt. Es wurden 3,15 CC. Jodlösung gebraucht. Diese berechnen sich zu 1,26 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von den zugegebenen 5 CC. ab, so bleiben 3,74 CC. Arseniklösung als Maass des Schwefelwasserstoffs. $3.74 \times 0{,}00255$ giebt 0,009537 Grm. Schwefelwasserstoff in 6 Liter gemeinen Steinkohlengases. Ich machte noch

einen Versuch, das Leuchtgas direct durch Jodlösung hindurchgehen zu lassen, und theile den Verlauf dieser Operation mit.

Von den drei Absorptionsflaschen enthielt die erste eine gemessene Menge Jodlösung, die beiden folgenden Stärkelösung mit Wasser verdünnt. Als das Gas durchströmte, färbte sich die zweite Flasche blau von dem aus der ersten Flasche übergerissenen Joddampfe, die dritte Flasche blieb aber farblos, zum Beweis, dass Stärkelösung kein Jod flüchtig hindurchgehen lässt.

In der ersten Flasche schied sich allerdings auch Schwefel aus, allein es entstand aus anderen flüchtigen Substanzen des Leuchtgases mit dem Jod ein Gerinnsel und ein theerartiger Absatz an den Wänden der Flasche, dass man hier eine normale Zersetzung nicht voraussetzen konnte. Eine Messung des rückständigen Jods gab auch ein weit höheres Resultat, als die Fällung durch Arseniklösung. Ich halte deshalb diese Methode für nicht anwendbar.

Ammoniak

durch bromirtes unterchlorigsaures Natron.

§. 141. Diese von Krocker und Dietrich *) angegebene Methode besteht darin, dass das Ammoniaksalz durch eine mit Brom versetzte Lösung von unterchlorigsaurem Natron vollständig bis zur Entbindung von Stickgas zersetzt wird, und der Rest des Oxydationsmittels durch arsenigsaures Natron zurückgemessen wird.

Die bromirte Flüssigkeit wird in der Weise dargestellt, dass man 1 Theil krystallisirtes kohlensaures Natron in 15 Thln. Wasser löst und so lange Chlor einleitet, bis es nicht mehr aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird mit so viel einer 25procentigen Aetznatronlösung versetzt, bis sie beim Reiben zwischen den Fingern die Haut sogleich schlüpfrig macht. Zu dieser Lauge wird so viel Brom gesetzt, bis die Lösung eine citronengelbe Farbe angenommen hat. Es ist also ein Gemenge von unterbromig- und unterchlorigsaurem Natron und etwas freiem Brom. Die bromirte Lauge zersetzt sich leichter, als die bloss gechlorte, weshalb man den Bromzusatz eben nur vor dem Gebrauche macht. Die arsenigsaure Natronlösung kann die bereits S. 315 beschriebene Zehntel-Flüssigkeit sein.

Man hat nun zuerst den Titer der bromirten Lösung festzustellen. Man nimmt mit der Pipette 10 CC. heraus, und lässt das zehntel-arsenigsaure Natron aus der Bürette einfliessen, bis ein mit einem Glasstab herausge-

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 64.

nommener Tropfen auf Jodkalium-Stärkepapier keinen blauen Fleck mehr hervorbringt. Nach diesem Titer berechnet man die verbrauchte Menge der bromirten Flüssigkeit auf die Zehntel-Lösung des arsenigsauren Natrons. Letztere Flüssigkeit ist auf 1 At. Sauerstoff gestellt, da aber das Ammoniak 3 At. Wasserstoff abgiebt, so sind 3 CC. arsenigsaures Natron $= {}^1/_{10000}$ Atom Stickstoff oder Ammoniak; und folglich ist jedes CC. der arsenigsauren Natronlösung $= \frac{0{,}0014}{3} = 0{,}0004666$ Grm. Stickstoff und gleich $\frac{0{,}0017}{3} = 0{,}000566$ Grm. Ammoniak.

Die mitgetheilten Probeanalysen gaben sehr befriedigende Resultate.

Salpetersäure

durch Umsetzung in Ammoniak und dann nach der vorigen Nummer.

§. 142. Da sich die Salpetersäure auf verschiedene Weise in Ammoniak umsetzen lässt, so lag es nahe, auch diese Säure auf dem eben beschriebenen Wege volumetrisch zu bestimmen. Die Anwendung eines Zinkeisenelementes in alkalischer Lösung verlangt eine lange Zeit; es empfiehlt sich deshalb besser die Verwandlung in freier Säure, welche auch zuerst angewendet worden ist. Es ist auch ganz zweckmässig, Stücke Platin hinzuzufügen, wodurch ein galvanischer Strom entsteht und die Zersetzung um so rascher fortschreitet, oder wenn man eine grosse Platinschale zur Verfügung hat, so kann man die ganze Operation darin vornehmen. Es ist nothwendig, dass sich immer noch Wasserstoff entwickle. Die Zersetzung ist in einigen Stunden beendigt. Die Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, und nach Anleitung des vorigen Artikels mit gemessener bromirter unterchlorigsaurer Natronlösung im Ueberschuss versetzt, und der Rest mit ${}^1/_{10}$ arsenigsaurem Natron zurückgemessen. Der Vortheil dieses Verfahrens beruht wesentlich darin, dass man das Ammoniak nicht erst zu destilliren und aufzufangen hat.

Siebenter Abschnitt.

Fällungsanalysen.

Allgemeines.

§. 143. Die Fällungsanalysen umfassen solche Arbeiten, wo aus der Maassflüssigkeit und der zu bestimmenden Substanz durch doppelte Zersetzung ein unlöslicher Körper ausgeschieden wird. Bei vollständigen Fällungen ist das Ende der Operation eingetreten, wenn durch einen ferneren Zusatz der Maassflüssigkeit keine Fällung mehr stattfindet. Dies wird entweder dadurch gefunden, dass in der meistens durch Schütteln abgeklärten Flüssigkeit durch einen Tropfen der Maassflüssigkeit keine sichtbare Trübung mehr veranlasst wird, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt, oder dass das Fällungsmittel durch eine Reaction als im Ueberschusse vorhanden nachgewiesen wird, wie bei der Fällung der Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd (Reagenz: Blutlaugensalz), bei der Fällung des Zinkoxydes durch Schwefelnatrium (Reagenz: Nitroprussidnatrium oder alkalische Bleilösung). Alle Fällungsanalysen dieser Art haben das Unangenehme, dass man mit einer trüben Flüssigkeit arbeitet. Wenn der Niederschlag die Eigenschaft hat, sich zu ballen, so kann die Flüssigkeit zuweilen durch Schütteln geklärt werden. Es sind aber überhaupt nur solche Fällungen bis zu Ende zu führen, wo der Niederschlag diese Eigenschaft besitzt, wie Chlorsilber, Cyansilber. Sind die Niederschläge pulverig, und setzen sie sich langsam ab, so kann die Fällung gar nicht zur Maassanalyse verwendet werden, und wir müssen deshalb mehrere der schärfsten Fällungen, wie der Schwefelsäure durch Barytsalze und umgekehrt, des Kalkes durch Kleesäure und ähnliche, für unsere Zwecke verloren geben, weil wir das Ende der Operation nicht erkennen können.

Eine andere Art, die vollendete Zersetzung zu erkennen, besteht darin, dass man dem zu fällenden Körper einen Stoff zusetzt, welcher mit den Fällungsmitteln einen gefärbten Niederschlag giebt, wo aber die Fällung des freiwillig zugesetzten Körpers erst dann eintreten kann, wenn

die Fällung des zu messenden bereits vollendet ist. Wenn man den Chlormetallen etwas chromsaures Kali zusetzt, so wird durch die messende Silberlösung erst Chlorsilber gefällt, und etwa entstandenes rothes chromsaures Silberoxyd verschwindet, so lange als noch Chlormetall vorhanden ist. Sobald aber alles Chlorsilber gefällt ist, zeigt sich die röthliche Färbung des chromsauren Silberoxyds. Bei der Fällung der Schwefelsäure durch Bleisalze entsteht eine gelbe Färbung von Jodblei nach der Fällung der Schwefelsäure, wenn man eine kleine Menge Jodkalium den schwefelsauren Salzen vorher zugesetzt hat. Eine solche bloss zur Anzeige zugesetzte Substanz heisst Indicator.

Im Ganzen sind unsere Mittel in diesem Felde noch sehr beschränkt.

Ein ganz besonders günstiges Verhältniss findet statt, wenn der gebildete Niederschlag sich mit der zu zersetzenden Substanz in einem Atomverhältnisse zu einer löslichen Substanz verbindet. In diesem Falle wird das Fällungsmittel nur bis zur erscheinenden und bleibenden Trübung, aber nicht bis zur vollständigen Fällung zugesetzt. Liebig hat diesen Umstand zur Bestimmung des Cyans durch Silber benutzt. Das gebildete Cyansilber ist in Cyankalium löslich, bis die Doppelverbindung Cyansilberkalium gebildet ist. Setzt man mehr Silber zu, so entsteht ein Niederschlag von Cyansilber, welcher sich nicht mehr löst. Wäre Chlorsilber in Chlornatrium ebenso löslich, so würde auch die Chlorbestimmung auf dasselbe Princip zu gründen sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so muss hier vollständige Fällung eintreten.

Cyan.

(Cyanwasserstoff, Cyanmetalle)

a. Durch Silberlösung.

Maassflüssigkeit: Zehntelsilberlösung zu $^1/_{10}$ At. = 10,797 Grm. reines metallisches Silber, oder 16,997 Grm. geschmolzenes reines salpetersaures Silberoxyd in Wasser zu 1 Liter gelöst. §. 144.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$-Silberlös. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$-Silberlösung ist gleich
124. 2 At. Cyan .	$2\,C_2N$	52	0,52 Grm.	0,0052 Grm.
125. 2 At. Cyanwasserstoffsäure .	$2\,C_2NH$	54	0,54 „	0,0054 „
126. 2 At. Cyankalium	$2\,C_2NK$	130,22	1,302 „	0,013022 „

Diese schöne von Liebig angegebene Bestimmung des Cyans in seinen Verbindungen ist zuerst in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 77, S. 102 beschrieben worden. Sie gründet sich auf das im vorigen Paragraphen erwähnte Verhalten.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zugiesst, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, bis auf einmal die Silberlösung bei fernerem Zusatze eine nicht mehr verschwindende Trübung veranlasst. Hat man vorher einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt, so erscheint an der Grenze der Fällung ebenfalls eine Trübung, die aber dann Chlorsilber ist.

Die mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit enthält Cyankalium, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die bekannte, aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber ($CyAg + CyK$) bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt.

Wenn man demnach den Gehalt der Silberlösung an Silber kennt, und die bis zum Bleiben einer leichten Trübung nöthige Menge dem Maasse nach ermittelt, so hat man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit bestimmt. Denn ein Atom des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 Atomen Blausäure.

Unsere Silberlösung hat die systematische Stärke von $^1/_{10}$ Atom Silber im Liter. Dieselbe Flüssigkeit wird auch zur Chlorbestimmung verwendet. Es enthält jeder CC. derselben $^1/_{10000}$ Atom Silber, und stellt $^2/_{10000}$ Atom Cyan oder Blausäure dar, wie dies in der Rubrik des Paragraphen angenommen ist.

Der Beweis der Richtigkeit der Methode ist bereits von Liebig an der angeführten Stelle geführt worden, indem das durch vollständige Fällung erhaltene Cyansilber gewogen und daraus der Blausäuregehalt bestimmt wurde. Derselbe wurde dann mit dem auf maassanalytischem Wege erhaltenen Resultate zusammengestellt. Der Blausäuregehalt, welcher sich aus der Wägung des Cyansilbers zu 0,067 Proc. ergab, stellte sich nach der Maassmethode 1. zu 0,068, 2. zu 0,067 Proc. heraus. Ein andermal wurde eine noch verdünntere Blausäure durch Wägen des Cyansilbers zu 0,0466 Proc. Blausäure bestimmt, dann nach der Maassmethode bis zur beginnenden Trübung zu 0,0476 Proc., und durch vollständiges Ausfällen und Messen der Silberlösung zu 0,0469 Proc. bestimmt. Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass das Verfahren den besten Methoden, welche hierzu in Anwendung sind, an Sicherheit und Zuverlässigkeit gleichsteht, während es dieselben an Schnelligkeit und leichter Ausführbarkeit weit übertrifft.

Es ist einleuchtend, dass, wenn man kein Aetzkali zusetzt, und die Blausäure vollständig mit der filtrirten Silberlösung ausfällt, gerade doppelt so viel Silberlösung angewendet werden muss, als bis zur beginnen-

den Trübung mit Aetzkali. Dies hat sich auch durch den Versuch bestätigt. Das gebildete Cyansilber hat die Eigenschaft, sich flockig zu ballen, und durch heftiges Schütteln die fein vertheilten Körnchen Cyansilber an sich festzukleben, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass man die Wirkung eines ferneren Silberzusatzes deutlich wahrnehmen kann. Es ist dann die Methode ganz gleich jener der Fällung der Chlormetalle durch Silberlösung.

Bei Liebig waren in alkalischer Lösung 27 CC., in nicht alkalischer 53,5 CC. Silberlösung, ein andermal 15 und 29,5 CC. gebraucht worden; bei meinen Versuchen wurden 17,3 und 34,4 CC. Silberlösung verbraucht. Der Vorzug der halben Fällung besteht, ausser dem geringeren Verbrauch von Silber, welcher nicht in Anrechnung kommt, darin, dass man leichter einen entstehenden Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit, als das Nichtmehrentstehen eines Niederschlages in einer trüben Flüssigkeit wahrnehmen kann. Im letzteren Falle ist das Aufhören der Bildung eines Niederschlages, im ersteren Falle das Anfangen derselben zugleich das Ende der Maassoperation.

Zur eigenen Prüfung der Methode wurde eine frisch destillirte Blausäure stark mit Wasser verdünnt und davon zu den verschiedenen Operationen mit der Pipette gleiche Mengen abgestochen. Um dies gefahrlos zu thun, wurde eine Pipette am oberen Ende mit einem Kautschukrohre und Quetschhahn, und darüber, in der Kautschukröhre steckend, mit einem Glaubersalzkalkröhrchen versehen (Fig. 95). Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man an bis über die Marke, lässt durch passendes Oeffnen des Hahnes bis an den Nullpunkt der Theilung zurücklaufen, und lässt nun in ein passendes Gefäss die ganze Menge ablaufen. Man hat dies an den Griffblättchen des Quetschhahns ganz in seiner Gewalt bis auf die Breite eines Haares. Statt einer Vollpipette musste man hier eine graduirte anwenden.

Fig. 95.

Pipette zu Blausäure.

Aus der Rubrik dieses Paragraphen geht hervor, dass 0,54 Grm., oder wenn wir eine so verdünnte Blausäure mit reinem Wasser im specif. Gewichte gleichstellen, 0,54 CC. abzumessen sind, wenn 1 CC. Silberlösung 1 Proc. Blausäure vorstellen soll. Da jedoch die Blausäure nicht viele Procente halten konnte, so wurde die zehnfache Menge oder 5,4 CC. Blausäure ablaufen gelassen. Sie forderte bis zur leichten Trübung

9,1 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Nun wurden 10,8 CC. Blausäure ablaufen gelassen, sie forderten

18,2 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Jetzt wurden 10 CC. Blausäure ablaufen gelassen, ganz mit Silberlösung gefällt und das Cyansilber auf einem Filtrum

gesammelt, dem ein anderes an Gewicht gleich gemacht war. Nach dem Auswaschen wurden beide Filter nebeneinander in einem warmen Raume getrocknet, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand. Das Cyansilber wog 0,454 Grm.

1 At. Cyansilber (133,97) entspricht 1 At. Blausäure (27); folglich sind 0,454 Grm. Cyansilber $= \frac{0,454 \cdot 27}{133,97} = 0,0915$ Grm. Blausäure. Da diese in 10 CC. enthalten waren, so sind sie = 0,915 Proc. Blausäure. Es ist also auch hier die vollkommenste Uebereinstimmung zwischen Maass- und Gewichtsmethode, nur dass das erste Resultat in ungefähr 5 Minuten gewonnen ist.

In gleicher Art, wie die wässerige Blausäure, kann auch das officinelle Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser auf seinen Gehalt an Blausäure geprüft werden. Häufig ist jedoch dieses Wasser trüb, was die Beurtheilung des Endes der Operation etwas erschwert. Man setzt deshalb so viel starken Weingeist zu, bis die Trübung verschwunden ist. Im Falle das Wasser klar ist, hat man diesen Zusatz nicht nöthig. Bei der wässerigen Blausäure fanden wir 5,4 CC. als eine passende Grösse zur Probe. Die Cubik-Centimeter Silberlösung werden dann durch 10 dividirt, oder das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt.

Bei Bittermandelwasser nimmt man wegen seines geringen Gehaltes die 100fache Menge von 0,54 Gr. oder 54 CC. und rückt das Komma nachher um zwei Stellen links.

54 CC. *Aq. Amygdal. amar.* mit Aetzkali und Weingeist versetzt, erforderten in zwei Proben

1. 9,8 CC.,
2. 9,85 CC. $^1/_{10}$ Silberlösung.

Dies entspricht also einem Gehalte von Blausäure:

1. 0,098 Proc.
2. 0,0985 „

Da das *Aq. Amygdal. amar.* mit Weingeistzusatz bereitet wird, so ist sein specif. Gewicht meistens 0,9856, und um 54 Grm. abzupipettiren, müsste man $\frac{54}{0,9856} = 54,8$ CC. abmessen. Es würde dies den oben gefundenen Gehalt auf 0,099 Proc. erhöhen. Die *Pharm. boruss. ed.* VI. verlangt einen Gehalt von $^2/_3$ Gran wasserleerer Blausäure auf die Unze oder 0,139 Proc. Es ist aber erfahrungsmässig, dass, wenn man genau nach der Vorschrift arbeitet, diese Stärke äusserst selten erreicht wird. Die Messung dieser destillirten Wasser giebt im Erkennen nicht die Schärfe, wie reine destillirte Blausäure.

Um seine Methode auch den Pharmaceuten zugänglich zu machen, welche in der Mehrzahl nicht mit Grammengewicht und Cubikcentimeter-

büretten versehen sind, hat Liebig die Probeflüssigkeit auf Unzen und Grane gestellt.

Man löse 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in destillirtem Wasser auf, so dass die ganze Flüssigkeit $12^1/_2$ Unzen oder 6000 Gran beträgt. Von dieser Flüssigkeit entsprechen 300 Gran oder 5 Drachmen einem Gran wasserleerer Blausäure. Man tarirt bei der Prüfung der medicinischen Blausäure das Gefäss mit der Silberlösung. Sodann wägt man 100 Gran Blausäure genau ab, verdünnt sie mit 3- oder 4mal so viel Wasser, fügt etwas Aetzkali und einige Tropfen Kochsalzlösung zu, und tröpfelt nun die Silberlösung in die Blausäure, indem man diese beständig umschwenkt, bis die sichtbar bleibende Trübung entsteht.

Man bestimmt nun durch Zulegen von Gewicht zur Silberlösung die Menge, welche von dieser verbraucht wurde, und berechnet daraus den Gehalt der Blausäure in Granen, die in dem Falle, dass man 100 Gran abgewogen habe, natürlich auch Procente sind. Die verbrauchten Grane der Silberlösung dividirt durch 300 geben die Grane oder Procente an wasserfreier Blausäure. Von Bittermandelwasser wägt man eine grössere Menge, etwa 500 Gran (1 Unze, 1 Scrupel), ab und verfährt ebenso.

Ebenfalls zur Bestimmung des Cyans im Cyankalium wird die Methode mit Erfolg angewendet. Man lässt in diesem Falle den Zusatz von Aetzkali weg.

Man wägt 5 Grm. des Salzes ab, löst zu 500 CC. auf, in welchem Falle jeder CC. 0,010 Grm. des rohen Salzes enthält. Nimmt man von dieser Lösung mit der Pipette 10 CC., so enthalten diese 0,100 Grm. des Salzes.

Man bringt die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung unter die Bürette und lässt Silberlösung bis zur erscheinenden Trübung einlaufen.

Es ist zu bemerken, dass, wenn das Cyankalium Spuren von Schwefelkalium enthält, welches von dem Gehalte der Pottasche an schwefelsaurem Kali herstammt, die Flüssigkeit sich etwas färbt und trübt. Man kann dies beseitigen, wenn man der ganzen Lösung vorher einige Tropfen Zinkvitriollösung zusetzt und dann filtrirt.

Nach der Rubrik wären 1,302 Grm. Salz aufzulösen, wenn die CC. Silberlösung direct die Procente von Cyankalium anzeigen sollen. Da unsere Flüssigkeit nur $^1/_{100}$ Salz enthält, so müsste man 130,2 CC. abmessen, damit ebenfalls die verbrauchten CC. direct Procente anzeigen.

Würde man 13 CC. abmessen, so hätte man die CC. mit 10 zu multipliciren, um den Procentgehalt zu erhalten.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden 5 Grm. abgewogen, zu 500 CC. gelöst, und von dieser Flüssigkeit mit der Pipette abgemessen.

1. 10 CC. = 3,8 CC. $\frac{N}{10}$ Silberlösung.
2. 20 „ = 7,6 „ „ „
3. 30 „ = 11,5 „ „ „
4. 40 „ = 15,2 „ „ „
5. 13 „ = 4,95 „ „ „
6. 130 „ = 49,4 „ „ „

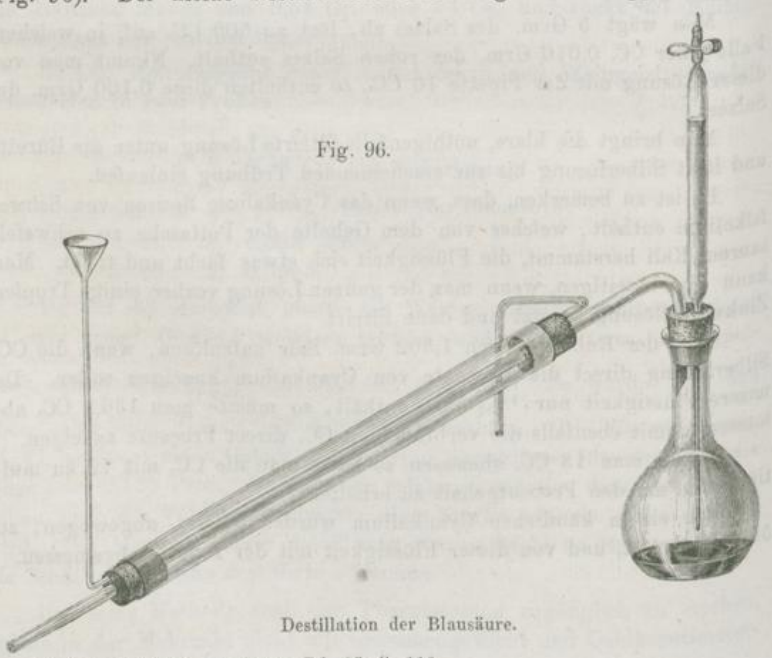
Die übereinstimmenden

Nummern 1, 2 und 4 geben 49,4836 Proc.
Nummer 5 giebt 49,5 „
„ 6 „ 49,4 „

Es zeigte dies Cyankalium also noch nicht einmal die Hälfte seines Gewichtes an reiner Substanz.

Die Bestimmung des Cyangehaltes der löslichen Cyanide von Metallen, wie Quecksilbercyanid, und der löslichen Doppelcyanüre kann nicht direct nach der Methode ausgeführt werden, sondern es muss der Blausäuregehalt erst durch eine Destillation isolirt werden. Da aber die Blausäure durch Gegenwart freier Säuren leicht theilweise in Ameisensäure übergeht, so ist es nothwendig, dass zu keiner Zeit der Destillation überschüssige Säure vorhanden sei. Es wird dies leicht durch einen Apparat bewirkt, welchen Carl Mohr*) zu diesem Zwecke angegeben hat (Fig. 96). Der kleine Destillationskolben trägt einen doppelt durch-

Fig. 96.



Destillation der Blausäure.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110.

bohrten Kork, durch dessen eine Oeffnung die Destillationsröhre, durch die andere eine mit reiner Salzsäure gefüllte, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhre geht. Diese ist oben mit einem Kautschukröhrchen verbunden, welches mit Quetschhahn geschlossen ist, und ein kleines gläsernes Saugröhrchen trägt. Nachdem man die zu analysirende Substanz abgewogen und in das Kölbchen gebracht hat, saugt man die Pipettenröhre voll reiner Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, und befestigt das Kölbchen an den Kork. Man erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden Kochen, und lässt nun Salzsäure tropfenweise hineinfallen. Dieselbe wird von dem Uebermaasse der Cyanverbindung gebunden und die Blausäure destillirt mit Wasser über. Man erreicht in dieser Art, dass während der Destillation niemals freie Salzsäure vorhanden ist, und dass gegen Ende der Operation, wo die Salzsäure im Ueberschuss vorhanden sein muss, keine Blausäure mehr da ist. Bei guter Abkühlung der Kühlröhre kann man das Ende der Destillationsröhre noch in vorgelegtes verdünntes Aetzkali eben eintauchen lassen. Gegen Ende zieht man die Auffangflasche etwas ab, und lässt durch das nachkommende Wasser die Röhre ausspülen.

Man erhält den ganzen Cyangehalt in Gestalt von Blausäure an Kali gebunden, also als Cyankalium, dessen Gehalt man in bekannter Weise mit Silberlösung bestimmt.

b. Durch Kupferlösung.

Eine dieser Bestimmungsmethode ganz parallel laufende ist von Carl Mohr *) angegeben worden.

Wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt, so verschwindet so lange die blaue Farbe von Kupferoxyd-Ammoniak, bis die aus gleichen Aequivalenten bestehende Verbindung von Kupfercyanid und Cyanammonium gebildet ist. Jeder Tropfen Kupferlösung erzeugt einen lazurblauen Flecken, der beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, und führt man die Operation in einer weissen Porzellanschale aus, so lässt sich die leiseste Spur der blauen Farbe auf dem weissen Untergrunde mit der grössten Schärfe erkennen. Anfangs verschwindet die blaue Farbe augenblicklich, gegen Ende aber etwas langsamer, und man hat erst die verbrauchten Volumina zu notiren, wenn die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Augenblicke dieselbe Farbe zeigt; alsdann verschwindet sie nicht wieder.

Aus dem Umstande, dass von einer Zehntel-Kupfervitriollösung (12,468 Grm. Kupfervitriol aufs Liter) fast ganz genau ebensoviel Cubikcentimeter gebraucht wurden, als von der Zehntel-Silberlösung, schloss Carl Mohr, dass sich eine analoge Verbindung, nämlich Kupfercyanid-

*) Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. 94, S. 198 u. Bd. 95, S. 110.

Cyanammonium, bilde, obgleich diese Verbindung noch nicht bekannt war. Die Versuche, diese Verbindung darzustellen *), gaben kein Resultat, und wenn man die Endflüssigkeit mit Säuren übersättigte, so schlug sich auch nur Kupfercyanür nieder. Liebig**) hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass sich allerdings nur Kupfercyanür bilde, und dass nothwendig die Hälfte des Cyans austreten müsse. Er untersuchte nun, was aus diesem Cyan geworden sei.

Zu diesem Zwecke übergoss er kohlensaures Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat mit Ammoniak und setzte Blausäure zu, bis alles Kupferoxyd gelöst war. Die Lösung fand ohne Cyanentwicklung statt; die Flüssigkeit war farblos oder schwach gelblich gefärbt. Sie wurde mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd zersetzt und gekocht, bis das Kupfer ausgefällt war, dann zur Entfernung alles Ammoniaks abgedampft und das gebildete Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Wenn sich durch die Wirkung des aus dem Kupfercyanid ausscheidenden Cyans lösliche Zersetzungsproducte gebildet hatten, so mussten sie in dieser blausäurehaltigen Flüssigkeit enthalten sein.

Beim Abdampfen schieden sich in der That weisse Krystalle aus, die mit einer anfangs schmierigen, zuletzt ebenfalls krystallinisch erstarrenden Mutterlauge umgeben waren. Die Krystalle bestanden aus Harnstoff und oxalsaurem Harnstoff, welcher, kalt mit Weingeist behandelt, Harnstoff an dieses Lösungsmittel abgab. Die Hälfte des Cyans des Kupfercyanids zerlegt sich mit dem freien Ammoniak demnach auf eine ganz ähnliche Weise, wie von Wöhler beim Einleiten von Cyangas in Ammoniakflüssigkeit beschrieben worden ist.

Die Bildung des Harnstoffs oder des cyansauren Ammoniaks setzt natürlich die gleichzeitige Entstehung von Blausäure voraus, gerade wie bei der Einleitung von Chlorgas in Kali Chlorsäure und Chlorwasserstoff, resp. Chlorkalium entsteht. Es ist einleuchtend, dass die Bildung derselben auf die Methode der Blausäurebestimmung von Einfluss sein muss. Liebig hat gefunden, dass die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern mit der Menge und Concentration des Ammoniaks ändere. Mit der Silbermethode verglichen zeigte die Kupferlösung immer etwas mehr Blausäure in der Lösung an, als ursprünglich darin vorhanden war. So wurden zu 10 CC. Blausäure verbraucht:

	Silberlösung	Kupferlösung
	12 CC.	12,8 CC.
	12 „	13 „
	12,2 „	13,4 „
	11,9 „	12,9 „
Mittel:	11,05 CC.	13,02 CC.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 202. **) Ebend. Bd. 95, S. 118.

Bei gewissen Concentrationen und in Fällen, wo sich das Cyan und die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzen, giebt Liebig zu, dass sie eben so genaue Resultate wie die Silberlösung geben könne. Die Analysen der zusammengesetzten Cyanverbindungen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110), welche Carl Mohr mittheilt, gaben ausgezeichnet stimmende Zahlen.

Die Kupfermethode hat demnach wegen Möglichkeit abweichender Zersetzung einen Nachtheil gegen die Silbermethode, dagegen ist die Beurtheilung des Endes der Operation in trüben Flüssigkeiten, wie bei Bittermandelwasser, schärfer als bei der Silbermethode.

Chlor. §. 145.

a. Durch Silberlösung.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Silberlös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Silberlösung ist gleich
127. Chlor	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546 Gr.
128. Chlorkalium .	ClK	74,57	0,7457 „	0,007457 „
129. Chlornatrium	ClNa	58,46	0,5846 „	0,005846 „
130. Chlorammonium . . .	$ClNH_4$	53,46	0,5346 „	0,005346 „
Jede Chlorverbindung mit 1 At. Chlor	Gewöhnliche Formel	Gewöhnl. At.-Gew.	$^1/_{100}$ Atom	$^1/_{10000}$ Atom

Das Chlor in Verbindung mit basischen Metallen, mit denen es Salze bildet, kann am vollständigsten durch eine titrirte Silberlösung gefällt werden. Da es durch doppelte Zersetzung mit dem Silber sich zu Chlorsilber vereinigt, so muss es in der zu fällenden Verbindung in gleicher Art vorhanden sein wie in dem Chlorsilber. Ist das Chlor mit einem Körper in Verbindung, welcher in seinen chemischen Beziehungen sehr vom Silber abweicht, so kann es nicht mit Silbersalzen gefällt werden. So z. B. nicht im Chlorkohlenstoff, Chlorphosphor. In der Chlorsäure ist das Chlor nur die Grundlage einer Sauerstoffsäure, und kann ebenfalls nicht als Chlorsilber gefällt werden. Bei der grossen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und in Salzlösungen mit Sauerstoffsäuren sieht man die Fällung des Silbers als vollständig an. Das Chlorsilber ist jedoch merkbar löslich in Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium. Allein diese Verbindungen können bei unseren Operationen

im letzten Augenblicke gar nicht mehr vorhanden sein, weil wir gerade eine vollständige Zersetzung der Chlormetalle bewirken.

Die Silberlösung, welche zu diesen Fällungen dient, ist die gewöhnliche zehntelnormale mit $^1/_{10}$ Atom = 10,797 Grm. Silber im Liter. Zu verschiedenen Operationen muss sie neutral sein, und es ist deshalb zweckmässig, dass man die ganze Menge neutral mache. Das gewalzte und genau abgewogene Silber wird in reiner Salpetersäure gelöst, wobei das Gefäss mit einem concaven Glase bedeckt ist, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Nachdem die Lösung vollständig stattgefunden, spritzt man das Deckglas mit destillirtem Wasser in die Flüssigkeit ab, und lässt ohne Kochen an einem warmen Orte oder im Sandbade zur Trockne verdampfen. Man löst in destillirtem Wasser auf und spült mit reichlichem Abwaschen in die Literflasche, die man bis an die Marke anfüllt und dann den Inhalt durch Umschütteln innig mischt.

Als Gegenflüssigkeit bereitet man sich eine Kochsalzlösung, welche $^1/_{10}$ Atom = 5,846 Grm. trockenes Kochsalz im Liter enthält. Das Nähere zur Bereitung dieser Flüssigkeit wird später unter Silberanalyse mitgetheilt werden.

Die Atomgewichte des Silbers und des Chlors sind diejenigen, welche mit der grössten Schärfe bekannt sind. Sie sind sogar durch Fällungen geprüft und festgestellt worden, also durch dieselbe Operation, womit wir sie in Anwendung ziehen. Wenn man reine Substanzen anwendet, so sind die richtig bereiteten Probeflüssigkeiten ganz gleichwerthig, d. h. sie zersetzen sich in gleichem Volumen.

Zwei sehr genau getheilte Quetschhahnbüretten wurden neben einander aufgestellt, und aus jeder 30 CC. in ein reines Glas ablaufen gelassen. Als nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen die Flüssigkeit sich abgeklärt hatte, wurden zwei Portionen in zwei Reagenzgläser klar abgegossen. Zu der einen wurde 1 Tropfen Silberlösung, zu der andern 1 Tropfen Kochsalzlösung hinzugesetzt; es zeigte sich in keiner im ersten Augenblicke eine sichtbare Trübung. Man erhält also aus reinen Materialien mit richtigen Gewichten und gleichgetheilten Büretten übereinstimmende Flüssigkeiten und richtige Erscheinungen. Die Bestimmung des gebundenen Chlors durch vollständige Fällung mit Silber kann demnach zu richtigen Resultaten führen, allein sie ist sehr zeitraubend, und weit davon entfernt, den Ansprüchen an eine maassanalytische Operation zu genügen. Will man durch eine vollständige Fällung mit Silber das Chlor bestimmen, so verfährt man in der folgenden Art.

Man löst die gewogene Chlorverbindung in destillirtem Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure zu, und lässt aus der bis Null gefüllten Bürette Silberlösung einlaufen, indem man fortwährend umschüttelt. So lange man an der Oberfläche der Flüssigkeit deutliche weisse Niederschläge sich bilden sieht, fährt man mit Eingiessen fort. Es tritt jedoch bald ein Zeitpunkt ein, wo man den sich bildenden Niederschlag nicht mehr von dem bereits schwebenden unterscheiden kann, weil der erste

jeden Augenblick dünner, der letzte immer stärker wird. Es bleibt dann nichts übrig, als die Flüssigkeit sich abklären zu lassen. Dies kann durch Erhitzen bis nahe zur Kochhitze, noch besser aber durch Erwärmen im Sand- oder Wasserbade geschehen. Der Niederschlag ballt sich fester zusammen, und nimmt durch Schütteln die noch schwebenden Theilchen in sich auf, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass sie bläulich durchschimmern lässt und dass man einen neuen Niederschlag wieder erkennen kann. Man lässt nach dem Erkalten wieder Silberlösung eintropfen, schüttelt leise im Kreise herum und fährt so fort, bis man nicht mehr deutlich wahrnehmen kann. Alsdann muss man wieder absetzen lassen, und zwar vollständiger als das erstemal, weil nun neue Trübungen immer schwächer werden. Die Fällung erscheint auch nicht mehr sogleich, sondern erst dann, wenn die Flüssigkeit einige Augenblicke ruhig gestanden hat, indem sich dann erst Substanz genug begegnet ist, um eine Fällung zu veranlassen. Der letzte Moment der Operation ist der unangenehmste, weil es sehr schwer ist, nichts zu sehen, und zuletzt doch nichts mehr zu beobachten ist. Man bleibt deshalb immer unsicher, ob man nicht einige Tropfen zu viel zugegeben habe. Gegen diese Art der Chlorbestimmung gebe ich immer einer Gewichtsbestimmung den Vorzug.

b. Durch Silberlösung mit neutralem chromsaurem Kali als Indicator vom Verf.

Wenn man zu einem neutralen Chlormetalle einige Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali setzt, so entsteht bei Zusatz der neutralen Silberlösung nicht eher chromsaures Silberoxyd als bis die letzte Spur des Chlors durch das Silber gefällt ist. Das gebildete chromsaure Silberoxyd ist blutroth, erscheint in einer schwach gelblichen Flüssigkeit sehr deutlich und verschwindet, so lange Chlormetall vorhanden ist, beim Umschütteln augenblicklich. Man ist deshalb über die zur Fällung nöthige Menge kaum um einen Tropfen im Unklaren. Wenn die Operation vollendet ist, hat die Flüssigkeit und der Niederschlag eine deutlich röthliche Färbung. Noch schlagender würde die Erscheinung sein, wenn das chromsaure Kali selbst farblos wäre, und ich hatte zu diesem Zwecke einmal das arseniksaure Natron in Anwendung gezogen. Es ist viel besser als das phosphorsaure, weil das arseniksaure Silberoxyd eine dunkle braunrothe Farbe hat, es steht jedoch dem chromsauren Kali trotz der gelblichen Farbe dieses Salzes weit nach, weil die blutrothe Farbe des Niederschlages in die Augen fallender ist. Um zunächst den Parallelismus beider Lösungen unter Zusatz von chromsaurem Kali zu prüfen, wurden wieder zwei Büretten in der Etagère neben einander gestellt und beliebige Mengen Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und dann unter Beachtung der rothen Färbung mit Silberlösung gemessen. Nachdem eine Operation vollendet war, wurden beide Röhren abgelesen

und notirt, und die neue Flüssigkeit in die bereits gebrauchte hineingelassen.

$^1/_{10}$ Kochsalzlösung.	$^1/_{10}$ Silberlösung.
4,2 CC.	4,3 CC.
6,7 „	6,8 „
11 „	11,1 „
12 „	12,1 „
17,65 „	17,75 „
18,2 „	18,3 „
25,85 „	25,95 „
26 „	26,1 „

Es war also constant von der Silberlösung $^1/_{10}$ CC. mehr verbraucht worden, und dies war diejenige Menge, welche über den eigentlichen Fällungsprocess hinaus nothwendig war, um die Anzeige zu geben. Wenn man von der Kochsalzlösung einen Tropfen in die geröthete Flüssigkeit einlaufen liess, um die canariengelbe Farbe wieder herzustellen, so standen beide Büretten vollkommen gleich. Jede der obigen in einer Horizontallinie stehenden zwei Zahlen sind eine vollständige Analyse und, wegen der Gleichheit der Zahlen, mit richtigen Resultaten. Es konnte nach solchen Vorgängen gar nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Methode zu directen Analysen anwendbar sei.

Wenn salpetersaures Silber mit neutralem chromsaurem Kali zusammenkommt, so entsteht chromsaures Silberoxyd, ein in Wasser unlösliches Salz von lebhaft rother, dem Blute ähnlicher Farbe. Wird aber das chromsaure Silberoxyd mit einer Auflösung eines Chlormetalles übergossen, so setzt es sich sogleich in Chlorsilber und ein lösliches chromsaures Salz um. Das chromsaure Silberoxyd ist in freien Säuren löslich, kann also in sauren Lösungen gar nicht entstehen, und es ist dies der Grund, warum die Silberlösung neutral sein muss. Dagegen findet die Umsetzung auch in alkalischen Lösungen, welche überschüssiges kohlensaures Natron enthalten, statt, jedoch dürfen diese aus einem anderen Grunde nicht viel von diesem Salze enthalten. Es entsteht nämlich alsdann kohlensaures Silberoxyd, welches sich zwar auch mit Chlormetallen umsetzt, da es aber keine besondere auffallende Farbe hat, unseren Zwecken nicht entspricht. Daraus geht denn hervor, dass die zu prüfenden Flüssigkeiten sowie die Silberlösung möglichst neutral sein müssen. Die Silberlösung wird nun ein- für allemal neutral dargestellt. Hat man ein lösliches Chlormetall unter Händen, welches neutral ist, so bleibt die Flüssigkeit auch durch die Zersetzung neutral, und man kann ruhig bis zu Ende fortgehen. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, wie Pottasche, Soda, so muss der grösste Theil des kohlensauren Alkalis durch eine unschädliche Säure, Salpetersäure oder Essigsäure, weggenommen werden, wozu man sich des Lackmuspapiers als Hülfe bedient. Sauer darf die Flüssigkeit in keinem Falle werden, weil sie alsdann von selbst eine röth-

liche Farbe annimmt und chromsaures Silberoxyd sich gar nicht oder sparsam niederschlägt. Während des Fällens muss die Flüssigkeit eine schwach rein canariengelbe Farbe haben, und an den Einfallsstellen des Silbers dunkelrothe Flecken zeigen. Eine schwache Alkalität schadet weniger, weil das chromsaure Silberoxyd in dem kohlensauren Silberoxyd sehr gut wahrgenommen werden kann.

Die Menge des zuzusetzenden chromsauren Kalis wurde niemals ganz gleich genommen, und dennoch übereinstimmende Resultate erhalten. Man nehme im Allgemeinen nur 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsaurem Kali. Bei stärkerem Chlorgehalt erscheint anfänglich gar keine rothe Färbung, gegen Ende aber um so deutlicher, da der Abstich gegen das farblose Chlorsilber sehr deutlich ist. Hat man zuviel chromsaures Kali genommen, so ist der Farbenwechsel von roth gegen gelb nicht so deutlich. Bei Lichte sind die Versuche sehr scharf, weil dann die gelbe Farbe, aber nicht die rothe, verschwindet. Wenn man zuviel Silber hinzugelassen und eine stark rothe Färbung erzeugt hat, so kann man den Versuch wieder durch $^1/_{10}$ Kochsalzlösung in Ordnung bringen. Man lässt tropfenweise aus der in Zehntel CC. getheilten Quetschhahnbürette die Kochsalzlösung eintröpfeln, bis die rothe Farbe auf einmal wieder weicht oder bis ein neuer Tropfen keine hellgelbe Färbung mehr in der Flüssigkeit wahrnehmen lässt. Die verbrauchten CC. Kochsalzlösung zieht man der Silberlösung als gleichwerthig geradezu ab.

Um die Genauigkeit der Resultate zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

0,2 Grm. chemisch reines abgeknistertes Kochsalz erhielten 34,4 CC. Silberlösung, und dagegen 0,1 CC. Kochsalzlösung. Dies macht 34,3 CC. Silberlösung = 0,2005178 Grm. Kochsalz.

0,2 Grm. reines Chlorkalium, zweimal in gerade richtiger Färbung ausgefällt, erforderten:

1. 26,8 CC. Silberlösung.
2. 26,8 „ „

Dies giebt jedesmal 26,8 × 0,007457 = 0,19985 Grm. Chlorkalium.

0,2 Grm. Salmiak erforderten 37,35 CC. Silberlösung.

0,2 Grm. Salmiak von 37,35 bis 74,6 CC. = 37,25 CC. Silberlösung.

Der erste Versuch giebt 0,19967 Grm.; der zweite 0,199138 Grm. Salmiak.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass die alkalischen Chloride mit grosser Schärfe nach dem Verfahren bestimmt werden können. Eigentlich wird nur der Chlorgehalt bestimmt und die Natur der Basis aus anderweitigen Anzeigen erschlossen. Dasselbe findet auch bei der Bestimmung des Chlors durch Wägung des Chlorsilbers statt. Die Ueberschrift des Paragraphen besagt auch nichts als eine Chlorbestimmung. Um von dem Verfahren eine Anwendung auf Substanzen von unbekanntem Gehalt zu machen, wurden Pottasche, rohes Glaubersalz, Harn, Brun-

nenwasser, Mineralwasser und ähnliche Gegenstände mit dem besten Erfolge untersucht.

5 Grm. rohes Glaubersalz erforderten 3,1 CC. Silberlösung. Diese repräsentirten eigentlich 0,01099 Grm. Chlor. Da aber dies Chlor nur an Natrium gebunden sein kann, so berechnen wir es nach Nro. 129 der Rubriken auf Chlornatrium, und zwar giebt es 0,00812 Grm. Chlornatrium = 0,3624 Procent.

1 Grm. *Kali carbon. depuratum* mit Salpetersäure nahe gesättigt, erforderte in zwei ganz gleichen Versuchen jedesmal 6,2 CC. Silberlösung. Auf Chlorkalium berechnet, geben sie

0,0462334 Grm. = 4,62334 Procent.

Reines chromsaures Silberoxyd wird von kohlensaurem Natron nicht zersetzt.

In gleicher Art lässt sich der Chlorgehalt im Salpeter, in der Salpetersäure und im chlorsauren Kali bestimmen. Gerade für solche kleine Chlorgehalte in grösseren Mengen fremder Salze ist die Methode ausgezeichnet, indem man hier die Absatzmethode gar nicht gebrauchen kann. Da nämlich im Ganzen zu wenig Chlorsilber entsteht, als dass es sich ballte, so kann man auch durch Schütteln die Flüssigkeit nicht klar machen, und das Absetzenlassen bis zur Abklärung dauert ganze Tage lang.

1 Grm. käufliches chlorsaures Kali erforderte 2,1 CC. Silberlösung; 2 Grm. 4,2 CC. derselben Lösung = 0,01276 Grm. = 1,276 Proc. Kochsalz oder die entsprechende Menge Chlorkalium.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem chromsaurem Kali im Ueberschuss versetzt. Es waren also äquivalente Mengen von chromsaurem Baryt und Chlorkalium entstanden. Der Ueberschuss an chromsaurem Kali gab die Anzeigen. Vorsichtig mit Silberlösung gefällt, erforderten sie 40,8 CC. Silberlösung, und diese mit 0,012205 multiplicirt, geben 0,497964 Grm. krystallisirtes Chlorbarium statt 0,500 Grm.

Bei einer Wiederholung mit frischem 0,500 Grm. Salz wurden 41,4 CC. Silberlösung und 0,6 CC. Kochsalzlösung verwendet, also ebenfalls 40,8 CC. Silberlösung.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, bis rothes Lackmuspapier gebläuet wurde, dann filtrirt, und das Filtrat unter Zusatz von chromsaurem Kali gefällt. Es wurden 40,6 CC. Silberlösung verbraucht, berechnen wir diese auf Chlor (mit Nro. 127 der Tabellen), so erhalten wir 0,1439676 Grm. Chlor, oder in 100 28,793 Grm. Die Berechnung verlangt 29 Procent Chlor.

Chlorbarium und Chlorblei kann man auch durch neutrales schwefelsaures Kali oder Glaubersalz vollkommen zersetzen und ohne Filtration zu Ende messen. Zink und Kalksalze bedürfen keiner Vorbereitung, da sie mit Chromsäure in verdünnten Lösungen keine Niederschläge geben.

Die concentrirte Kochsalzlösung.

Diese Lösung ist merkwürdig durch ihren constanten Gehalt an Kochsalz bei sehr verschiedenen Temperaturen. Sie wurde deshalb auch zum Darstellen titrirter Kochsalzlösungen nach Volum benutzt, statt dass man das Kochsalz abwog. Speciell ist sie von Liebig in seiner Abhandlung über die Bestimmung des Harnstoffs (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300) empfohlen worden. Die Stärke dieser Lösung ist von verschiedenen Chemikern aufs Genaueste bestimmt worden. Das specifische Gewicht wurde von Karsten zu 1,2046, von Anthon zu 1,205 angegeben.

Als Mittel von vier Versuchen, die mit jenen von Fuchs und Fehling übereinstimmen, gab Liebig den Gehalt von 10 CC. zu 3,184 Grm. Kochsalz an.

Die concentrirte Kochsalzlösung wurde aus klarem würfeligen Steinsalze (*Sal Gemmae*) und destillirtem Wasser dargestellt. Dieses Salz zeigte mit keinem Reagenz die geringste Spur einer fremden Beimischung, und wurde in der Luft nicht im Geringsten feucht. Es wurde ein Ueberschuss klarer Steinsalzwürfel mit destillirtem Wasser in einem Glase öfters umgeschüttelt. Die vollständige Sättigung erforderte mehrere Tage, indem man beim Bewegen immer wieder am Boden schwerere Lösungen bemerkte, die sich durch ihre verschiedene Lichtbrechung zu erkennen gaben. Die untersuchte Lösung hatte über vier Monate auf dem Steinsalze gestanden, und war also zuverlässig gesättigt, sowie man auch beim Umschütteln keine Schlieren mehr bemerkte.

Auf einer im Gleichgewichte stehenden Wage wurden 5 CC. aus einer Pipette in ein kleines Glas laufen gelassen und dann abgewogen. Sie wogen 6,021 Grm. Dies giebt das specif. Gewicht zu $\frac{6,021}{5} = 1,2042$, als sehr nahe übereinstimmend mit den obigen Angaben. Diese 5 CC. wurden mit destillirtem Wasser zu 500 CC. verdünnt, umgeschüttelt, und daraus die Proben herausgezogen. Sie wurden mit chromsaurem Kali versetzt und mit Zehntelsilberlösung bis zum Erscheinen der rothen Farbe gefällt.

1. 25 CC. erforderten 13,6 CC. Silberlösung;
2. 100 CC. erforderten 54,5 CC. Silberlösung.

Nr. 1 giebt für die 500 CC. 20mal 13,6 = 272 CC. Silberlösung und Nr. 2 giebt 5mal 54,5 = 272,5 CC.

Nehmen wir von beiden Versuchen das Mittel zu 272,25 CC. Silberlösung, so geben diese, auf Kochsalz berechnet, 1,59157 Grm. Kochsalz in 5 CC.; also in 10 CC. 3,18314 Grm., welches mit obigen Angaben sehr genau übereinstimmt. Die Messung des Kochsalzes durch Fällung mit Silber ist weit leichter, schneller und sicherer auszuführen, als die Eindampfung der Lösung und vollständige Entwässerung des Salzes durch Erhitzen.

Um mit dieser gesättigten Lösung Zehntelflüssigkeit zu bereiten, würde man die eben erhaltenen Resultate benutzen. 5 CC. der concentrirten Salzlösung zersetzen 272,25 CC. Silberlösung; die Frage ist, wieviel zersetzen 1000 CC.?

$$272{,}25 : 5 = 1000 : x;\ x = \frac{5000}{272{,}25} = 18{,}36 \text{ CC.}$$

Man pipettirt demnach 18,36 CC. Kochsalzlösung heraus, und verdünnt sie in der Literflasche bis an die Marke. Der Versuch wurde mehremal mit vollkommen gleichbleibendem und richtigem Erfolge gemacht. Gleichwohl ist es ungleich sicherer, die Zehntelkochsalzlösung aus gewogenem gekörnten *Sal Gemmae* zu bereiten.

c. Durch Quecksilberoxydlösung.

Eine sehr interessante Chlorbestimmung ist von Liebig *) angegeben und vorzugsweise für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes im Harn angewendet und empfohlen worden. Sie gründet sich darauf, dass salpetersaures Quecksilberoxyd in einer Harnstofflösung einen dicken weissen Niederschlag erzeugt. Diese Fällung findet mit Sublimat nicht statt. Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze um in Sublimat und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und giesst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist, wie zuvor; ohne das Kochsalz würde sie bleibend trüb geblieben sein. Dies dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, sich mit dem Kochsalz in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Es ist demnach einleuchtend, dass wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man zu einer ein alkalisches Chlormetall enthaltenden Flüssigkeit zusetzen muss, um eine bleibende Trübung zu erhalten, man daraus die Menge des Chlors oder Chlormetalls bestimmen kann, da 1 At. Quecksilberoxyd genau 1 At. Chlor oder Chlormetall entspricht.

Kennt man den Kochsalzgehalt, so würde man auch umgekehrt den Quecksilberoxydgehalt in einer Flüssigkeit, die kein Chlor enthält, durch die zur Auflösung des Niederschlages nöthige Menge der Kochsalzlösung

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 297.

finden können, wenn man durch Harnstoff zuerst einen Niederschlag erzeugt hat und diesen durch Zusatz einer titrirten Kochsalzlösung zum Verschwinden bringt.

Der Harnstoff ist bei dieser Probe der Indicator, wie das chromsaure Kali, die Stärkelösung bei anderen maassanalytischen Operationen. Die Verbindung, welche der Harnstoff unter obigen Verhältnissen mit dem Quecksilberoxyd eingeht, ist salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Je nach dem Verhältnisse, in welchem die beiden Lösungen gemischt werden, oder aus dem Säuregehalt des Quecksilbersalzes entstehen drei Verbindungen oder Gemenge derselben, die sich durch ihren Gehalt an Quecksilberoxyd unterscheiden.

Wenn man beide Flüssigkeiten sehr verdünnt und warm mischt, und den entstehenden Niederschlag in der Flüssigkeit stehen lässt, so fällt er ziemlich schnell zu einem weissen Pulver zusammen. Dieser Körper enthält auf 1 At. Salpetersäure und 1 At. Harnstoff 4 At. Quecksilberoxyd.

Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und überlässt den weissen Brei an einem 40 bis 50° warmen Orte sich selbst, so verwandelt er sich in sechsseitige undurchsichtige Blättchen, welche nur 3 At. Quecksilberoxyd enthalten, meistens aber von den anderen Verbindungen Beimengungen enthalten; und endlich entsteht unter Verhältnissen, die bei unserer Analyse nicht vorkommen, eine Verbindung mit 2 At. Quecksilberoxyd, von welcher wir hier ganz absehen.

Es dürfte also vorzugsweise die erste der drei erwähnten Verbindungen bei unseren Versuchen entstehen.

Das salpetersaure Harnstoff-Quecksilberoxyd hat eine Eigenschaft, welche der Sicherheit der Analysen wesentlichen Eintrag thut; es ist dies seine Leichtlöslichkeit in freier Salpetersäure. Da aber das salpetersaure Quecksilberoxyd niemals ohne etwas freie Säure existiren kann, so kommt die Wirkung derselben mit dem rechtzeitigen Erscheinen des Niederschlages in Gegenstreit. Es würde demnach die Methode wesentlich verbessert werden, wenn man ihr eine andere Indicatorsubstanz statt des Harnstoffs unterlegte, deren Niederschlag mit dem Quecksilberoxyd gegen freie Säure unempfindlich wäre. Eine zweite Substanz geht schon aus dem erwähnten Aufsatze von Liebig selbst hervor, nämlich das phosphorsaure Natron. Auch mit diesem entsteht nicht eher ein bleibender Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, als bis alles Chlormetall zersetzt ist. Es theilt jedoch dieser Niederschlag die gemeinschaftliche Eigenschaft der in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen der Löslichkeit in freier Salpetersäure und er entspricht deshalb unserer Anforderung nicht.

Auf eine Mittheilung von Kieffer habe ich das rothe Ferridcyankalium oder Kaliumeisencyanid zu demselben Zwecke mit dem besten Erfolge angewendet. Dieses Salz verhält sich zu salpetersaurer Quecksilberoxydlösung wie der Harnstoff. Wird nämlich zu Chlormetalllösungen, welche mit

dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag geben, salpetersaure Quecksilberoxydlösung zugefügt, so entsteht so lange kein Niederschlag, bis alles Chlor durch Quecksilber gebunden ist, und salpetersaures Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Dieser Niederschlag ist in kalter verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslich, und deshalb die Grenze der Erscheinung gar nicht an den mehr oder minder sauren Zustand der Quecksilberlösung gebunden. Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Kaliumeisencyanid zu, löst dieselben auf und lässt die titrirte Quecksilberlösung aus der Bürette einfliessen, bis der Niederschlag nicht mehr durch Umrütteln verschwindet. Der Niederschlag hat eine grüngelbliche Farbe, und da er in der von dem Kaliumeisencyanid gelb gefärbten Flüssigkeit schwimmt, so erhält die Flüssigkeit die grösste Aehnlichkeit in Farbe und Ansehen mit den bekannten opalartig schillernden Uranoxydgläsern. Wenn schon bei Anwendung von Harnstoff die grösstmöglichste Reinheit der Quecksilberlösung von fremden Metallen, namentlich Wismuth, Blei, nothwendig war, so ist dies noch mehr bei Anwendung des Kaliumeisencyanids der Fall. Die kleinste Spur solcher fremden Metalle giebt sich durch eine schwache Trübung zu erkennen, welche bei vermehrtem Zusatz der Quecksilberlösung nicht entsprechend wächst, indem man von einer so höchst geringen Trübung wohl die Existenz, aber nicht leicht ihre etwas stärkere und schwächere Intensität wahrnehmen kann. Auch entsteht die Trübung nicht bei den ersten kleinen Zusätzen der Quecksilberoxydlösung, sondern erst bei Anwendung grösserer Mengen. Da diese Niederschläge mit fremden Metallen sich nicht in derselben Art, wie jener des Quecksilbers, mit Chlormetallen in lösliche Verbindungen umsetzen, so erkennt man eine solche Verunreinigung der Quecksilberlösung daran, dass eine stark getrübte Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalzlösung nicht vollständig aufgehellt wird, sondern dass eine sehr schwache Opalisirung constant vorhanden bleibt. Es kommt deshalb auf die grösstmöglichste Reinheit der Quecksilberlösung an.

Um sich eine solche reine Quecksilberlösung zu verschaffen, verfährt man am besten in der Art, dass man aus möglichst reinem Quecksilber und reiner Salpetersäure sich eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitet und diese Krystalle, nachdem man die Mutterlauge möglichst sorgfältig davon getrennt, noch einigemal umkrystallisirt. Zur Lösung muss jedesmal etwas Salpetersäure zugesetzt werden, da die neutralen Salze durch reines Wasser ein basisches Salz absetzen. Die fremden Metalle befinden sich wegen ihrer kleinen Menge immer in der Mutterlauge, weshalb es stets auf möglichst vollständige Entfernung derselben besonders ankommt. Von den so gereinigten Krystallen bringt man eine beliebige Menge in eine Porzellanschale mit Stiel und Ausguss, fügt Wasser und etwas Salpetersäure hinzu bis sich alles gelöst hat, und erhitzt dann bis zum Kochen. Nun giebt man starke reine Salpetersäure in kleinen Mengen hinzu, wodurch gelbrothe Dämpfe sich heftig ent-

wickeln. Man lässt die Salpetersäure langsam hinzufliessen, bis keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit dampft man im Sandbade zur Syrupsconsistenz ab, um die überschüssige freie Säure zu entfernen, da diese Lösung auch zur Bestimmung des Harnstoffs gebraucht wird, wobei die Gegenwart freier Säure hinderlich ist, wenn sie auch für vorliegenden Zweck nicht schadet. Man löst die dicke syrupartige Flüssigkeit in destillirtem Wasser auf, wobei sich ein basisches Salz ausscheidet. Dies löst man zum Theil in Salpetersäure auf, aber nicht ganz, und filtrirt in eine reine Flasche. Diese Flüssigkeit muss nun noch richtig gestellt werden. Als Urmaass dazu bedient man sich einer Zehntelkochsalzlösung. Von chemisch reinem, in einem Platintiegel abgeknistertem Kochsalze oder durchsichtigem trockenen Steinsalze wiegt man $^1/_{10}$ At. oder 5,846 Grm. genau ab, bringt diese Menge ohne Verlust in eine Literflasche und löst das Ganze bei 14° R. zu 1 Liter auf. Um nun die Quecksilberlösung darnach zu stellen, misst man mit einer Pipette 10 CC. der Kochsalzlösung ab, fügt einige Körnchen Kaliumeisencyanid hinzu und lässt die Quecksilberlösung aus einer graduirten Pipette tropfenweise unter Umschütteln hineinfliessen, bis der bleibende Niederschlag erzeugt ist. Die verbrauchten CC. Quecksilberlösung werden abgelesen und notirt. Es muss nun diese Menge so verdünnt werden, dass sie genau 10 CC. beträgt. Zu diesem Zwecke bringt man die Quecksilberlösung in einen Mischcylinder (Seite 41), wobei man eine Kleinigkeit zurückhält, berechnet das Volum, welches sie nach dem Versuche einnehmen muss, und füllt bis dahin mit destillirtem Wasser, mischt durch Umschütteln durcheinander, und macht dann in gleicher Art einen Controlversuch. Gesetzt, die 10 CC. Kochsalzlösung hätten 4,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht und man hätte in der Mischflasche 600 CC. Quecksilberlösung abgelesen, so verhält sich:

$$4{,}5 : 10 = 600 : 1333^1/_3.$$

Man hatte also bis zu $1333^1/_3$ CC. anzufüllen. Man misst nun zur Controle wieder 10 CC. Kochsalzlösung ab, und lässt nach Zusatz des Kaliumeisencyanids die vorläufig gestellte Flüssigkeit einfliessen, bis der bleibende Niederschlag entsteht.

0,1 Grm. reines Chlorkalium in destillirtem Wasser gelöst und mit Kaliumeisencyanid versetzt, zeigte bei 13,2 CC. Quecksilberlösung die ersten Spuren von Trübung, bei 13,4 CC. war die Trübung so stark als bei der Titerstellung.

Multiplicirt man diese Zahlen mit dem 10000sten Theil des Atoms des Chlorkaliums, also mit 0,007457, so erhält man:

für 13,2 CC. 0,09843 Grm. Chlorkalium,
für 13,4 CC. 0,09992 „ „
statt des genommenen 0,1 Grm.

0,3 Grm. Chlorkalium = 40,1 CC. Quecksilberlösung = 0,299 Grm. Chlorkalium;

0,2 Grm. Salmiak; von 40,1 bis 77,2, also 37,1 CC. Quecksilberlösung, multiplicirt mit 0,005346 giebt 0,19834 Grm. Salmiak;

0,3 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum mit 2 At. Wasser erhielt 24,6 CC. Quecksilberlösung. Diese multiplicirt mit 0,012205, als dem 10000sten Theil des Atoms, geben 0,300243 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum.

Bei allen diesen Versuchen war die Quecksilberlösung sehr stark sauer, so dass sie mit den beiden anderen Indicatoren, phosphorsaurem Natron und Harnstoff, gar keine Fällung gab. Es ergiebt sich nun hieraus, dass die salpetersaure Quecksilberlösung zur Bestimmung des Chlors in Flüssigkeiten, welche keine andere schwere Metalle enthalten, mit Zuverlässigkeit angewendet werden kann. Bei alledem kann die Methode nicht entfernt mit jener durch Silberlösung unter Anwendung des neutralen chromsauren Kalis als Indicator verglichen werden. Es sind bei letzterem die Erscheinungen viel deutlicher, die Zersetzungen absolut schärfer, und die Silberlösung kann im richtigen Verhältnisse aus ihren Bestandtheilen ohne vorherige Titerstellung mit der grössten Zuverlässigkeit dargestellt werden.

Ich wünschte nun noch den Werth der angewendeten drei Indicatoren vergleichungsweise bei demselben zu bestimmenden Chlorgehalte zu prüfen. Es wurde in drei neben einander stehende Gläser aus einer Bürette in jedes 10 CC. Zehntelkochsalzlösung laufen gelassen und mit derselben möglichst neutralen Quecksilberlösung, welche mit Kaliumeisencyanid auf die Kochsalzlösung gestellt war, unter Anwendung der drei Indicatoren die Trübung hervorgebracht. Sie verbrauchten:

1) mit phosphorsaurem Natron 10,5 CC.
2) mit Harnstoff . . . . . 14,8 „
3) mit Kaliumeisencyanid . . 10 „

derselben Quecksilberlösung. Der Unterschied dieser Zahlen hängt von der Wirkung der freien Salpetersäure auf den zu erzeugenden Niederschlag ab, und man sieht hieraus, dass der Harnstoff der am wenigsten brauchbare Indicator ist, dass ihm das phosphorsaure Natron folgt, und dass der beste das Kaliumeisencyanid ist, wie sich auch schon aus den sehr guten Resultaten der oben mitgetheilten Analysen schliessen liess.

Würde man bei Anwendung von Harnstoff die mit der Quecksilberlösung hinzukommende freie Säure immer neutralisiren, so müssten die Resultate ebenfalls genauer ausfallen. Auch Liebig hatte dies schon bemerkt, und zur Bindung der freien Säure eine concentrirte Lösung von Glaubersalz zugesetzt. Die Verbesserung der Chlorbestimmung durch Silber macht es überflüssig, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Bis jetzt hatte das salpetersaure Quecksilberoxyd vor den Silbersalzen den Vorzug, dass das Ende des Versuches durch den Anfang der Reaction angezeigt wurde. Bei Anwendung der Silberlösung war sonst der Versuch beendigt, wenn kein Niederschlag (keine Reaction) mehr entstand. Durch Hinzuziehen des chromsauren Kali ist auch die Silberlösung in die

erste Reihe getreten, indem die Entstehung des chromsauren Silberoxyds, also eine sichtbare Reaction, das Ende des Versuches bezeichnet.

Bei der Chlorbestimmung im Harne gab eine möglichst neutrale Quecksilberlösung, welche auf Kaliumeisencyanid gestellt war, gute Resultate.

5,85 CC. Harn erforderten:

1) 16,3 CC. Silberlösung,
2) 16,4 „ Quecksilberlösung,
3) 16,35 „ „

Aus dem Versuche 1) kann man schliessen, dass die Versuche 2) und 3) richtig sind, aber nicht umgekehrt. Der Zusatz von Kaliumeisencyanid zum Harne gab keine richtige Resultate. Es entstehen viel zu frühe Trübungen, welche jede Beurtheilung über den Verlauf der Operation unmöglich machen. In einem Harne, welcher bei 16,3 CC. Quecksilberlösung eine bleibende Trübung zeigte, erschien unter Zusatz von Kaliumeisencyanid schon eine solche bei 5 bis 6 CC. Quecksilberlösung; dieselbe nahm bei fernerem Zusatz langsam zu, allein an der bedeutsamen Stelle von 16,3 CC. konnte keine deutliche Veränderung mehr wahrgenommen werden. Wenn also die salpetersaure Quecksilberoxydlösung bei reinen Chloriden durch den Zusatz von Kaliumeisencyanid wesentlich gewonnen hat, so dehnt sich dieser Vortheil nicht auf die Harnanalyse aus, und es wird bei dieser wohl die Anwendung der Silberlösung den Vorrang behalten.

Ueberhaupt bezweifle ich, ob die Quecksilberlösung häufige Anwendung wird finden können, wegen der ungemeinen Empfindlichkeit, welche das Kaliumeisencyanid gegen die kleinsten Spuren gelöster Metalle hat, indem man selten eine zur Analyse sich darbietende Substanz so frei von diesen Körpern finden wird, dass sie nicht schon von selbst eine Trübung veranlasste. Auch hier wird die Silberlösung den Vorzug behaupten.

Die Bestimmung des Chlors in Mineralwassern ist so leicht und einfach, dass man sie ganz bequem an der Quelle selbst vornehmen kann, wenn man mit den Flüssigkeiten, einer Pipette und einer Bürette versehen ist. Da die Gehalte der Mineralwasser meistens auf 10000 Theile angegeben werden, damit die Hauptbestandtheile wenigstens als ganze Zahlen erscheinen, so kann man die Analyse sogleich so einrichten, dass die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile in 10000 Theilen Mineralwasser angeben. Dies findet statt, wenn man von dem Mineralwasser 58,46 CC. aus einer Pipette auslaufen lässt und zur Analyse verwendet. Bei eigentlich salinischen Wassern würde man zu viel Silber bei einer solchen Menge Wasser gebrauchen, und man misst 5,85 CC. ab, wo alsdann die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile Kochsalz im Liter oder in 1000 Raumtheilen angeben. Dies ist aus Folgendem vollkommen einleuchtend. Die Zahl 58,46 ist das Atomgewicht des Kochsalzes, und zehnmal so viel, als in 1 Liter Zehntelkochsalzlösung enthalten ist. Es würden also 10 Liter oder 10000 CC. Silberlösung dazu gehören, um

diese Menge Kochsalz zu zersetzen, folglich stellt jeder CC. Silberlösung den zehntausendsten Theil obiger Kochsalzmenge vor, oder 1 Thl. Kochsalz in 10000 Volumen Wasser. Hat man 5,85 CC. Wasser abgemessen, so würde es, wenn es nur Kochsalz wäre, 1000 CC. Silberlösung erfordern; es ist also jeder CC. Silberlösung gleich 1 Thl. Kochsalz in 1000 Volumen Wasser. Zur praktischen Anwendung wurden 58,46 CC. Heilbrunnen, eine Mineralquelle im Brohlthale, abgemessen, mit chromsaurem Kali versetzt und bis zur röthlichen Färbung Silberlösung zugesetzt.

Es wurden 1) von 44,5 bis 61,6 oder 17,1 CC. Silberlösung verbraucht.

2) Von 61,6 bis 78,7 ebenfalls 17,1 CC. Silberlösung. Der Versuch heisst, in Worten ausgedrückt: 10000 CC. Heilbrunnen enthalten 17,1 Grm. Kochsalz; oder 1 Liter enthält 1,71 Grm. Kochsalz.

Es wurden nun viermal hintereinander 10 CC. desselben Wassers herausgezogen und dem Versuche unterworfen. Als Mittel der sehr nahe übereinstimmenden Zahlen wurden 2,92 CC. Silberlösung gefunden. Diese nach Nro. 129 der Tabelle auf Kochsalz berechnet, geben: 0,01707 Grm. Kochsalz in 10 CC. Wasser, also 17,07 Grm. in 10000 CC., sehr nahe wie oben. Eine ältere Analyse desselben Mineralwassers von Professor Bischof in Bonn giebt 16,666 Theile in 10000 an.

Ganz besonders nützlich ist die Chlorbestimmung bei natürlichen Trinkwassern und Brunnen. Da das chromsaure Silberoxyd nicht absolut unlöslich ist, so würde bei einem sehr kleinen Gehalte von Chlormetall eine zu grosse Menge Wasser gefärbt werden müssen. $^1/_2$ Liter destillirtes Wasser mit chromsaurem Kali versetzt, zeigte erst bei einem Zusatze von 16 bis 18 Tropfen Silberlösung einen sichtbaren rothen Niederschlag. In diesem Falle dampft man das mit etwas kohlensaurem Natron versetzte Wasser auf ein kleineres Volum ein und macht alsdann den Versuch.

1 Liter hiesiges Brunnenwasser zur Trockne eingedampft und wieder gelöst, erforderte 17,15 CC. Silberlösung. Das giebt 0,10025 Grm. Kochsalz im Liter.

Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds in Wasser.

Da die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds von Einfluss auf das Resultat obiger Analyse ist, so wurde dieser Punkt einer besonderen Untersuchung unterworfen. Reines neutrales chromsaures Kali wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefällt, aber so, dass chromsaures Kali im Ueberschuss blieb, was an der gelben Farbe des Filtrats zu erkennen war. Dieses wurde mit einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzt, wodurch eine schwache Opalisirung entstand. Die Flüssigkeit wurde warm gestellt, allein es schied sich doch kein Chlorsilber in Flocken ab.

Das Abwaschwasser hatte immer einen schwachen Stich ins Gelbe. Als das Pulver vollkommen ausgesüsst war, erzeugte das ablaufende Wasser mit Kochsalzlösung eine etwas stärkere Trübung, als anfangs die concentrirte Salzlauge. Es wurde ein Theil des vollkommen ausgewaschenen Salzes mit destillirtem Wasser zusammengebracht und häufig geschüttelt, dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Es wurden 100 CC. mit einer Pipette herausgenommen und in einem leichten Porzellantiegel verdampft. Der Rückstand wog 0,015 Grm. Demnach ist 1 Thl. chromsaures Silberoxyd bei 14° R. löslich in 6666,6 CC. oder Grm. Wasser.

Es wurde nun von dem nassen ausgewaschenen chromsauren Silberoxyd eine Quantität mit destillirtem Wasser vermischt, zum Kochen erhitzt und 10 Minuten im Kochen erhalten, die heisse Flüssigkeit auf ein Filtrum gegossen und das Durchgelaufene in die Kochflasche zurückgegossen, bis Trichter und Filtrum kochend heiss waren. Nun wurden 100 CC. ablaufen gelassen und das Glas mit der deutlich gelb gefärbten Flüssigkeit in kaltes Wasser gesetzt. Es setzte dabei einen geringen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd ab. Die 100 CC. hinterliessen 0,027 Grm. chromsaures Silberoxyd. Es ist demnach das chromsaure Silberoxyd in 3704 Thln. siedenden Wassers löslich. Für die Silberanalyse mit chromsaurem Kali geht daraus die Anwendung hervor, dass man nicht überflüssig verdünnen soll, dass man sehr verdünnte Flüssigkeiten (Brunnenwasser, Flusswasser) erst durch Eindampfen concentriren soll, und dass man warme Flüssigkeiten nicht messen soll.

Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen. §. 146.

131. 1 CC. Silberlösung = 0,014343 Grm. Chlorsilber.

Wenn diese drei Salzbilder alle zusammen oder je zwei zusammen in einer Verbindung vorkommen, so kann man, wegen der grossen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens derselben, eigentliche Trennungsmethoden in den meisten Fällen nicht anwenden, sondern die Bestimmung geschieht auf indirectem Wege.

Man kann Chlor und Jod annähernd durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak und die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Jodsilbers trennen. Die Resultate gehören aber nicht zu den schärfsten.

Ausserdem lässt sich Jod durch sein Verhalten zu neutralem Eisenchlorid von Chlor und Brom trennen. Da ein eigentliches Eisenjodid

nicht zu existiren scheint, oder sich wenigstens durch blosse Erhitzung in Eisenjodür und Jod trennt, so kann man aus einer Jodverbindung durch Destillation mit überschüssigem Eisenchlorid die ganze Menge des Jods als solches ausscheiden und am besten mit unterschwefligsaurem Natron bestimmen.

Es bleibt alsdann in der Flüssigkeit eine dem Jod entsprechende Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Wenn demnach alle drei Salzbilder zugleich vorhanden sind, so kann man das Jod durch die genannte Methode isoliren und allein bestimmen. Wollte man im Rückstande der Destillation noch das Chlor und Brom bestimmen, so müsste man statt des Eisenchlorids ein anderes Eisenoxydsalz, beispielsweise schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak oder schwefelsaures Eisenoxydkali (Eisenalaun) anwenden. Im Allgemeinen kommen aber die drei Salzbilder sehr selten zusammen vor, und der häufigste Fall ist jener, wo viel Chlor mit wenig Brom (Mutterlaugen der Salinen), viel Chlor mit wenig Jod (Kelp, Varec), oder viel Jod mit wenig Chlor (künstliche Jodpräparate, unreines Jodkalium) zusammen vorkommen.

Chlor und Brom*).

§. 147. Diese beiden Körper können analytisch gar nicht getrennt werden. Die Löslichkeit beider Silberverbindungen in Ammoniak ist sehr wenig verschieden, und es giebt auch bis jetzt keinen Körper, welcher einen der beiden Stoffe ohne den anderen durch Destillation zu trennen erlaubte. Es bleibt also ihre Trennung, wie bisher, der indirecten Methode überlassen. Die älteste und gewöhnlichste Art der Ausführung besteht darin, dass man einen Theil von dem bromhaltigen Silberniederschlage, dessen Gewicht im Ganzen bestimmt wurde, in einem Strome von Chlorgas erhitzt, bis er keine Gewichtsabnahme mehr zeigt, und aus dem ermittelten Gewichtsverluste das Brom berechnet.

Eine Modification besteht darin, dass man den gemischten Niederschlag ganz und gar in einer Kugelröhre mit Wasserstoffgas reducirt, und aus dem Gewichte des trockenen Niederschlags und jenem des darin enthaltenen metallischen Silbers das Brom berechnet, oder endlich, dass man den Niederschlag mit Zink reducirt, was jedoch Rose als ungenau verwirft.

Alle diese Operationen sind sehr mühsam; sie erfordern ein mehrere Stunden dauerndes Glühen und Entwickeln des Chlorgases, sowie viele

*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 76.

Wägungen, und dürfen nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt werden, wenn die Operation nicht Tage lang dauern soll. Dadurch wird von einem Theile auf das Ganze geschlossen und der Fehler in jedem Falle multiplicirt.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Methode durch Fehling erhalten, welcher entdeckte, dass bei theilweiser Fällung der Chlor- und Bromverbindung mit Silber der ganze Bromgehalt in dem ersten Niederschlage enthalten sei. Denn obschon Chlor grössere Affinität zu den Erd- und Alkali-Metallen hat, als das Brom, so veranlasst dennoch die grössere Unlöslichkeit des Bromsilbers gegen das Chlorsilber einen allmäligen Austausch, bis alles Brom gefällt ist.

Es gehört deshalb zur vollständigen Fällung eine längere Digestion des Niederschlages und öfteres Umschütteln, damit alles Brom wirklich in den Niederschlag komme. Warum Fehling eine Erwärmung des Niederschlages in der Flüssigkeit vermieden haben will, lässt sich nicht finden, da eine solche bei genügender Verdünnung und späterer Abkühlung die Zersetzung nur beschleunigen musste.

Fehling behandelt nun einen bestimmten Theil des gewogenen Niederschlages in einer Kugelröhre mit Chlorgas in bekannter Weise.

Um diese so langwierige, auch leicht zu Täuschungen und Fehlern führende Methode, wenn unzersetzte Bromsilberüberreste umhüllt bleiben, zu vermeiden, habe ich die Sache gerade umgekehrt. Man wäge das reine Silber, was zur Fällung genommen wird, und wende dies ganz an. Bestimmt man nun noch das Gewicht des aus dem Silber erhaltenen Niederschlages, so hat man alle Data, um das Brom zu berechnen. Es lässt sich nicht leicht ein Körper reiner darstellen und schärfer abwägen, als reines ausgewalztes Silber. Nachdem man das Silber in derjenigen Menge abgewogen hat, dass es in jedem Falle hinreicht, den ganzen Bromgehalt und noch einen Theil des Chlorgehaltes zu fällen, bringt man es in eine Kochflasche, löst es in verdünnter Salpetersäure ohne Verlust auf und fügt die zu untersuchende Flüssigkeit gewogen, oder gemessen, hinzu. Man lässt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrütteln stehen und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Das kann mit oder ohne Filtration geschehen. Im ersten Falle bringt man den ganzen Niederschlag auf ein Filtrum, dem man ein anderes von demselben Papiere ganz gleich gemacht hat. Nach gehörigem Auswaschen trocknet man beide Filter in demselben Raume, zuletzt bei mindestens 120° C. (96° R.), legt beide zwischen zwei Paar ganz gleich gemachten Uhrgläsern auf die Wage, und bestimmt das Mehrgewicht des mit dem Niederschlage versehenen Filters.

Ohne zu filtriren lässt man die Flüssigkeit in einem vorher gewogenen Porzellantiegel absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mehremal mit einem Quetschhahnheber ab, bis das Wasser auf Platinblech keine Flecken mehr lässt, trocknet dann aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Da von dem Silberniederschlag immer kleine Theilchen auf

der Oberfläche schwimmen, so hat man Sorge zu tragen, dass man mit dem Heber nur den mittleren Theil herausziehe.

Man hat demnach zwei Thatsachen: 1) das absolute Gewicht des brom- und chlorhaltigen Silberniederschlages durch unmittelbare Wägung; 2) das Gewicht des darin enthaltenen Silbers aus der zur vollständigen Fällung beider Körper verwendeten Silbermenge.

Wir gelangen nun durch folgende Betrachtung zur Berechnung des Broms und des Chlors in der Verbindung.

Bei der gleichen Menge Silber wiegt Bromsilber mehr als Chlorsilber, und zwar gerade so viel, als das Atom Brom schwerer ist, als das Atom Chlor, nämlich 80 weniger 35,46 oder 44,54.

187,97 Bromsilber geben, wenn man durch einen Strom Chlor das Brom in der Hitze austreibt, 143,43 Chlorsilber. Wir machen diese letzte Operation nicht, sondern berechnen die Menge des Chlorsilbers aus dem Gewicht des angewandten reinen Silbers. Da 107,97 Silber 143,43 Chlorsilber geben, so ist

$$107{,}97 \,.\, x = 143{,}43, \text{ woraus } x = 1{,}328.$$

Man hat also das angewandte Silber mit 1,328 zu multipliciren, um die entsprechende Menge Chlorsilber zu erhalten. Zieht man diese berechnete Menge von der gewogenen Menge des Bromchlorsilbers ab, so erhält man die Differenz, aus der man das Brom leicht berechnet. Da auf 44,54 Diff. 1 At. Brom = 80 kommt, so ist die gefundene Differenz mit $\frac{80}{44{,}54}$ oder mit 1,796 zu multipliciren, um das Brom in Grammen zu erhalten.

Der Niederschlag mag so viel Chlorsilber wie immer enthalten, dies hat auf das Resultat keinen Einfluss; denn wäre er reines Chlorsilber, so würde er so viel wiegen, als die Berechnung aus dem Silber ergiebt; es würde dann keine Differenz erscheinen und folglich wäre auch der Bromgehalt gleich Null.

In gleicher Art kann man auch den Chlorgehalt berechnen. Die Differenz 44,54 ist proportional einem Atom Chlor. Es ist also auch hier

$$44{,}54 : 35{,}46 = \text{Diff.} : \text{Chlor},$$

also Chlor $= \frac{\text{Diff. } 35{,}46}{44{,}54} = 0{,}796$mal die Differenz.

Die beiden Zahlen 0,796 und 1,796 verhalten sich wie die Atomgewichte des Chlors und Broms, aus denen sie durch Division mit derselben Zahl (44,54) entstanden sind. Die Differenz beider Zahlen ist immer gleich 1; für das Brom war der Factor $\frac{\text{Br}}{\text{Br} - \text{Cl}}$, und für das Chlor $\frac{\text{Cl}}{\text{Br} - \text{Cl}}$. Zieht man den zweiten vom ersten ab, so ist

$$\frac{\text{Br}}{\text{Br} - \text{Cl}} - \frac{\text{Cl}}{\text{Br} - \text{Cl}} = \frac{\text{Br} - \text{Cl}}{\text{Br} - \text{Cl}} = 1.$$

Es ist einleuchtend, dass, je grösser der Bromgehalt des Gemenges ist, desto grösser auch die Gewichtsdifferenz des gemischten und des auf Chlorsilber berechneten Niederschlages ist, und dass alsdann das Resultat zuverlässiger werden müsse. Da in den meisten Fällen der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt sehr klein ist, so ist dem Umstande einer grossen Differenz kein Vorschub geleistet. Darin besteht schon der Vorzug von Fehling's Methode, dass er durch theilweise Fällung einen weit bromreicheren Niederschlag erhält. Ich habe, diesen Weg verfolgend, ein noch schöneres Resultat erhalten, indem ich das Brom isolirte und dadurch einen Niederschlag erzeugte, der den ganzen Bromgehalt einschliesst und so rein ist, dass er gelb erscheint.

Wenn man Bromsalze mit Salzsäure und Braunstein destillirt, so geht erst alles Brom über, und man kann den Moment, wo das letzte Brom übergeht, ganz scharf erkennen, indem in der Röhre gelb und farblos dicht an einander stossen. Es kommt nicht darauf an, dass nicht auch etwas Chlor übergehe, wenn nur alles Brom übergegangen ist.

Das Brom leitet man in überschüssiges Ammoniak, worin sich Bromammonium bildet. Dieses wird mit Salpetersäure genau gesättigt und mit Zehntel-Silberlösung gemessen. Der Niederschlag ist licht citronengelb und fast reines Bromsilber, dessen Gewicht bestimmt wird.

Aus dem Gewicht des gewogenen und des zu Chlorsilber berechneten Niederschlages findet man, wie oben, das Brom. Diese Methode ist ganz besonders am Platze, wenn der Bromgehalt allein mit grosser Schärfe bestimmt werden soll, wie in den Mutterlaugen der Salinen, wo der Chlorgehalt eine fast gleichgültige Sache ist.

Eine specielle Anwendung auf die Kreuznacher Mutterlauge möge hier folgen.

200 CC. = 267,9 Grm. derselben werden mit Braunstein und Salzsäure destillirt, bis alles Brom übergegangen war. Man kann diesen Zeitpunkt genau daran erkennen, dass die gelbe Farbe des Bromdampfes plötzlich verschwindet und die Luft in der Röhre farblos erscheint. Es kommt nicht darauf an, dass nicht etwas Chlor oder Salzsäure übergehe, sondern dass überhaupt alles Brom übergegangen sei. Das Brom wurde in einer kalt gehaltenen Flasche in Ammoniak aufgenommen, die Flüssigkeit mit Salpetersäure eben sauer gemacht und dann zu 1 Liter verdünnt.

100 CC. dieser Lösung mit Silberlösung gefällt erforderten davon 36,4 CC. Da jedes CC. $^1/_{10000}$ At. = 0,014346 Chlorsilber entspricht, so sind die 36,4 CC. = 0,5221944 Grm. Chlorsilber. Der ganze Niederschlag gesammelt und gewogen betrug aber 0,625 Grm. Zieht man davon das Chlorsilber ab, so bleibt 0,10281 und diese mit 1,786 multiplicirt geben 1,8362 Grm. Brom, welche in 267,9 Grm. Mutterlauge enthalten sind, also 0,685 Procent betragen.

Fernere Belege zu den anderen weniger genauen Methoden finden sich in den Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 93, S. 81.

Diese Analyse ist hier als Gewichtsanalyse behandelt. Wenn man

aber statt das Silber abzuwägen, womit man fällt, die Fällung aus der Bürette mit Zehntel-Silberlösung vornimmt, so gehört sie hierhin. Man hat alsdann für jeden CC. Zehntel-Silberlösung 0,014346 Grm. Chlorsilber in Anrechnung zu bringen.

Chlor und Jod.

§. 148. Beide lassen sich körperlich trennen, wenn man das Gemenge mit Eisenchlorid destillirt; das übergehende Jod kann mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden. Alsdann kann man in einer frischen Menge beide mit Zehntel-Silberlösung fällen, und zieht nun die dem Jod entsprechende Menge CC. Zehntellösung von der Silberlösung ab, so bleibt diejenige Zahl übrig, die auf Chlor zu berechnen ist.

Sie lassen sich aber auch durch die indirecte Analyse bestimmen.

Man versetze die neutrale Lösung mit etwas neutralem chromsaurem Kali und bewirke die Fällung mit Zehntel-Silberlösung, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds erscheint. Man bemerke die verbrauchten CC.

Den Niederschlag säuere man mit Salpetersäure an, wasche ihn durch Sedimentiren in einer Platinschale aus oder süsse ihn auf einem gewogenen Filtrum aus, trockne ihn und bestimme sein Gewicht.

Man weiss nun das Gewicht des gemischten Niederschlages von Jod- und Chlorsilber; und man weiss das Gewicht des ihm entsprechenden reinen Chlorsilbers, wenn man die verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,014346 multiplicirt.

Die Differenz von Jod- und Chlorsilber ist wiederum genau dieselbe wie zwischen Jod und Chlor, also 127 weniger 35,46 = 91,54. Dieser Differenz entspricht das Jod;

$$91{,}54 : 127 = \text{Diff.} : \text{Jod},$$

$$\text{also Jod} = \frac{127 \,.\, \text{Diff.}}{91{,}54} = 1{,}387\text{mal die Differenz},$$

und ebenso ist Chlor $= \frac{35{,}46 \,.\, \text{Diff.}}{91{,}54} = 0{,}387$mal die Differenz, und wie oben der Unterschied der beiden Quotienten = 1.

Es wurde zur Prüfung der Richtigkeit folgende Analyse vorgenommen:

0,2 Grm. reines trockenes Jodkalium wurde in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen chromsauren Kalis versetzt und mit Silberlösung austitrirt. Es wurden 12,1 CC. verbraucht. Ferner wurden 0,2 Grm. reines Chlorkalium in gleicher Weise gemessen und dazu 26,95 CC., im Ganzen also 39,05 CC. $^1/_{10}$-Silberlösung verbraucht. Die Fällungen sind

getrennt vorgenommen worden, um sogleich eine Controle über die richtige Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zu haben. Obige 12,1 CC. Silberlösung geben mit 0,016611 multiplicirt 0,20099 Grm. Jodkalium, und die 26,95 CC. Silberlösung geben 0,20096 Grm. Chlorkalium.

Bei einer wirklichen Analyse hätte man im Ganzen nur die Summe von 12,1 und 26,95 = 39,05 CC. erhalten.

Der getrocknete Niederschlag von Jod- und Chlorsilber wog 0,672 Grm.

Obige 39,05 CC. Silberlösung mit 0,014346 multiplicirt geben 0,56021 Grm. Chlorsilber, und diese von 0,672 Grm. abgezogen lassen 0,11179 Grm. Differenz. Diese mit 1,387 multiplicirt geben 0,155 Grm. Jod, während die Berechnung 0,153 Grm. giebt.

Die gefundenen 0,155 Grm. Jod entsprechen im System $\frac{0,155}{0,0127} =$ 12,2 CC. Silberlösung; es sind aber im Ganzen 39,05 CC. verbraucht worden, also auf das Chlor noch 26,85 CC. (gefunden oben 26,95). Diese mit 0,003546 multiplicirt geben 0,09521 Grm. Chlor. Die Berechnung ergiebt in 0,2 Grm. Chlorkalium 0,0951 Grm. Chlor.

Jod.

Jod kann aus seinen löslichen Verbindungen durch Palladiumchlorür §. 149.
oder salpetersaures Palladiumoxydul gefällt und bestimmt werden. Eine hierauf bezügliche Abhandlung von Kersting ist in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 87, S. 25 mitgetheilt. Beim Vermischen eines löslichen Jodmetalls mit der Palladiumlösung entsteht, je nach der Verdünnung, eine bräunliche, braune oder schwarze Färbung, die anfangs wie eine durchsichtige Substanz erscheint. Durch Schütteln, Erwärmen, Stehenlassen ballt sich jedoch der aus Palladiumjodür bestehende Niederschlag zu schwarzen Flöckchen zusammen und die Flüssigkeit erscheint farblos oder hellbräunlich gefärbt. Man kann nun eine neue Fällung erkennen.

Vor Allem kommt es darauf an, die Stärke der Palladiumlösung zu bestimmen, d. h. sie zu titriren. Es wird angenommen, man habe aus dem Handel eine Palladiumlösung von unbekannter Stärke bezogen, oder man habe sich solche aus Palladiummetall selbst bereitet. Da dieses Metall selten ganz rein ist, man wenigstens nicht seiner Reinheit versichert sein kann, so muss man in jedem Falle seine Stärke bestimmen, und zwar durch dieselbe Operation, deren man sich nachher bedient, um mit dieser Palladiumlösung das Jod zu bestimmen. Letzteres darf weder als freies Jod, noch als Jodsäure, sondern muss als Jodmetall vorhanden sein. Wegen der Schärfe der Reaction muss sowohl die Jodlösung als die Palladiumlösung stark verdünnt sein.

Als Urmaass des Jods bereitet man sich eine Jodkaliumlösung, welche $^1/_{1000}$ wirkliches Jod enthält. Man wäge von chemisch reinem Jodkalium 1,308 Grm. genau ab und löse es zu 1 Liter in destillirtem Wasser. Von dieser Lösung, die wir hier Jodlösung benennen wollen, enthält ein Cubikcentimeter genau ein Milligramm Jod.

Von der Palladiumlösung mache man eine beliebige, aber bekannte Verdünnung, z. B.: Man bringe mit einer Vollpipette 10 CC. in eine 500 CC.-Flasche, fülle bis zum Striche an und schüttele tüchtig um. Mit dieser Palladiumlösung fülle man eine Bürette. Man nehme jetzt 10 CC. Jodlösung, bringe sie in ein Glas mit Glasstopfen und verdünne sie noch etwas auf 50 bis 80 CC. Dieses Glas stelle man in warmes Wasser, setze nachher einige Tropfen Salzsäure zu und wenn die Flüssigkeit warm ist, bringe man sie unter die Bürette. Man lässt nun die Palladiumlösung einfliessen, wodurch sogleich eine starke Färbung und Fällung entsteht. So lange man noch gegen den Porzellanfuss der Etagère das Entstehen neuer Trübungen bemerkt, fahre man unter Umschwenken mit Zusatz der Palladiumlösung fort. Sobald die Erscheinung unklar wird, schüttelt man das Gemenge um und lässt absetzen. Man erkennt nun wieder in der etwas abgeklärten Flüssigkeit, ob neue Fällungen entstehen. Die dunkeln Wölkchen bilden sich bei grösserer Verdünnung etwas später. Nach wiederholtem Umschütteln und je weiter die Fällung bereits fortgeschritten ist, muss man länger warten und klarer absetzen lassen. Man giesst nun etwas von der überstehenden Flüssigkeit auf ein Uhrglas, hält dies über Porzellan und giebt einige Tropfen Palladiumlösung zu. Man erkennt jetzt deutlicher, ob die Fällung noch weiter geht, da man einen weissen Untergrund hat. Die Flüssigkeit giesst man aus dem Uhrglas zurück, setzt nach dem Ausspruch des Versuches eine kleine Menge Palladiumlösung zu, schüttelt um und lässt wieder absetzen. In dieser Art fährt man fort, bis keine sichtbare Bräunung mehr auf dem Uhrglase entsteht. Das ist das Ende der Erscheinung.

Man wiederholt die ganze Operation noch einigemal mit anderen Mengen Jodlösung, um sowohl die Uebereinstimmung als die Verhältnissmässigkeit der Resultate zu ermitteln.

Man erfährt so den Werth oder Titer der Palladiumlösung in Jod ausgedrückt, und kann diese Flüssigkeit direct mit diesem Titer gebrauchen oder sie auch so stellen, dass sie der Jodlösung gleichwerthig ist.

Als Beispiel möge ein concreter Fall dienen.

10 CC. der concentrirten Palladiumlösung wurden zu 500 CC. verdünnt.

Von der verdünnten Palladiumlösung wurden gebraucht

auf 10 CC. Jodlösung 1) 4,7 CC.
" " " " 2) 4,7 "
" " " " 3) 4,8 "
auf 20 CC. 9,3 CC., also
auf 10 CC. . . . . 4) 4,65 CC.
" " " . . . . 5) 4,7 CC.

Als Mittel könnten 4,7 CC. angenommen werden, und der Titer wäre: 4,7 CC. Palladiumlösung sind gleich 0,010 Grm. Jod.

Von dieser Lösung würden obige 500 CC.

$$= \frac{500 \times 0{,}010}{4{,}7} = 1{,}064 \text{ Grm. Jod}$$

sein.

Verdünnt man deshalb die 10 CC. der concentrirten Palladiumlösung zu 1064 CC., so ist die Palladiumlösung gleichwerthig der Jodlösung. Nachdem dies ausgeführt worden, zeigte sich die Palladiumlösung richtig. Auf 10 CC. Jodlösung wurde mit 10 CC. Palladiumlösung beim letzten Tropfen noch eine leichte Färbung erzeugt, bei 10,1 CC. aber nicht mehr.

Diese Titerstellung kann man auch benutzen, um die ursprüngliche Stärke der concentrirten Palladiumlösung zu ermitteln. Das Atomgewicht des Palladiums ist 53,24 und die Jodverbindung enthält gleiche Atome Jod und Palladium.

Obige 4,7 CC. verdünnte Palladiumlösung, welche = 10 CC. Jodlösung waren, enthalten das Aequivalent von 0,010 Grm. Jod an Palladium

$$127 : 53{,}24 = 0{,}010 : x = 0{,}00419 \text{ Grm.},$$

also 4,7 CC. verdünnte Palladiumlösung enthalten 0,00419 Grm. Palladiumlösung; folglich enthält die ganze Menge der 500 CC. verdünnter, oder 10 CC. concentrirter Palladiumlösung

$$4{,}7 : 0{,}00419 = 500 : x$$

$$x = 500 \times \frac{0{,}00419}{4{,}7} = \frac{2{,}095}{4{,}7} = 0{,}445 \text{ Grm. Palladium.}$$

Dieselbe Berechnung gilt auch für die gleichwerthig gestellte Palladiumlösung. 1000 CC. derselben werden das Aequivalent von 1 Grm. Jod = 0,419 Grm. Palladium enthalten, also in 1064 CC. sind 0,419 × 1064 = 0,445 Grm. Palladium enthalten.

Die Ausführung einer Analyse wird ganz in derselben Weise bewerkstelligt, wie oben die Titerstellung. Als diese Arbeit nicht störend werden von Kersting folgende Substanzen bezeichnet: Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, die neutralen Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säuren, Chlorcalcium, Chlorzink, Bleizucker, Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Citronenöl, Stärkekleister; dagegen störend wirken freie Alkalien, die übrigens durch das Verfahren, welches Säurezusatz vorschreibt, ausgeschlossen sind, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Aber auch diese Körper lassen sich leicht beseitigen, sowie man Chlor, Jod und Brom durch schwefligsaures Natron wegnehmen kann, die schweflige Säure selbst durch Chlorkalklösung und Salzsäure. Durch Stärkekleister wird diese Sättigung genau angegeben.

Kersting führt an, dass, wenn man die Jodlösung in die Palladiumlösung gebe, die Abklärung leichter stattfände. Ich habe dies bei einigen Versuchen nicht bemerken können.

Die gebildeten Niederschläge von Jodpalladium kann man in einem Cylinderglase ansammeln, auswaschen, dann in einem Porzellantiegel mehreremale absetzen lassen und davon abgiessen, zuletzt austrocknen, glühen, und das rückständige Palladiumpulver wieder in Königswasser zu gleichem Zwecke lösen. Man gewinnt so fast alles Material wieder, was diese Analyse zugänglicher macht, als wie sie sonst bei dem hohen Preise des Palladiums sein würde.

Palladium.

§. 150. Ist Palladium in einer Lösung vorhanden, so kann es durch Jodkalium gefällt werden, und es würde sich das umgekehrte Verfahren von der Jodbestimmung (siehe den vorigen Paragraphen) von selbst anbieten. Es kommen jedoch solche Analysen zu selten vor, als dass man nicht noch lieber das Jodpalladium fällen, auswaschen und durch Glühen in reines Palladium verwandeln wollte.

Silber.

§. 151. 1. Im Systeme.

a. Mit Chlornatrium.

Maassflüssigkeiten: Zehntelkochsalzlösung mit 5,846 Grm. reinem Kochsalz im Liter.

Zehntelsilberlösung mit 10,797 Grm. Silber oder 16,997 Grm. salpetersaurem Silberoxyd im Liter.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Zehntel-Kochsalzlösung ist gleich
132. Silber	Ag	107,97	1,08 Grm.	0,010797 Gr.

Die Bestimmung des Silbers ist die umgekehrte der Chlorbestimmung. Sie kann entweder auf die chromsaure Silberreaction, oder auf das Aufhören des Niederschlages gegründet werden. Für chemische Zwecke ist die erste Methode einfacher und leichter auszuführen.

Hat man eine saure Silberlösung, so stumpfe man dieselbe mit chlorfreiem kohlensaurem Natron ab, wobei auch ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron nicht schadet, setze etwas chromsaures Kali hinzu und dann die Zehntelkochsalzlösung, bis die rothe Farbe verschwindet. War das chromsaure Silberoxyd schon eine Zeit lang gebildet, so zersetzt es sich nicht augenblicklich mit der Kochsalzlösung, und man ist genöthigt, den eigentlichen Punkt zu überschreiten. Man geht deshalb mit Zehntelsilberlösung rückwärts, bis die rothe Farbe wieder erscheint und stehen bleibt. Zieht man die Silberlösung von der Kochsalzlösung ab, so bleibt das Maass des Silbers in $^1/_{10}$-Kochsalzlösung ausgedrückt. Es dürfen bei dem Silber nicht solche Stoffe sein, welche mit dem chromsauren Kali eine Fällung geben.

Die zweite Methode der Fällung bis zum Aufhören der Bildung eines Niederschlages wird bei der technischen Silberprobe vorzugsweise angewendet.

b. Mit Jodkalium.

Diese Methode ist von Hermann Vogel*) angegeben worden und sie gründet sich auf die Zersetzung der blauen Jodstärke durch gelöstes Silber unter Bildung von Jodsilber und Verschwinden der blauen Farbe, und umgekehrt.

Das zu bestimmende Silber befindet sich in salpetersaurer Lösung, und darf keine störende Metalle, insbesondere kein Kupfer enthalten, wodurch diese Methode eine sehr beschränkte Anwendung findet und eigentlich nur zur Silberbestimmung in ausgenutzten photographischen Flüssigkeiten Verwendung findet, in welchen kein Kupfer enthalten sein kann. Sonst dürfte sich wohl kaum eine Silberlösung darbieten, welche dieser Bedingung entspräche.

Man bedarf zu dieser Methode eine Stärkelösung, welche kein Chlor enthält, und Vogel hat vorgeschlagen, dieser Lösung durch Zusatz von Salpeter eine grössere Haltbarkeit zu geben, was aber nicht der Fall ist. Ausserdem bedarf man dazu einer Zehntel-Jodkaliumlösung mit 16,611 Grm. Jodkalium im Liter und der gewöhnlichen Zehntel-Silberlösung mit 17 Grm. salpetersauren Silberoxyds im Liter. Zu gleicher Zeit wird Untersalpetersäure oder reines salpetrigsaures Kali angewendet. Wenn man eine saure Silberlösung mit salpetrigsaurem Kali in kleiner Menge versetzt, so entsteht keine Veränderung. In neutralen Flüssigkeiten entsteht ein weisser Niederschlag von salpetrigsaurem Silberoxyd, den man durch Zusatz weniger Tropfen reiner Salpetersäure zum Verschwinden bringt.

*) Pogg. 124, 347.

Es wird also beim Gebrauche die Silberlösung mit Stärkelösung und salpetrigsaurem Kali in der angegebenen Weise versetzt und dann aus der Bürette die Zehntel-Jodkaliumlösung hinzugelassen, bis unter beständigem Schütteln eine leicht blaue, durch das gelbe Jodsilber grünlich erscheinende Färbung eintritt. So lange nämlich Silber in Lösung ist, wird das im Jodkalium zugesetzte Jod in unlösliches Jodsilber verwandelt; sobald aber alles Silber gefällt ist, wird ein Tropfen des überschüssig zugesetzten Jodkaliums von der salpetrigen Säure unter Ausscheidung von Jod zersetzt und die blaue Farbe der Jodstärke tritt ein. Dies ist aber nicht so deutlich als das Wiederverschwinden derselben bei Zusatz von $^1/_{10}$-Silberlösung. Bei annähernden Versuchen genügt eine Flüssigkeit, zu genauer Bestimmung wendet man beide an. Die zuletzt verbrauchten CC. $^1/_{10}$-Silberlösung werden von jenen der $^1/_{10}$-Jodkaliumlösung abgerechnet, und der Rest auf metallisches Silber berechnet. Jeder CC. ist = 0,0108 Grm. Silber. Um die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Stärke zu vermeiden, müssen alle Flüssigkeiten stark verdünnt und kalt sein und die ganze Operation rasch beendigt werden. Die Methode ist weder besser noch wohlfeiler als die Fällung mit $^1/_{10}$-Chlornatrium, und verträgt ausserdem keine Anwesenheit von Kupfersalzen, weil diese Kupferjodür niederschlagen, welches sich der Einwirkung entzieht.

Es kann hier bemerkt werden, dass Pisani*) die blaue Jodstärke zur Bestimmung von Silber empfohlen hat. Sie wird aus filtrirter Stärkelösung durch Schütteln mit Jod bereitet. Allerdings wird die Jodstärke von Silberlösung entfärbt, aber ausser dem Silber thun dies noch Quecksilberoxydul- und Oxydsalze, Zinnoxydul, arsenige Säure, Antimonoxydsalze und noch mehrere andere. Die Jodstärkelösung ist unvermeidlich so verdünnt, dass man nur sehr kleine Mengen Silber (etwa 0,010 Grm.) bequem damit messen kann. Da der Fall so äusserst selten eintreten kann, dass Silber nicht von einem der hinderlichen Metalle begleitet ist, nie in so kleiner Menge vorhanden ist, so hat die Methode wenig Anwendung. In concentrirtem Zustande scheidet sich die Jodstärke von einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit ab. Gerade beim Silber besitzen wir die schärfsten Methoden sowohl in der Ausfällung als in der Anwendung des chromsauren Kalis.

2. Empirisch-technische Silberprobe.

Die Silberprobe hat den Zweck, den Gehalt an Silber in Münzen, Geräthen und Zainen auf das Schärfste zu bestimmen. Sie wird deshalb auf das Silber als Urmaass und Einheit gegründet. Sie wird in Münzwerkstätten, Affinirungsanstalten und den Controlbureaus derjenigen Staaten ausgeübt, welche eine gesetzliche Stempelung der Silberwaaren eingeführt haben. Früher geschah diese Werthbestimmung durch Cupellation oder Abtreiben. Das meistens kupferhaltige Silber wurde mit

*) Annal. des Mines X, 83.

reinem metallischen Blei auf einem porösen Näpfchen aus Knochenasche, Cupelle (nicht Capelle, wie es häufig geschrieben wird, von cupa, Kufe), eingeschmolzen und bis zur vollständigen Oxydation des Bleies und Kupfers in heller Rothglühhitze gehalten. Es oxydirten sich Blei und Kupfer. Das bei dieser Temperatur unschmelzbare Kupferoxyd löste sich in dem leicht schmelzbaren Bleioxyde und wurde von diesem in die poröse Cupelle hineingezogen, wo es einen schwarzen Kranz bildete. Schon lange bemerkte man, dass bei diesem Verfahren jedesmal ein Verlust an Silber eintrat, und zwar um so grösser, je mehr fremde Metalle vorhanden waren und je länger die Hitze dauerte. Dieser Verlust entstand theils durch Verflüchtigung von Silber bei der hohen Temperatur, theils durch Einziehen in die Cupelle. Wenn man reines Silber mit Blei einschmolz und wieder auf reines Silber abtrieb, so erlitt man einen Verlust von 1 bis 2 Tausendstel. War aber der Silbergehalt nur 900 Tausendstel, so büsste man 4 bis 5 Tausendstel ein, und bei noch geringerem Gehalte noch mehr. Es entstand daraus der Nachtheil, dass ein Münzdirector, der feines Silber einkaufte, um es in Geldstücke von 900 Tausendstel Gehalt zu verwandeln, genöthigt war, der Legirung den wahren Werth von 903 oder 904 Tausendstel zu geben, damit bei der Prüfung im Laboratorium der Münzcommission der Titer von 900 gefunden werden konnte. Er erlitt deshalb bei seiner Fabrikation einen Verlust von 3 bis 4 Tausendstel, dessen Ursache nicht lange verborgen bleiben konnte. Daher rühren in der That die Klagen, welche eine neue Untersuchung des Probirverfahrens mit der Cupelle herbeiführten. Um das Factum über allen Zweifel festzusetzen, wurden in Paris auf dem Wege der Zusammensetzung Silberlegirungen mit Kupfer von dem Gehalte von 950, 900 und 800 Tausendstel mit mathematischer Schärfe dargestellt und an die bedeutendsten Controlbureaus von Europa, nach Wien, Madrid, London, Amsterdam, Utrecht, Neapel, Hamburg, Altona, eingeschickt, und in Paris selbst die Probe von d'Arcet und Vauquelin vorgenommen.

Der Verlust an Silber betrug im Mittel 5 bis 6 Tausendstel und erreichte in einzelnen Proben 9 bis 13 Tausendstel, also $1^1/_3$ Procent. Nachdem durch so viele Resultate die Ueberzeugung gewonnen war, dass der Werth des Silbers durchgängig zu niedrig geschätzt wurde, und zwar um eine veränderliche Menge, wurde in Frankreich das neue Verfahren der Probe auf nassem Wege und zwar mittelst der Maassanalyse eingeführt und hat jetzt überall das alte verdrängt. Es rührt dies Verfahren von dem vortrefflichen Gay-Lussac, dem Vater der Maassanalyse, her, und ist von ihm in einer solchen Vollendung aufgestellt worden, dass es bis jetzt nur in Kleinigkeiten etwas verbessert wurde, im Ganzen und Grossen aber auf Gay-Lussac's Grundlagen beruht. Eine deutsche Bearbeitung dieses Werkchens ist im Jahre 1833 *) von Liebig besorgt worden.

*) Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac von Justus v. Liebig. Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. geh. Braunschweig. Fr. Vieweg u. Sohn. 1 Thlr. 20 Sgr.

Mit besonderer Sorgfalt hat Mulder in einem eigenen Werkchen die Silberprobirmethode behandelt und sehr Vieles zum richtigen Verständniss der Operation und zu ihrer sicheren Ausführung hinzugefügt. Eine deutsche Uebersetzung ist von Dr. Chr. Grimm (Leipzig, bei J. J. Weber, 1859) erschienen.

Die allgemeinen Grundzüge des Verfahrens bestehen darin, dass man von der Silberlegirung so viel abwägt, dass die Probe etwas mehr als 1 Grm. Silber enthält. Aus dieser Lösung wird durch 100 CC. einer Kochsalzlösung genau 1 Grm. Silber gefällt, dann durch Umschütteln geklärt und nun durch Zusatz einer zehnfach verdünnten Kochsalzlösung nach jedesmaligem Abklären allmälig so viel zugesetzt, bis der letzte Tropfen keine sichtbare Fällung mehr erzeugt. Man erhält nun die ganze Menge Silber, bestehend aus dem zuerst gefällten 1 Grm. und dem nachträglich mit der Zehntellösung gefällten Silber, und berechnet den Gehalt auf das Gewicht der genommenen Probe in 1000teln Silber. Dies Verfahren, auch genannt mit constanten Mengen, ist wesentlich von dem eigentlichen Titrirverfahren verschieden, wo man beliebige Mengen Substanz bis zum Eintreten einer bestimmten Erscheinung mit der Maassflüssigkeit aus einer Bürette versetzt. Das erstgenannte Verfahren gewährt eine grössere Schärfe, als das Messen aus der Bürette, weil die letztere bei ihrem grossen Durchmesser nicht so scharf abgelesen werden kann, als der Inhalt einer Pipette, die bei grossem Volum in einer sehr engen Röhre abgelesen wird. Eine Anwendung des Verfahrens mit constanten Mengen haben wir schon bei der Bestimmung des Eisens im Gusseisen und Stahl (S. 229) gesehen. Bevor wir in das Detail der Ausführung näher eingehen, müssen wir den bei der Ausfällung des Silbers durch Kochsalz stattfindenden Vorgang näher betrachten.

Der chemische Vorgang.

Wenn ein lösliches Silbersalz und ein lösliches Chlormetall in einer Flüssigkeit in Wechselwirkung treten, so fällt Chlorsilber nieder. Dies ist der allgemeine Vorgang. Wäre das Chlorsilber unter den obwaltenden Umständen ganz unlöslich, so wäre die Operation einfach die, dass man so lange Zehntelkochsalzlösung zusetzte, bis der letzte Tropfen noch eine Trübung veranlasste, der folgende aber nicht mehr.

Das Chlorsilber hat die Eigenschaft, sich in käseartigen Flocken zusammenzuballen und dann durch Schütteln wie ein Schwamm die noch schwebenden Theilchen an sich zu reissen und mit zu Boden zu ziehen. Unter dem Einflusse des Lichtes wird das Chlorsilber sehr rasch violett und endlich schwarz. Dies findet durch Austreten eines Theiles Chlor statt. Das geschwärzte Chlorsilber löst sich nicht ganz in Ammoniak, wird nicht durch Salpetersäure wieder weiss, wohl aber durch freies Chlor. Geschieht die Zersetzung in einer wässerigen Lösung, so geht das Chlor

in Salzsäure über, die nun wieder einen Theil Silber niederschlagen kann. Es ist deshalb unerlässlich, dass die Silberprobe möglichst gegen Licht geschützt werde, indem man die Flaschen, während sie nicht gehandhabt werden, mit Papphülsen überdeckt. In starker Salpetersäure ist das Chlorsilber in geringem Grade löslich, durch Kochen damit wird es zersetzt, es geht Chlor über und salpetersaures Silberoxyd befindet sich in der Lösung. In verdünnter Salpetersäure und in Wasser ist das Chlorsilber in gleichem Grade fast unlöslich. In Salzsäure ist es je nach der Concentration löslicher. Nach Mulder lässt sich $^1/_{1000000}$ Silber in einer wässerigen und salpetersauren Lösung durch Kochsalz nachweisen, $^1/_2$ Milliontel aber nicht mehr. 1 Milliontel Silber ist 1 Milligramm in einem Liter Flüssigkeit. Die Grenze, wo man noch die Fällung deutlich wahrnehmen kann, ist eine 200000fache Verdünnung.

Es kommt nun bei der Silberprobe allein darauf an, ob das Chlorsilber unter den obwaltenden Umständen löslich ist, und diese sind die Gegenwart von Wasser und Salpetersäure, und einer kleinen Menge salpetersauren Natrons, das aus der Zersetzung des Kochsalzes entsteht. In der That ist das Chlorsilber in salpetersauren Salzen etwas löslich. Diese von Mulder zuerst beobachtete Thatsache hat ihn zu einer Schärfe dieser Methode geführt, die bisher fast noch bei keiner Analyse erreicht worden ist. Ich gebe die Darstellung wesentlich auf Mulder's Autorität, indem es mir nicht gelungen ist, sämmtliche von ihm beschriebene Thatsachen mit eigenen Augen zu sehen. Ich kann mir nicht vorreden, etwas gesehen zu haben, was ich bei aufmerksamer Betrachtung nicht zur klaren Anschauung gebracht habe.

Es wird vorausgesetzt, dass man bei völliger Abklärung der Flüssigkeit mit einzelnen Tropfen Zehntelkochsalzlösung vorgegangen sei und dass man bei immer abnehmender Grösse der Trübung zu der Ueberzeugung gekommen sei, dass der folgende Tropfen keine Trübung mehr erzeuge. Man hat dann die äusserste Genauigkeit erreicht, und, da ein Tropfen der Zehntellösung $^1/_{20}$ Milligramm Silber vorstellt, also bis auf diese Grösse den Silbergehalt genau bestimmt. Lässt man nun 1 Tropfen Zehntelsilberlösung hinzufallen, so entsteht von Neuem ein Niederschlag, und dieser wiederholt sich, bis ungefähr 20 Tropfen der Zehntelsilberlösung zugesetzt sind. Es entsteht nun keine Trübung mehr. Es könnte nun scheinen, als hätte man um die 20 Tropfen den Fällungspunkt überschritten, allein dies ist nicht der Fall, da der letzte Tropfen Kochsalzlösung noch eine Fällung veranlasst hatte. Die Erklärung dieser Erscheinung ist keine andere, als dass das Chlorsilber in kleiner Menge in dem salpetersauren Natron löslich ist, und dass nun zugleich Chlor und Silber in Auflösung ist, von denen das erste mit Silberlösung, das zweite mit Kochsalzlösung eine Trübung giebt. In dieser Art können also abwechselnd zwanzig Tropfen Silber- und Kochsalzlösung zugesetzt werden, ohne dass man jemals das Ziel erreichte, nach welchem man unter der falschen Voraussetzung der Unlöslichkeit des Chlorsilbers strebte. Der

durch die Silberlösung erzeugte Niederschlag erscheint etwas langsamer, als der durch die Kochsalzlösung. Die Erscheinung, dass sehr schwer lösliche Körper in leicht löslichen Stoffen selbst löslich sind, ist hier nicht allein beobachtet. Phosphorsaures Eisenoxyd ist löslich in essigsaurem Eisenoxyd. Wenn man phosphorsaures Natron mit essigsaurem Bleioxyd fällt, so tritt auch ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit zu gleicher Zeit mit Blei und mit phosphorsaurem Natron Trübungen giebt.

Nach dem Werthe der angewandten Lösungen, die 1 Milligramm Silber im CC. enthalten oder fällen, scheint es, dass in derselben Flüssigkeit, welche genau die erforderliche Menge Kochsalz erhalten hat, doch 1 Milligramm Silber noch die zu seiner Fällung nöthige Menge Kochsalz vorfindet, während umgekehrt in der Lösung, welche dem Anscheine nach genug Silber enthält, noch 0,54 Milligramm Kochsalz die zur Ausfällung nöthige Menge Silber finden. Wenn nun die Fällung so weit fortgeschritten ist, dass man in derselben in zwei Theile getheilten Flüssigkeit mit gleichviel Tropfen Zehntelkochsalz und Silberlösung Niederschläge erhält, so ist das erreicht, was Mulder den neutralen Punkt nennt. In diesem Augenblick sind in der Flüssigkeit enthalten

salpetersaures Silberoxyd,
Kochsalz und
salpetersaures Natron.

Werden nun 20 Tropfen Zehntelsilberlösung zugetröpfelt, so bildet sich Chlorsilber und die Flüssigkeit enthält

salpetersaures Silberoxyd und
salpetersaures Natron.

Geht man wieder rückwärts mit 20 Tropfen Kochsalzlösung, so ist die frühere Zusammensetzung erreicht, und wenn die Flüssigkeit wieder

salpetersaures Silber,
Kochsalz und
salpetersaures Natron

enthält, ist der neutrale Punkt erreicht.

Bei einer höheren Temperatur ist Silber und Chlor in einem grösseren Maasse löslich, und es werden nach beiden Seiten eine grössere Anzahl Tropfen verbraucht. Die Analyse kann nun nach Mulder in dreierlei Art beendigt werden.

1. Man setzt zum Schlusse so lange Kochsalzlösung zu, als man noch eine Spur des Niederschlages bemerkt. Man muss an der eigenthümlichen Gestalt des Niederschlages erkennen und aus Erfahrung wissen, dass der letzte Tropfen zugesetzt ist und dass auf Zusatz einer weiteren Menge Kochsalzlösung keine Fällung mehr entstehen würde. Man nennt diesen den bestätigenden Niederschlag oder die Schlussreaction. Man addirt die verbrauchten CC. Zehntelkochsalzlösung zu den normalen und erfährt dadurch die Menge des zur Ausfällung verwendeten Kochsalzes.

2. Oder man setzt so lange Kochsalzlösung zu, bis man keinen Niederschlag mehr wahrnimmt, zieht den zuletzt zugesetzten Tropfen ab und nimmt von dem vorletzten die Hälfte.

3. Oder man kann den sogenannten neutralen Punkt suchen, wobei in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch Kochsalz- und Silberlösung gleichstarke Niederschläge entstehen.

Die dritte Methode ist von dem Einfluss der erhöhten Temperatur frei, weil dabei nur eine grössere Anzahl Tropfen erforderlich sind, um den neutralen Punkt bis an beide Grenzen zu verfolgen. Die beiden ersten Methoden geben bei höheren Temperaturen ein um $^1/_{1000}$ stärkeres Resultat, wenn die Erwärmung auf 56° C. gestiegen ist.

Wir haben nun zum praktischen Theil zurückzukehren und die Mittel in Erwägung zu ziehen, wie man die Probe nimmt und daraus 1 Grm. Silber genau fällt, und dann, wie das noch nicht gefällte Silber bestimmt wird. Indem wir hier die Anwendung eines reinen Kochsalzes und reinen Silbers vorläufig voraussetzen, widmen wir diesen Gegenständen nachher eine besondere Betrachtung.

Bereitung der Probeflüssigkeiten.

Da die ganze Silberprobe auf die Einheit des reinen Silbers gegründet ist, so sind auch die Maassflüssigkeiten keine systematische, sondern sogenannte empirische. Eine Kochsalzlösung, von welcher 100 CC. genau 1 Grm. Silber ausfällen, heisst im Verlaufe dieses Paragraphen Normal-Kochsalzlösung. Nach den mit grosser Sorgfalt festgestellten Atomgewichten kommen auf 107,97 Grm. reines Silber 58,46 Grm. reines wasserleeres Kochsalz; also auf 10 Grm. Silber 5,414 Grm. Kochsalz. Als Kochsalz, über dessen Reindarstellung später, nimmt man am besten reines Sal gemmae, welches in durchsichtigen festen Würfeln, die von jeder Beimischung frei sind, vorkommt. Es ist vorzugsweise die Art der Cohäsion, die uns bei dem natürlichen Steinsalz anspricht, weil man sich davon ein gröblich gekörntes Pulver, frei von jedem Staube, darstellen kann, was bei chemisch gereinigtem Kochsalz nicht in dieser Art der Fall ist. Man zerstösst das Steinsalz zu einem gröblichen Pulver und siebt durch ein reines Messingsieb von den groben Stücken ab; diese zerstösst man wieder, bis Alles durchgegangen ist. Nun siebt man auf einem feineren Siebe allen Staub ab. Das gekörnte Pulver erhitzt man in einer Porzellan- oder Platinschale bis nahe an 300° C., füllt es dann in eine trockene Flasche ein, die mit einem Korkstöpsel mit Chlorcalciumröhre geschlossen ist. Von diesem trockenen Pulver wäge man genau 5,414 Grm. ab.

Da es darauf ankommt, von dieser Menge zu einer Silberprobe genau den zehnten Theil oder 0,5414 Grm. abzufassen, so muss man sich der Uebereinstimmung der 100 CC.-Pipette mit der Lösungsflasche versichern. Die 100 CC.-Pipette soll nicht aus freier Hand abfliessen, sondern fest

in einem Stative stehend, zu welchem Zwecke man ihre untere Röhre dicht unter der cylindrischen Erweiterung mit einem Korke versieht, der in ein Loch eines Filterstativs passt. Oder man bedient sich einer unten zu beschreibenden Pipette, die von unten gefüllt wird und deren Einstehen bis an die Marke durch Hähne regulirt wird. In jedem Falle nimmt man dieselbe Pipette, die man zu den Proben gebraucht, und lässt sie zehnmal hintereinander in die leere Literflasche auslaufen. Um hier jede Willkürlichkeit wegzunehmen, muss das Ende des Auslaufens durch eine bestimmte Erscheinung bezeichnet sein, und diese ist hier, dass der Strahl abbricht. Die noch nachfallenden ein oder zwei Tropfen kommen nicht in die Flasche. Das Auslaufen muss natürlich bei der Aichung und bei der nachherigen Probe in ganz gleicher Art geschehen. Nachdem man die Pipette 10mal in die Literflasche oder 20mal in die 2-Literflasche hat auslaufen lassen, beachtet man, ob die Flüssigkeit in der Flasche an der Marke steht. Ist dies der Fall, so ist Flasche und Pipette auf einander richtig. Stände aber die Flüssigkeit bei der immer beobachteten Temperatur von 15° C. (12° R.) höher oder tiefer, so ist es viel schwerer, die Pipette richtig zu stellen, als durch eine Hülfsmarke an der Flasche den Fehler auszugleichen. Man klebe deshalb ein schmales Streifchen Papier, auf das man vorher einen feinen Strich mit Tusche gezogen hat, an die richtige Stelle an. Man kann nun sicher sein, dass die Pipette genau den zehnten Theil des Inhaltes der Flasche fasst, worauf es doch allein ankommt. Das abgewogene Kochsalz bringe man ohne Verlust in die Flasche, was bei seiner körnigen Gestalt sehr leicht und vollständig geht, fülle die Flasche halb an mit destillirtem Wasser, löse auf und fülle bis nahe an die Marke. Jetzt beobachte man die Temperatur, fülle, wenn sie richtig ist, bis an die Marke an und vermische bei aufgesetztem Stopfen innig durch Schütteln. Dies ist die Normalflüssigkeit. Um grössere Mengen zu bereiten, kann man sich einer in gleicher Art geaichten 3- oder 4-Literflasche bedienen, und die bereiteten Flüssigkeiten sogleich in andere Flaschen von 4 bis 6 Liter Inhalt umfassen, die entweder ganz trocken sein müssen oder mit derselben Flüssigkeit einigemal ausgespült werden.

Man fülle nun die 100 CC.-Pipette mit der Normalflüssigkeit und lasse ihren Inhalt in die mit destillirtem Wasser ausgespülte geaichte Literflasche laufen, fülle dann bis an die Marke an, schüttele um und man hat die

Zehntelkochsalzlösung.

Endlich gebraucht man noch eine Silberlösung, welche der Zehntelkochsalzlösung ganz gleich ist. Zu diesem Zweck löse man 1 Grm. reines Silber in wenig Salpetersäure, fülle in die sehr gut ausgespülte Literflasche ein, fülle bis an die Marke an, und man hat die

Zehntelsilberlösung.

Diese wird in gleichen Volumen von der Zehntelkochsalzlösung genau ausgefällt. Alle Flüssigkeiten müssen durch sehr guten Verschluss gegen Verdunstung geschützt sein.

Die Annäherungsprobe.

Es ist schon erwähnt, dass man den Gehalt der Silberlegirung annähernd kennen müsse, um davon das richtige Gewicht nehmen zu können. Ist dies nicht der Fall, so muss man eine vorläufige Probe machen. Dazu bedient man sich des gewöhnlichen Titrirverfahrens. Man wäge 1 Grm. der Legirung ab, löse sie in einer Stöpselflasche in Salpetersäure und bringe die Lösung unter eine mit der Normalkochsalzlösung gefüllte Bürette. Von dieser lasse man anfangs eine starke Menge, so lange man noch Fällung sieht, einfliessen, kläre durch Schütteln und gehe dann tropfenweise weiter, bis ein Tropfen keine Trübung mehr erzeugt. Jeder CC. der Normallösung stellt 1 Proc. Silber, oder das Komma um eine Stelle rechts gerückt, Tausendtheile Silber vor. Liest man 10tel CC. ab, so hat man ohne Weiteres ganze Tausendtheile, und da man auch halbe Zehntel ablesen kann, so giebt diese Analyse den Silberwerth auf $^1/_2$ Tausendstel genau an. Diese Methode ist entschieden die bequemste und leichteste für Jeden, der maassanalytische Instrumente hat.

Man kann die Ausführung noch erleichtern, wenn man wenigstens mit halben CC. Kochsalzlösung vorangeht und etwas über die Grenze hinaus niederschlägt, und dann mit Tropfen einer Normalsilberlösung von 10 Grm. Silber auf 1 Liter zurückmisst. Diese können in einer kleineren und engeren Bürette enthalten sein, welche schärferes Ablesen gestattet. Man zieht die verbrauchten CC. Silberlösung von der Kochsalzlösung ab, und der Rest giebt annähernd den Gehalt. Sehr bequem ist es, wenn die Ausflussspitze so breit ist, dass 20 Tropfen genau 1 CC. ausmachen. Man zählt dann die Tropfen und zieht sie als 20stel CC. ab.

Eine andere leicht ausführbare Annäherungsprobe, die immer viel genauer als das alte Cupellirverfahren ist, besteht in Folgendem. Man löse 1 Grm. der Legirung in wenig Salpetersäure, füge Stücke feinen Kupferdrahtes hinzu und fälle alles Silber durch Digestion. Die Fällung ist so vollständig, dass in der abgegossenen Flüssigkeit Kochsalz keine Spur von Trübung veranlasst.

Die ungelösten Kupferstücke nehme man mit einer Pincette heraus, reibe sie unter dem Strahl der Spritzflasche ab und bringe das metallische Silber auf ein kleines Filtrum, wasche aus und treibe das Silber in die Spitze. Wenn es noch feucht ist, streue man ein wenig kohlensaures Natron und Salpeter darauf, schnüre das Filtrum durch Umdrehen über dem Silber zusammen, trockne und schmelze das Silber vor dem Löthrohr zu einem Korne, welches gewogen ohne Weiteres die Procente an Silber giebt. Diese Probe ist sehr leicht auszuführen, und auch für Solche, denen es nicht auf die grösste Schärfe ankommt und die keine andere Apparate als eine Wage haben, vollkommen ausreichend.

Erhebung der Probe auf 1000.

Zunächst hat man nach dem Resultate der Annäherungsanalyse diejenige Menge der Legirung zu berechnen, welche 1 Grm. Silber enthält. Man nennt dies die Probe auf 1000 erheben.

Gesetzt, man habe durch die Annäherungsprobe gefunden, dass die Legirung 451 Tausendstel Silber enthalte. Wenn dies zufällig auch richtig wäre, und man berechnete daraus die entsprechende Menge der Legirung, welche 1 Grm. Silber enthielte, so könnte es sich treffen, dass beim Zumischen von 100 CC. Normalkochsalzlösung alles Silber gefällt wäre. Das ist aber gegen die Absicht, denn man will ja durch die Schlussprobe dasjenige ergänzen, was dem bereits bekannten Silbergehalte an der vollständigen Genauigkeit fehlt.

Man rechnet demnach den Gehalt etwas geringer, weil dann eine grössere Menge der Legirung zur Analyse kommt. In obigem Falle nehme man also 450 Tausendstel an, so hat man die Proportion

$$450 : 1000 = 1000 : 2222{,}22$$

oder in Worten ausgedrückt: 450 Silber bilden 1000 Legirung, also 1000 Silber geben $\frac{1000 \,.\, 1000}{450}$ oder 2,222 Grm. Legirung. Man erhält also immer das Gewicht der zu nehmenden Probe, wenn man 1 Million durch die kleinste Zahl der Tausendstel dividirt, die in der Legirung sein können. Hätte man 451 Tausendstel in Ansatz gebracht, so wären 2,217 Grm. abzuwägen gewesen, man hätte aber dann Gefahr gelaufen, dass kein Silber mehr in der Lösung gewesen wäre.

Das Probenehmen.

Da es sich immer von metallischen Gemengen von Silber und anderen Metallen, meistens Kupfer, handelt, so müssen die richtigen Mengen der Probe auf mechanischem Wege dargestellt werden. Ist das Metall in Gestalt von dünnen Blechen oder Drähten, so kann man dies mit der Blechscheere oder Kneifzange verkleinern. Sind die Stücke massiv, so dass sie sich nicht auswalzen lassen, oder gearbeitet, so dass sie nicht verändert werden dürfen, so muss man die zur Probe nöthige Menge entweder mit einem Metallbohrer, der in einem Gestelle eingespannt ist, lostrennen, oder man muss von der unteren Seite des noch nicht fertigen Geräthes mit einem Schaber so viel wegnehmen, als nöthig ist. Die einzelnen auf der Wage liegenden Stückchen werden, wenn sie zu schwer sind, in der Hand mit der Kneifzange und zuletzt mit der Feile verkleinert, bis sie das richtige Gewicht haben. Uebung thut hier sehr viel, und auf einer gut arbeitenden Wage ist eine Wägung bis auf Einstehen der Zunge in wenigen Minuten vollendet. Hier hängt nun freilich Alles

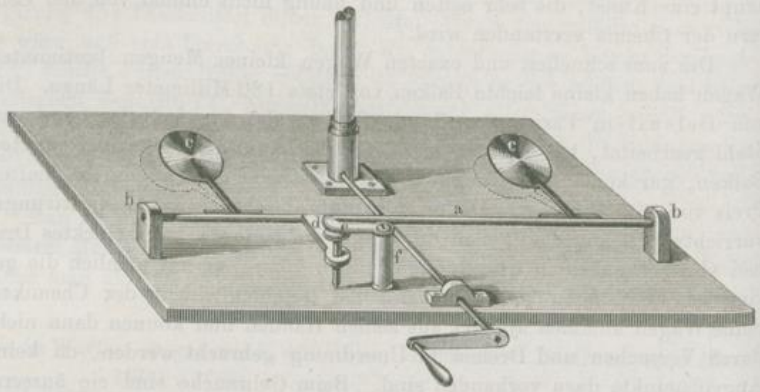
von der Beschaffenheit der Wage ab. Mit den in chemischen Laboratorien üblichen langarmigen Wagen und unbehülflichen Arretirungsvorrichtungen möchte man allerdings viele Zeit versäumen und nichts fördern. Es ist eine ganz andere Arbeit, das Gewicht von einem gegebenen Körper zu bestimmen oder einen Körper einem bestimmten Gewichte gleich zu machen. Das letzte ist viel mühevoller. Das Abwägen ist aber überhaupt eine Kunst, die sehr selten und häufig nicht einmal von den Lehrern der Chemie verstanden wird.

Die zum schnellen und exacten Wägen kleiner Mengen bestimmten Wagen haben kleine leichte Balken von etwa 180 Millimeter Länge. Die von Deleuil in Paris speciell zur Silberanalyse verfertigten sind aus Stahl gearbeitet, haben einen massiven, hochkantigen, glänzend polirten Balken, gar keine Ajustirungsvorrichtungen und kosten den fabelhaften Preis von 800 Franken. Deleuil bringt absichtlich keine Ajustirungsvorrichtungen an, damit man die Wage nicht durch ungeschicktes Drehen von Schrauben in Unordnung bringen könne; er hat nämlich die geringsten Meinungen von der manuellen Geschicklichkeit der Chemiker. Seine Wagen kommen ajustirt aus seinen Händen und können dann nicht durch Versuchen und Drehen in Unordnung gebracht werden, da keine Angriffspunkte dazu vorhanden sind. Beim Gebrauche sind sie äusserst bequem, zeigen $^1/_{10}$ Milligramm ganz sicher an, und geben beim Aufheben der Arretirung sogleich die richtige Antwort. In Ermangelung einer solchen Deleuil'schen Wage bediene ich mich zum Abwägen der Substanzen einer kleinen Wage, welche $^1/_5$ Milligramm ganz bestimmt und $^1/_{10}$ Milligramm bei schwacher Belastung und sehr sorgfältiger Behandlung angiebt. Sie hat einen durchbrochenen Balken, wie die bekannten Oertling'schen Wagen; der Balken wird vor einer Arretirung an der Mittelschneide getragen und die Schalen haben eine Arretirung von unten, die ich hinzugefügt habe und in dieser Gestalt noch bei keiner Wage gesehen habe.

Fig. 97 (a. f. S.) zeigt diese Schalenarretirung ohne die Wage, die sich an jede gegebene Wage anbringen lässt. Die Wagschalen sind Kugelabschnitte von dem Mittelpunkte der Schneiden, woran die Schalen hängen. Ein stählener oder messingener Stab *a* liegt seitlich in zwei gleich hohen Lagern *b b*. An diesem Stabe sind, abgewendet vom Arbeitenden, zwei flache Messingscheiben *c c* an Stielen befestigt. Nach vorn oder der Seite des Arbeitenden zu ist ein Arm *d* angelöthet, welcher eine Schraube mit gewölbtem Kopfe trägt. Drückt man auf diesen Kopf, bis die Spitze der Schraube die Tischplatte berührt, so heben sich die sonst hängenden Scheiben *c c* in die horizontale Lage und berühren die Wagschalen im untersten Punkte. Lässt man los, so sinken die Scheiben *c c* herunter bis auf die Tischplatte in die punktirte Lage und die Schalen spielen frei. Will man arretirt halten, so schiebt man den Vorreiber *e*, der auf einem daneben stehenden Säulchen *f* drehbar befestigt ist, über den Kopf der Schraube, und die Schalen ruhen auf den Scheiben *c c*. Die Schraube,

welche in dem Arme *d* geht, hat den Zweck, durch Höher- oder Niedrigerstellen genau die Lage zu treffen, in welcher die Scheiben *c c* die Schalen eben berühren, aber nicht viel heben, damit beim Loslassen die Schalen nicht in Schwankung gerathen. Diese Vorrichtung arbeitet ungemein

Fig. 97.



Neue Schalenarretirung an der Wage.

sicher. Die Wage giebt immer sogleich die richtige Antwort, weil beide Scheiben, an derselben Achse unbeweglich befestigt, ganz genau in derselben Zeit die Wagschalen verlassen müssen. Zu jeder Wegnahme oder Zulage eines Gewichtes mit der rechten Hand drückt man mit dem Zeigefinger der linken Hand die Scheiben in die Höhe, was gegen das frühere Herumdrehen der Griffscheibe bei schwingenden Wagen ein erheblicher Gewinn ist. Zugleich zeigt Fig. 97 die oben erwähnte Balkenarretirung in richtiger Form, wie sie unter der Schalenarretirung weg in den Fuss der Säule geht, welche die Wage trägt.

Ganz wesentlich ist es, die Balkenarretirung nicht mit einer Scheibe anfassen zu lassen, sondern mit einem excentrischen Griffe, der an einem senkrecht auf der Achse sitzenden Arme angebracht ist. Um die Bewegung sanft zu machen, gebe man diesem Arme eine Länge von 45 bis 55^{mm}. Ich nenne diese Wage die Substanzenwage, weil sie nicht bestimmt ist, Gefässe zu tragen. Sie ist stark genug für 20 Grm., wird aber mit Substanzen selten über 5 Grm. in Anspruch genommen. Die Schnelligkeit, womit man auf einer solchen Wage wägen kann, hat neben dem Zeitgewinn den grossen Vortheil, dass man selbst ziemlich hygroskopische Substanzen im vollkommen trockenen Zustande abwägen kann. Ohne eine eigentliche Substanzenwage kann ein chemisches Laboratorium nicht für gut ausgestattet angesehen werden.

Auflösung der Silberprobe.

Die Auflösung geschieht in der Probirflasche selbst, welche so geräumig sein muss, dass sie bei einem Inhalt von 100 CC. Kochsalzlösung und 7 bis 8 CC. Säure noch leeren Raum genug enthält, um wirksam schütteln zu können. Die Stopfen müssen sehr gut schliessen und unten in eine Spitze, nicht stumpf, endigen. Starke Salpetersäure löst Silber langsamer, als schwache, weil das salpetersaure Silberoxyd in Salpetersäure schwer löslich ist. Ein specif. Gewicht von 1,200 ist am passendsten.

Die Probirflasche muss während der Lösung schief stehen, damit die aufspritzenden feinen Tropfen nicht in den Hals oder gar aus der Flasche gelangen, wodurch Verlust entstehen würde. Man kann ein Sand- oder Wasserbad anwenden. Die salpetrigsauren Dämpfe bläst man mit einem Blasebalge aus, der in eine knieförmige Glasröhre endigt.

Gläser und zugehörige Stopfen sind mit derselben Nummer bezeichnet, um Verwechslungen der Proben und Stopfen zu vermeiden.

Fällung von 1 Grm. Silber.

Nachdem die Auflösung geschehen, lässt man aus der 100 CC.-Pipette genau eine Füllung in jede Probirflasche einlaufen. Man sauge demnach die Pipette bis etwas über den Strich voll, setze sie mit dem Korke fest auf das Stativ, lasse nun durch Lüften des Fingers genau bis an die Marke ablaufen, reinige dann die untere Spitze mit einem feuchten Tuche und lasse, indem man die Lösungsflasche unterstellt, nach Wegnahme des Fingers die Pipette auslaufen. Sobald der Strahl abbricht, führe man die Lösungsflasche hinweg, denn die zwei etwa noch nachfallenden Tropfen gehören, wie bei der ersten Aichung der Literflasche, nicht hinein. Die Spitze der Pipette muss deshalb $^1/_2$ Zoll höher als der Hals der Flasche stehen, damit man nicht genöthigt sei, den anhängenden Tropfen abzustreichen.

Sehr zweckmässig bedient man sich bei vielen Analysen einer in einem Stativ befestigten Pipette. Dieselbe besitzt an ihrem obern Ende eine angekittete Röhre von Kupfer mit zwei Hähnen. Der eine ist weit gebohrt und wird geöffnet, wenn die Bürette von unten gefüllt wird und wenn sie ausläuft. Der andere seitliche hat eine enge Bohrung und endigt in eine fein ausgezogene Glasröhre. Er dient dazu, das Ausfliessen bis an die Marke zu reguliren. Bei dem weiten Hahne würde man diesen Punkt sicherlich überschreiten. Die Kochsalzflüssigkeit steht auf einem Stativ, oder noch besser in einem Schranke gegen Licht und Wärme geschützt, und durch eine Heberröhre oder einen Tubulus am unteren Ende ergiesst sie ihren Inhalt in eine gebogene Glasröhre, die unten in eine Kautschukröhre endigt. Wenn man 20 bis 30 Liter Normalflüssigkeit

bereitet hat, so ist es nicht zweckmässig, dieselben aus einem grossen Gefässe bis zu Ende zu verbrauchen, weil ein zu grosser Luftraum über der Flüssigkeit Veränderungen durch Verdunstung bewirken kann. Man vertheile die Lösung in 5 bis 6 Liter haltende, mit Glasstopfen verschlossene Flaschen, welche der Reihe nach zum Gebrauche kommen.

Schiebt man das untere Ende der Kautschukröhre über die untere Spitze der Pipette und öffnet die elastische Klemme, welche die Kautschukröhre zusammendrückt, so steigt die Kochsalzlösung von unten in die Pipette und füllt sie an. Man kann sich diejenige Stelle über der Marke durch ein Hülfszeichen markiren, von wo die Flüssigkeit nach geschlossenen Hähnen bei Oeffnung des unteren Endes genau bis an die Marke heruntersinkt. Man setzt nun die Lösungsflasche unter und lässt auslaufen. Man schüttelt sogleich heftig um zum Abklären und setzt die Flasche mit einer Papphülse bedeckt hin.

Diese ganze Operation beruht auf der Voraussetzung, dass die 100 CC.-Pipette jedesmal eine ganz gleiche Menge Flüssigkeit ausfliessen lasse. Diese Thatsache prüft man mit einer Wage. Man setzt auf die eine Seite ein leeres Glas, welches etwas mehr als 100 CC. fasst und 100 Grm. dazu und bringt die Wage ins Gleichgewicht. Nun lässt man regelmässig eine Füllung der Pipette mit Wasser in das leere Glas einlaufen, setzt dies wieder auf die Wage, nimmt die 100 Grm. weg und beachtet nun das Einstehen der Wage. Muss man Gewichte auf die andere Schale legen, so wiegt das Wasser 100 Grm. + dem Gewicht; muss man Gewichte auf dieselbe Schale legen, so wiegt das Wasser 100 Grm. — dem zugelegten Gewicht. Diese Versuche hat auch Mulder angestellt, und bei jedesmal zwei Wägungen sehr übereinstimmende Resultate erhalten. Die Unterschiede betragen zwischen 0 und 4 Milligramm. Wenn man jedoch den Versuch öfter wiederholt, so kommen auch grössere Differenzen zum Vorschein von 15 bis 20 Milligramm, und wenn man sie an verschiedenen Tagen wiederholt, so stellen sie sich oft noch grösser heraus. Trotz aller Reinlichkeit der Flüssigkeiten überziehen sich die Pipetten im Innern mit einer dünnen Schicht, welche das regelmässige Annetzen und Ablaufen stört. Bei jedem Auslauf saugt die Pipette eine gleiche Menge Luft aus dem umgebenden Raum ein, und die darin schwebenden Stäubchen setzen sich an die Wände an und veranlassen eine Veränderung ihrer Adhäsion. Es kommen noch dazu die Wirkungen der Wärme, welche die Flüssigkeit mehr wie das Glas ausdehnt, und im Winter die Kälte, welche sie zusammenzieht.

Damit die Pipette immer richtig ablaufe, muss sie von Zeit zu Zeit innerlich mit Aetzkali und darauf mit Salpetersäure ausgespült werden. Je grösser die Ausflusöffnung der Pipette ist, desto rascher leert sie sich aus, allein desto mehr rinnt auch von den Wänden nach, und natürlich desto grössere Unregelmässigkeiten können eintreten. Eine Pipette läuft gut aus, wenn die Auslaufszeit 2 bis $2^1/_2$ Minuten dauert. Es fallen dann nur 1 oder höchstens 2 Tropfen Flüssigkeit nach. Ein passender

Durchmesser der Ausflussöffnung ist 1 bis $1^1/_2$ mm. Nach dem Auslaufen müssen die Wände des Glases gleichmässig benetzt erscheinen.

Allerdings schützt man sich gegen jene Einflüsse durch öfter wiederholte Controle mit 1 Grm. Silber, allein diese Arbeiten sind auch zeitraubend und gegen eine Gefahr gerichtet, die aus einer Messung herrührt. Man würde diese Gefahr ganz beseitigen, wenn man überhaupt von der Messung absähe und an ihre Stelle eine Wägung treten liesse. Da bleibt nun die Wahl, entweder die Flüssigkeit oder das reine Kochsalz abzuwägen. Wählt man die Flüssigkeit, so ist immer noch nicht diejenige Veränderung der Flüssigkeit beseitigt, die von der Verdunstung im Innern des zum Theil entleerten Gefässes, durch Beschlagung der Wände mit Wassertropfen und Herabrinnen derselben auf die Oberfläche der Flüssigkeit entsteht. Dadurch wird die obere Schicht verdünnt und die untere concentrirter werden. Das Wägen der Flüssigkeit könnte natürlich nur im Augenblick des Versuches geschehen, da man eine Flüssigkeit nicht ohne Verlust oder Verdünnung umgiessen kann. Es müsste also die Wägung in der Auflösungsflasche geschehen, und da liefe man Gefahr, die bereits gemachte Auflösung zu verderben, oder durch eine Berechnung wieder herstellen zu müssen. Von allem diesen ist man befreit, wenn man das Kochsalz selbst wägt. Einige in diesem Sinne gemachte Versuche zeigten die leichte Ausführbarkeit und den sichern Erfolg. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines gekörnten wasserklaren Steinsalzes. Wie dasselbe dargestellt und aufbewahrt werde, ist oben beschrieben worden. Man stellt sich nun ein genaues Gewicht aus Neusilberblech von 0,5141 Grm. dar, und zwar durch doppelte Wägung, legt dies Gewicht auf die rechte Seite der feinen Silberwage neben ein kleines Schiffchen von Neusilberblech, bringt das Ganze ins Gleichgewicht, entfernt das Gewicht und wägt nun das Kochsalz genau ab. Die abgewogenen Mengen bringe man in kleine Glasröhrchen von 50 mm Länge und 10 mm innerer Weite, welche mit einem passenden Korke geschlossen senkrecht in Löchern eines Etui stehen. Die Abwägung des gekörnten Kochsalzes geht viel leichter als die des Silbers, da man nichts zu verkleinern hat, sondern mit dem blossen Wechsel der Körnchen jedes Gewicht herstellen kann. Man kann sie im Voraus vornehmen, zu Zeiten, wo die Proben selbst nicht vorgenommen werden. Will man eine Controle machen, so gilt dieselbe für den ganzen Vorrath des gekörnten Kochsalzes und für das Kochsalzgewicht zu gleicher Zeit. Man löse demnach 1 Grm. reines Silber auf, setze eine Portion Kochsalz, mit dem Kochsalzgewicht abgewogen, hinzu und lasse noch etwa 100 CC. destillirten Wassers zulaufen. Mit aufgesetztem Stopfen schüttele man zur Abscheidung des Chlorsilbers, lasse klären und prüfe die überstehende Flüssigkeit mit Zehntelkochsalz- und Silberlösung. Treten die von Mulder angegebenen Erscheinungen ein, dass man zugleich mit der Zehntelkochsalzlösung und Zehntelsilberlösung leichte Trübungen erzeugt, so ist das Kochsalz und das Gewichtchen richtig. Gebraucht man aber mehr Koch-

salzlösung als Silberlösung, so ist das Gewichtchen zu leicht. Man hat alsdann nicht alles Silber gefällt. Nach dem Resultat des Versuches zieht man dies ab. Gesetzt, man habe 10 Tropfen Kochsalzlösung (oder $^1/_2$ CC. Zehntellösung) gebraucht, so geht $^1/_2$ Milligramm Silber ab, und die gefällte Silbermenge ist für dieselben Mengen Kochsalz ein- für allemal mit 0,9995 Grm. Silber zu notiren. Hätte man 10 Tropfen Silberlösung gebraucht, so war zu viel Kochsalz vorhanden; das gefällte Silber beträgt dann 1,0005 Grm., ebenfalls ein- für allemal. Die Unterstellung, dass das angewandte Silber reiner sei, als das angewandte Steinsalz, ist eine ganz unbegründete, sogar nicht einmal eine wahrscheinliche. Ist das Kochsalz ganz rein, so schlagen 0,5141 Grm. genau 1 Grm. Silber nieder, die Controlprobe mag stimmen oder nicht. Die Feststellung dieses Zahlenverhältnisses ist mit grösseren Mengen Substanz, reineren Stoffen und grösserer Sorgfalt angestellt, als bei der praktischen Ausführung der Silberprobe vorkommen können, so dass bei Anwendung von chemisch reinem und trocknem Kochsalz die Controlprobe überflüssig ist und es vollkommen im Ungewissen lässt, ob bei einer nicht vorhandenen Uebereinstimmung der Fehler im Silber oder im Kochsalz liegt.

Die Anwendung gewogenen reinen Kochsalzes beseitigt

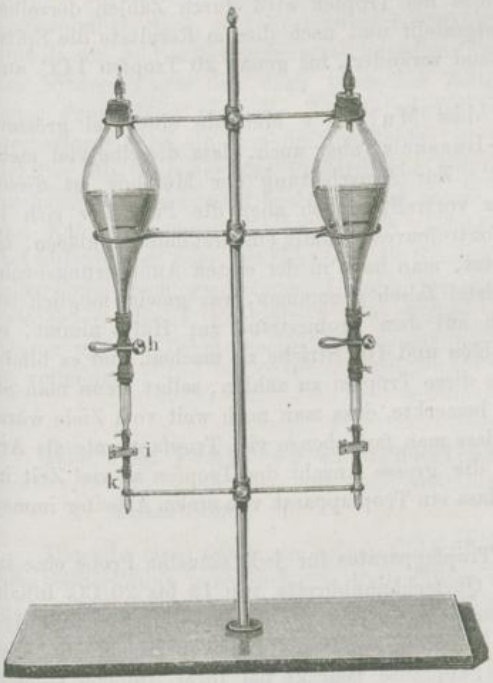
1. die Ungleichheit des Auslaufs der Pipette;
2. die aus der Verdunstung im Innern hervorgehende Concentration der Normalflüssigkeit;
3. die Unsicherheit wegen der Temperatur;
4. die täglich zu wiederholenden Controlproben um 1., 2. und 3. zu begegnen;
5. das Verschliessen, Ausspülen, Reinigen der Pipette mit Kali und Salpetersäure.

Man kann nicht in Abrede stellen, dass mit derselben Wage, womit das Silber gewogen wird und welche nach Mulder $^1/_{20}$ Milligramm anzeigen soll, auch das Kochsalz auf $^1/_{20}$ Milligramm genau abgewogen werden kann, was wegen des kleineren Atomgewichtes ungefähr $^1/_{10}$ Milligramm Silber gleichzustellen ist, und soweit könnte man sicher sein, dass das im Ganzen gefällte Silber bis auf 0,0001 Grm. oder $^1/_{100}$ Procent richtig angenommen ist. Es ist eine kleine Arbeit, 30 Kochsalzportionen in Glasröhrchen abgewogen hineinzubringen, wobei es auch weniger noch auf gesparte Arbeit, als auf erlangte grössere Sicherheit abgesehen ist, und wodurch ferner der ganze Silberprobirapparat wesentlich vereinfacht und zusammengezogen wird. Arbeitet man mit gewöhnlichem Kochsalz oder mit concentrirter Kochsalzlösung, so muss man natürlich auf das reine Silber zurückgehen. Da man aber Kochsalz chemisch rein in der Natur findet und auch leicht künstlich darstellen kann, so ist kein Grund vorhanden, eine Vereinfachung der Arbeit, die mit Gewinn für die Richtigkeit verbunden ist, von der Hand zu weisen.

Vollendung der Analyse.

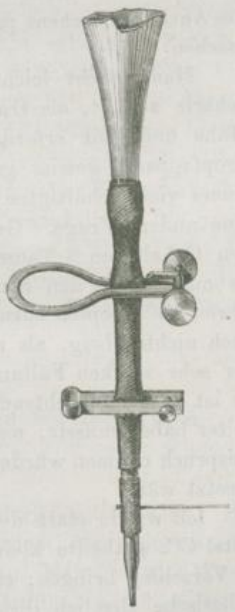
Nachdem durch die 100 CC. Kochsalzlösung oder durch die 0,5141 Grm. reines Kochsalz genau 1 Grm. Silber ausgefällt ist, wird der Rest des noch nicht gefällten Silbers mit Zehntelkochsalzlösung bestimmt. Gay-Lussac bediente sich zu diesem Zwecke einer kleinen Stechpipette von 1 CC. Inhalt, welche durch Eintauchen gefüllt, und jedesmal ganz in die Probe auslaufen gelassen wird. Mulder hat dafür einen eigenen sehr zweckmässig construirten Tropfapparat angewendet, welcher in Fig. 98 abgebildet ist. Zwei birnförmige Gefässe von Glas, sogenannte Scheidetrichter, sind unten mit einer Röhre von vulcanisirtem Kautschuk fortgesetzt. Auf dieser Röhre sitzen zwei Klemmen; die obere ein gewöhnlicher Quetschhahn von der Construction nach Fig. 99, die untere

Fig. 98.



Tropfapparat.

Fig. 99.



Zum Tropfapparat.

aus einem federnden Metallplättchen gebogen, dessen Enden durch ein Schräubchen an einander gedrückt werden können. Die Seiten dieser Klemme sind so gebogen, dass sie sich vermöge ihrer Elasticität immer öffnen, durch das Schräubchen werden sie so zusammengehalten, dass die

Flüssigkeit nur in einzelnen leicht zählbaren Tropfen hervortritt. Man regulirt diese untere Klemme ein- für allemal so, dass sie diesem Zwecke entspricht, und dass die Tropfen in einzelnen Secunden fallen. Der Quetschhahn dient dazu, das Ausfliessen ganz zu hemmen. Drückt man auf seine Griffplättchen, so fangen die Tropfen unten an hervorzutreten. Es ist wesentlich, dass das unterste gläserne Ausflussröhrchen im Stativ festgehalten werde, damit es nicht bewegt werden und die Tropfen zu früh abwerfen könne. Die Ausflussspitze ist so regulirt, dass 20 Tropfen genau 1 CC. ausmachen. Man erreicht dies durch den Durchmesser des Endes der Glasröhre. Die untere Fläche der Spitze ist eben und matt geschliffen und die daran anstossenden äusseren Seitenwände sind mit Talg bestrichen. Dadurch wird die Adhäsionsfläche begrenzt und die Gleichheit der Tropfen bedingt.

Jeder Tropfen, welcher in die Probeflasche gelassen wird, und der sichtbare Wirkung thut, wird durch einen Kreidestrich neben der Probeflasche bemerkt. Die Grösse der Tropfen wird durch Zählen derselben in ein 3 CC.-Röhrchen festgestellt und nach diesem Resultate die Spitze des Ausflussröhrchens passend verändert, bis genau 20 Tropfen 1 CC. ausmachen.

Man ersieht leicht, dass Mulder's Methode eine viel grössere Schärfe zulässt, als Gay-Lussac's, aber auch, dass dieselbe viel mehr Mühe und Zeit erfordert. Zur Ausarbeitung der Methode ist dieser Tropfapparat gewiss ganz vortrefflich, ob aber die Praktiker sich in einem vielbeschäftigten Controlbureau damit einverstanden erklären, ist eine andere Frage. Gesetzt, man habe in der ersten Annäherungsprobe den Gehalt um 5 Tausendstel falsch genommen, was gewiss möglich ist, da man sogar den Strich auf dem Probirsteine zur Hülfe nimmt, so wären 100 Tropfen zuzuzählen und 100 Striche zu machen, und es bliebe auch nichts übrig, als alle diese Tropfen zu zählen, selbst wenn man an der sehr starken Fällung bemerkte, dass man noch weit vom Ziele wäre. Es ist auch einleuchtend, dass man fast ebenso viel Tropfapparate als Arbeiter haben müsste, weil die grosse Anzahl der Tropfen so viel Zeit in Anspruch nehmen würde, dass ein Tropfapparat von einem Arbeiter immer besetzt wäre.

Ich würde statt des Tropfapparates für jede einzelne Probe eine in 10tel CC. getheilte kleine Quetschhahnbürette von 15 bis 20 CC. Inhalt in Vorschlag bringen; sämmtliche 10 oder 20 Büretten sind an dem Arbeitstische ziemlich dicht neben einander auf Stativen angebracht, und jede Probe bleibt mit der Papphülse bedeckt bei ihrer Nummer stehen. Alle Büretten sind unten mittelst einer durch einen Quetschhahn geschlossenen seitlichen Röhre mit dem Vorrathsgefässe der Zehntelkochsalzlösung in Verbindung, so dass sie einzeln durch Oeffnen des Hahns von unten voll werden und durch den Ausflusshahn entleert werden. Die Einrichtung von Mulder, auf das Kautschukrohr zwei Klemmen zu setzen, von denen die eine das Fliessen in Tropfen bedingt, die andere

aber im Zustande der Ruhe immer geschlossen ist, kann beibehalten werden, da sie sehr zweckmässig ist. Ausserdem soll das unterste Ausflussröhrchen, wie bei Mulder, stabil festgehalten werden. Eine einzige Zehntelsilberbürette ist für den ganzen Tisch ausreichend, da sie regelmässig nicht gebraucht wird, sondern nur um überstürzte Proben wieder in die Ordnung zu bringen.

Wenn keine Silberlösung gebraucht wird, so hat man gar nichts abzuziehen, sondern liest nach Vollendung des Versuches an der Bürette ab. Da man leicht halbe Zehntel CC. ablesen kann, so ist die Genauigkeit ebenso gross wie bei Mulder, dagegen die Sicherheit des richtigen Maasses weit grösser, weil jede Veränderung in der Beschaffenheit der Ausflussspitze auf die Grösse der Tropfen einen Einfluss hat, nach der eben beschriebenen Art aber immer das Maass der verbrauchten Kochsalzlösung so richtig wie die Bürette selbst ist, und nicht aus dem Kleinen ins Grosse berechnet wird, wie es geschieht, wenn man 3 CC. in Tropfen abzählt und dann 8 bis 10 CC. gebraucht. Ist der Niederschlag ungewöhnlich stark, so kann man nach Erfahrung ganze Cubikcentimeter hinzulassen und erst tropfenweise vorgehen, wenn man aus der Gestalt des Niederschlages den dazu passenden Zeitpunkt erkennt. Zwischen jeder Probe lässt man die Bürette wieder bis 0 anlaufen. Eine Verwechselung oder ein Irrthum im Zählen ist unmöglich, da die Bürette sichtbar die Nummer der Probirflasche trägt. Die Flüssigkeit in der Ausflussspitze verdunstet leicht an dem nassen Ringe zwischen der Glas- und Kautschukröhre. Es ist deshalb nothwendig, die Kautschukröhre fest aufzubinden oder mit Schellack die Glasspitze einzukitten. Die ganze Silberprobe nach geschehener Lösung besteht demnach darin, mit der gewogenen Menge Kochsalz 1 Grm. Silber zu fällen und nach dem Klären mit der Zehntelkochsalzlösung aus der kleinen Bürette die Probe zu vollenden.

Die zum Probiren erforderlichen Substanzen.

1. Reines Silber.

Dasselbe muss aus einem reinen Chlorsilber dargestellt werden. Die rohe Silberlösung muss in jedem Falle filtrirt werden, dass keine mechanische Beimengungen (Gold etc.) darin sein können. Man löse also Werksilber oder Münzen in reiner Salpetersäure auf, verdünne mit destillirtem Wasser und filtrire mit Auswaschen in eine grosse Flasche. Diese Lösung wird am sichersten mit reiner Salzsäure in einem kleinen Ueberschuss gefällt und längere Zeit warm gestellt, damit das Chlorsilber zusammengehe. Man giesse die gewöhnlich blaue Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, versetze mit etwas Salzsäure und Wasser, und lasse wieder absetzen. Die Salzsäure löst alle anderen Metalle, auch Blei, auf und entfernt sie von dem Chlorsilber. Die Auswaschung wird fortgesetzt, bis

die klare abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Spur einer Bräunung mehr zeigt. Es ist alsdann alles Kupfer entfernt, und, da es in der grössten Menge vorhanden war, auch alle anderen Metalle.

Das Chlorsilber muss nun in metallisches Silber verwandelt werden. Dies kann durch nasse Reduction oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron geschehen. Die Reduction geschieht am leichtesten durch Zink. Um sich gegen jede Verunreinigung von den aus dem Zink sich ablösenden Metallen zu schützen, umwickelt man den Zinkkolben mit dichtem Zeuge oder mit nasser Thierblase, aus welcher oben der an das Zink befestigte Silberdraht hervorragt. Man bringe das Chlorsilber in eine Porzellanschale und lasse es klar und dicht am Boden absetzen, füge Schwefelsäure zu dem überstehenden Wasser, lege den umwickelten Zinkkolben in die Mitte auf das Chlorsilber und beuge den Silberdraht so, dass er mit seiner Spitze in das Chlorsilber eintaucht. Die Reduction geht ganz ruhig vor sich, an einem warmen Orte etwas schneller, und man kann leicht erkennen, wenn sie vollendet ist. Man hebt den Zinkkolben heraus, spritzt äusserlich das anhängende Silber ab, und entfernt ihn. Alle fremden aus dem Zink pulverförmig abgeschiedenen Metalle, wie Blei oder Zinn, stecken in der Hülle aus Zeug oder Blase, und nicht die kleinste Spur kann in das Silber gelangen. Das Silber wird erst mit Schwefelsäure behandelt, um das etwa darauf galvanisch niedergeschlagene Zink zu lösen, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Baryt keine Reaction mehr giebt. Die vorläufige Reduction hat vor dem Einschmelzen mit kohlensaurem Natron den Vorzug, dass man nachher grosse Mengen Silber in einem kleinen Tiegel einschmelzen kann. Alles durch Reduction aus Chlorsilber dargestellte Silber enthält immer noch merkbare Spuren von Chlorsilber, die sich mit Ammoniak gar nicht ausziehen lassen. Dies ist aber auch ganz überflüssig, da man bei der Einschmelzung darauf Rücksicht nehmen kann. Das noch feuchte Silber versetze man mit einer kleinen Menge kohlensauren Natrons und etwas Salpeter und Borax und trockne es aus. Zu dem Einschmelzen empfiehlt Mulder einen Porzellantiegel, was gewiss empfehlungswerth ist. Man kann ihn aber nicht dem freien Feuer aussetzen, sondern muss ihn, in einem hessischen Tiegel stehend und mit Sand umgeben, den man oben mit Borax bestreut, damit er sich vereinige und beim Ausgiessen nicht herausfalle, erhitzen. Einen hessischen Tiegel reibe man innen mit weissem Thon dicht aus und setze ihn ins offne Feuer einer kleinen Esse. Wenn er glühend ist, fülle man das getrocknete Silberpulver ein, welches sehr bald zusammensinkt, bedecke den Tiegel mit einem Deckel oder einem Stücke Dachziegel und vermehre das Feuer bis zum ruhigen Schmelzen, ohne dass das Silber gerade kocht, wodurch Verlust entsteht. Das geschmolzene Silber giesse man auf eine gut getrocknete offene Form aus Pfeifenerde, in die man nass einen Glasstab eingedrückt hat, um eine gerade Rinne zu machen. Das erstarrte Silber reinige man mit heissem Wasser von allen etwaigen Resten des

Flusses und lasse es bei einem Goldarbeiter zu $^1/_2$ Millimeter dicken Blechen auswalzen. Es dient einzig zur Stellung der Kochsalzflüssigkeit und zu den Controlproben.

Das aus den Silberproben herrührende Chlorsilber kann man nicht zu feinem Silber in einer Operation verarbeiten, sondern das daraus dargestellte Silber muss nach dem Ausgiessen noch einmal in Salpetersäure gelöst und wie oben behandelt werden. Alle Reductionsmethoden mit Kohle sind zu verwerfen, weil das Silber leicht Kohlensilber bildet. Ebenso ist Gegenwart von Eisen und Eisenoxyd auszuschliessen, weil das Silber leicht eisenhaltig wird.

Das Ausgiessen des Silbers in kaltes Wasser liefert ein gekörntes, ganz brauchbares Silber, wobei man das Auswalzen vermeidet.

2. Salpetersäure.

Die einfachste und sicherste Art, Salpetersäure zu reinigen, ist ihre Rectification mit doppelt chromsaurem Kali. Die in der Salpetersäure enthaltene Salzsäure wird sehr frühzeitig in Chlor verwandelt und die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt. Sobald die abtröpfelnde Säure keine Spur Chlor mehr mit Silber anzeigt, legt man ein reines Gefäss vor und destillirt fast zur Trockne. Alle Reinigungen mit Silber sind schlecht und überflüssig. Kommt die kleinste Spur Chlorsilber in die Retorte, so hat man die Chlorentwickelung auf die ganze Dauer der Destillation ausgedehnt, während sie ohne Silber im Anfange bald abläuft. Chlorsilber verwandelt sich mit kochender Salpetersäure in Chlorgas und salpetersaures Silberoxyd. Man rectificirt überhaupt nur starke Salpetersäure von 1,4 bis 1,44 specif. Gewicht, und diese giebt ihr Chlor sehr leicht im Anfang ab, welches meistens in die Luft entweicht. Die vorab weggenommene chlorhaltige Salpetersäure enthielt so wenig davon, dass sie mit Silber kaum eine Fällung, sondern nur eine Trübung gab. Dieser unreine Vorlauf mit doppelt chromsaurem Kali destillirt gab über $^3/_4$ reine Säure. Wenn Mulder die Reinigung durch Destillation eine höchst dürftige Operation nennt, so meint er dies wohl von einer verdünnten und höchst unreinen Salpetersäure, und ohne den Zusatz von chromsaurem Kali. In der chemischen Fabrikation ist diese höchst dürftige Operation die einzige ausführbare, womit man ganze Ballons der reinsten Säure gewinnt.

3. Kochsalz.

Das käufliche Kochsalz lässt sich leicht reinigen, aber dennoch kann man das gereinigte Salz nicht bequem zum Fällen mit Abwägung gebrauchen, weil es sich nicht körnen lässt und immer viel feines Pulver enthält. Bei den im Ganzen sehr kleinen Mengen Kochsalz, die bei der Silberprobe verbraucht werden, da man mit einem Kilogramm Kochsalz 1850 Silberproben ausführen kann, kann man sich leicht die nöthige

Menge in reinem durchsichtigen Sal gemmae verschaffen. Man hat es zu prüfen auf Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Metalle. Trägt es äusserlich das richtige Kleid, so enthält es keinen dieser Stoffe.

Aus gewöhnlichem käuflichen Kochsalze kann man durch einfache Operationen sich ein reines Salz verschaffen. Es handelt sich darum, Spuren von Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd zu beseitigen. Zu diesem Zwecke setzt man erst Barytwasser hinzu, welches Schwefelsäure und Bittererde fällt, dann ohne Filtration kohlensaures Natron bis zu einem kleinen Ueberschuss. Hierdurch werden Baryt und Kalk gefällt. Man lässt warm absetzen, filtrirt und bildet Krystalle durch Eindampfen, aber nicht bis zur Trockne. Das erhaltene Salz kann man noch einmal umkrystallisiren. Diese Krystalle trocknet man in einer Schale, zerreibt sie, erhitzt bis zu 300° C. und füllt in ein heisses Glas ein, welches mit einer Chlorcalciumröhre geschlossen ist. Es dient zur Bereitung der normalen Kochsalzlösung, falls man kein reines Sal gemmae haben kann. Verzichtet man darauf, dass die bereitete Normallösung sogleich richtig sei, indem man sie auf 1 Grm. Silber stellt, so kann man sich auch der gesättigten Kochsalzlösung bedienen. Es ist dies vielleicht die einzige Salzlösung, auf welche die Temperatur so gut wie keinen Einfluss hat.

Nach Versuchen von Fuchs lösen 100 Thle. Wasser 36, nach Fehling 35,91 Thle. reines Kochsalz auf. Das specif. Gewicht der gesättigten Salzlösung beträgt nach Karsten 1,2046, nach Anthon 1,205; ich fand 1,204. 10 CC. dieser gesättigten Lösung sollen nach den Beobachtern 3,183 Grm. Kochsalz enthalten. Liebig fand als Mittel von vier Versuchen in 10 CC. der Lösung 3,184 Grm. Kochsalz. Um demnach eine Lösung zu bereiten, welche im Liter 5,414 Grm. Kochsalz enthielte, müsste man $\frac{5,414 . 10}{3,184} = 17,004$ CC. oder gerade 17 CC. der gesättigten Kochsalzlösung abpipettiren und in einer Literflasche mit destillirtem Wasser bis an die Marke verdünnen. Mulder fand 17,13 CC. bei 15° C. für nothwendig, um eine solche normale Kochsalzlösung herzustellen. Man kann sich natürlich nicht mit der ersten Darstellung begnügen, weil eine kleine Unrichtigkeit der Pipette, oder eine grössere Adhäsion der gesättigten Kochsalzlösung an die Wände des Glases ein verschiedenes Auslaufen bewirkt. Höchst wahrscheinlich liegt hierin die Ursache, dass sowohl Mulder als ich grössere Zahlen nehmen mussten, als nach der Berechnung erforderlich waren. Die gesättigte Kochsalzlösung ist jedenfalls ein leichtes Mittel, eine nahezu richtige normale Kochsalzlösung darzustellen, die aus der gewöhnlichen 100 CC.-Pipette herausgelassen gegen 1 Grm. Silber gemessen wird, so dass man ihren eigentlichen Werth in Silber ausgedrückt erhält und diesen annimmt, ohne die Correction in Wirklichkeit auszuführen. Da jedesmal nach einer Probe die Berechnung stattfindet, so ist es gleichgültig, ob man die erste Hauptfällung mit 1000 oder mit 998 bis 1002 in Rechnung zu stellen hat.

Correction wegen der Temperatur.

Wegen der Ausdehnung jeder Flüssigkeit durch Erwärmen kann ihr Gehalt eigentlich nur bei derjenigen Temperatur richtig sein, wobei sie gestellt ist. Ist die Flüssigkeit wärmer, so ist sie ausgedehnter und enthält in demselben Raume von 100 CC. eine kleinere Menge Kochsalz, als zur Fällung von 1 Grm. Silber nothwendig ist; umgekehrt, wenn sie kälter als die Normaltemperatur ist, so enthält sie eine grössere Menge. Man müsste im ersten Falle noch eine kleine Menge Flüssigkeit mehr, im letzteren weniger als die 100 CC. ausfliessen lassen. Glücklicherweise ist die Ausdehnung und Zusammenziehung der Flüssigkeit, wenn man sich nicht zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, sehr klein, und verursacht einen unbedeutenden Fehler.

Meistens sind die Lösungen in den Münzen für 15° C. titrirt. Die folgende Tabelle zeigt den Betrag der Correction in Tausendteln für die darüber stehenden Temperaturen:

10° — 12°	13° — 14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22° C.
+ 0,2	+ 0,1	richtig	—0,1	—0,2	—0,3	—0,5	—0,6	—0,8	—1,0

Diese Tabelle ist so zu verstehen, dass man dem nach der Analyse gefundenen Gehalt der Tausendtheile die in der zweiten Zeile stehenden Werthe je nach ihren Zeichen zufügen oder abziehen soll, um das richtige Resultat zu erhalten.

Fremde Metalle im Silber.

Aus den über diesen Gegenstand angestellten Versuchen geht hervor, dass das Kupfer, welches am häufigsten mit Silber legirt vorkommt, gar keinen Einfluss auf das Resultat hat. Ferner sind ohne bemerkbaren Einfluss Mangan, Eisen, Zink, Cadmium, Nickel, Arsenik, Palladium. Zinn dagegen ist störend. Hat man in Salpetersäure gelöst, so entsteht Zinnsäure, welche sich nicht leicht absetzt und das Beobachten sehr erschwert. Man löst alsdann am besten in Schwefelsäure, wodurch das Zinn als Oxydulsalz in Lösung geht. Ist Platin mit Silber legirt, so löst es sich in Salpetersäure mit dem Silber auf, dagegen nicht in concentrirter Schwefelsäure.

Wismuth ist ebenfalls hinderlich, weil es mit Kochsalz ein sehr unlösliches Oxychlorid bildet, also das Silber stärker erscheinen lässt, als es ist. Zusatz von Weinsteinsäure hält das Wismuth in Lösung, und Kochsalz bewirkt keine Fällung mehr. Besonders störend auf die Richtigkeit der Resultate ist die Gegenwart von Quecksilber. Bei dem Auflösen der Probe in heisser Salpetersäure entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd. Dieses Salz bildet ein Doppelsalz mit Chlorsilber und löst eine bedeu-

tende Menge davon auf. Aus dieser Auflösung lässt sich das Chlorsilber gerade wie aus der Auflösung in salpetersaurem Natron durch Kochsalz niederschlagen, indem das salpetersaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid übergeht, welches keine lösende Macht mehr ausübt. Es giebt also auch hier einen sogenannten neutralen Punkt, nur sind die Ausläufer zu beiden Seiten der Fällung ungleich viel weiter ausgedehnt. In der Siedhitze ist die Lösungskraft des salpetersauren Quecksilberoxyds auf Chlorsilber so bedeutend, dass bei der Fällung von 1 Grm. Silber durch die entsprechende Menge Normalkochsalzlösung gar kein Niederschlag von Chlorsilber entsteht. In gleicher Weise übt das salpetersaure Silberoxyd nach Weltzien*) auf das Silberjodid eine lösende Kraft aus. Steht die Lösung auf dem neutralen Punkt, so bringt sowohl Silber- als Kochsalzlösung eine Fällung hervor. Schon Levol hat als Gegenmittel der Uebelstände die Anwendung essigsaurer Alkalien vorgeschrieben, ohne den eigentlichen Zusammenhang der Sache zu kennen. Durch essigsaures Natron verwandelt sich das salpetersaure Quecksilberoxyd in essigsaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Natron, von denen dann das erste keine merkbar lösende Kräfte auf das Chlorsilber ausübt. Bei einer Wiederholung der Analyse könnte man das Quecksilber vorher durch Glühen vertreiben.

Uebrigens kann dieses Metall weder in Werksilber noch Münzen vorkommen, wegen der wiederholten Schmelzungen, welche diese Legirungen erleiden, sondern in den von dem Amalgamationsprocess herrührenden Silberbarren.

Die ungleiche Erstarrung der Silberlegirungen.

Wenn eine Legirung von Silber und Kupfer aus dem geschmolzenen Zustande durch Abkühlen in den festen übergeht, so scheiden sich die Bestandtheile in einem gewissen Maasse. Die schwerschmelzbarste Legirung erstarrt zuerst, und dazwischen ist noch eine leichter schmelzbare wie eine Flüssigkeit in einem Schwamme enthalten. Die flüssige Verbindung kann noch den Ort wechseln und wird von den zunehmenden Theilchen der bereits erstarrten verdrängt. Da die Abkühlung von aussen stattfindet, so begiebt sich die leichter schmelzbare Masse in die Mitte des Zains. Mulder nennt diese Cohäsionserscheinung Liquation. Sie hat eine gleichlaufende Erscheinung in dem Pattinson'schen Silberraffinirprocess, wo das leichter schmelzbare silberreichere Blei aus dem bereits erstarrten reinen Blei wie aus einem nassen Schwamme herausläuft. Man war schon auf praktischem Wege auf diese Thatsache gekommen, indem die Analysen von verschiedenen Stellen einer Silberbarre weit mehr auseinander liefen, als es die Genauigkeit der Methode bei

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 127.

einer angenommenen innigen Mischung erlaubte. Nicht bloss reines Silber, sondern sogar 997 Tausendstel haltiges Silber zeigt diese Scheidung, wo die Probe von oben $^1/_4$ Tausendstel mehr zeigte, als die am Boden gewonnene. Von allen Silberkupferlegirungen zeigte allein die von 718,93 Tausendstel Reingehalt keine Scheidung; alle anderen stärkeren und schwächeren Legirungen zeigen die Scheidung in merkbarem Maasse, und zwar auch nicht gleichbleibend im selben Sinne, so dass die inneren zuletzt erstarrten Theile stärker und schwächer als die äusseren sein können. Levol untersuchte einen Silberbarren, aus dem 40 Frankenstücke geschnitten waren. Sie hätten 900 haben müssen, allein die einzelnen Stücke zeigten Gehalte von 900,44 bis 897,3, so dass die Grenzen der Gehalte 3,14 Tausendstel umfassen.

In den Zainen von höherem Reingehalt zeigen die Kanten einen geringeren, die Mitte einen höheren Reingehalt. Schneidet man am Rande eines holländischen $2^1/_2$ Guldenstückes 8 Stücke heraus und untersucht sie sämmtlich, so geben die gegenüberstehenden zwei höchsten Gehalte die Mittellinie der ursprünglichen Silberplatte an. An demselben $2^1/_2$ Guldenstücke fand Mulder Unterschiede von 1,5 bis 1,7 Tausendstel. Diese Thatsache giebt uns den Maassstab, wie weit die Genauigkeit der Analyse praktisch zu gehen habe. Wenn in demselben Geldstücke Unterschiede von bis zu 1,7 Tausendstel vorkommen, so hat es keinen vernünftigen Zweck mehr, mit Zeitverlust die Schärfe auf $^1/_{20}$ Tausendstel zu treiben. Die Analyse giebt nur den Gehalt des zur Probe genommenen Stückchens im Ganzen an, lässt aber keinen Schluss, weder auf den ganzen Tiegelausguss, selbst nicht einmal auf ein grösseres Geldstück zu. Der Chemiker verbessert die Methode unbekümmert darum, ob man davon Gebrauch machen werde oder nicht; ihm ist es nur um die Wahrheit zu thun. Der Praktiker stellt sich die Frage, wie weit er von diesen Verbesserungen Gebrauch machen und mehr Zeit und Mühe aufwenden solle. Die Erscheinungen der Liquation, die man nicht beseitigen kann, geben uns die Ueberzeugung, dass die von Gay-Lussac auf $^1/_2$ Tausendstel ausgearbeitete Analyse schon diese Grenzen erreichte und sogar überschritt.

Ammoniak, Kali, Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian, Kohlensäure, Stickstoff etc.,

sämmtlich durch Silber zu bestimmen.

§. 152. 1 CC. Zehntelsilberlösung = $^1/_{10000}$ Atom jedes der genannten Körper.

Die Leichtigkeit und Schärfe, mit welcher das Chlor unter Zuziehung des chromsauren Kalis bestimmt werden kann, erlaubt davon eine ausgedehnte Anwendung zu machen. Alle Verbindungen, welche in neutrale Chlorverbindungen verwandelt werden können, lassen sich auf diesem Wege mit grosser Schärfe analysiren. Indem man in einer neutralen Chlorverbindung das Chlor selbst bestimmt, hat man auch die damit verbundene Basis mit gleicher Schärfe bestimmt. Die Verwandlung der Oxyde und kohlensauren Salze in neutrale Chlorverbindungen geschieht durch Uebersättigen mit Salzsäure, Abdampfen bis zur Trockne und Erhitzen bis zu 110 bis 120° C.

1. Reines Ammoniak wird mit Salzsäure schwach sauer gemacht, in einer Porzellanschale ohne zu kochen eingedampft, und unter Umrühren mit einem Pistill bei etwa 120° C. vollkommen ausgetrocknet. Beim Lösen prüft man mit Lackmuspapier, ob die Salmiaklösung neutral sei. Man bestimmt sodann das Chlor mit Zehntelsilberlösung.

2. Kohlensaures Ammoniak.

a. Das Ammoniak, wie unter 1.

b. Die Kohlensäure; man fällt mit Chlorbaryum und Ammoniak, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und süsst den kohlensauren Baryt aus. Dann löst man ihn in warmer Salzsäure auf dem mit einem Uhrglase bedeckten Filtrum, süsst aus und dampft zur Trockenheit ab. Das Chlorbaryum würde bei Zusatz von chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag von chromsaurem Baryt geben. Um dies zu verhüten, fügt man einen kleinen Ueberschuss einer Lösung von chlorfreiem Glaubersalz oder schwefelsaurem Kali hinzu. Der entstehende schwefelsaure Baryt hindert nicht die Erkennung der Reaction, ja er macht sie noch deutlicher, weil man nicht in die Flüssigkeit hineinsehen kann und deshalb von der gelben Farbe des chromsauren Kalis weniger getäuscht wird.

3. Kohlensaures Kali, Natron. Wenn sie Chlor enthalten, bestimmt man dieses zuerst. Wenn durch die starke Alkalität die Reaction weni-

ger deutlich erscheint, so kann man das kohlensaure Alkali mit Salpetersäure zum Theil abstumpfen, oder man kann mit salpetersaurem Kalk oder salpetersaurem Baryt versetzen, wodurch die Flüssigkeit neutral wird und die Alkalität an den Niederschlag übergeht. Eine andere Probe übersättigt man mit Salzsäure und behandelt wie in 2.

4. Kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian. Man verwandelt in Chlorüre und bestimmt das Chlor in bekannter Weise. Chlorbaryum und Chlorstrontium zersetzt man mit schwefelsaurem Kali vor der Bestimmung. Chromsaurer Kalk ist löslich.

5. Organisch saure Alkalien und Erden. Sie werden durch Glühen kohlensauer, dann in Salzsäure gelöst, filtrirt, zur Trockne gebracht und bestimmt.

6. Kohlensäure. Ist die Kohlensäure in einer Flüssigkeit, so fällt man sie mit Ammoniak und Chlorbaryum durch Kochen, und dann wie in Nro. 2. Ist die Kohlensäure in Gasform vorhanden, so absorbirt man sie mit Barytwasser und behandelt den kohlensauren Baryt wie in Nro. 4.

7. Chlorsaure Salze. Wenn sie kein durch Silber fällbares Chlor enthalten, so kann man sie durch Glühen in Chlormetalle verwandeln, in denen man das Chlor in bekannter Weise bestimmt. Auch muss man sich überzeugen, dass keine unterchlorige Säure vorhanden ist, durch Jodkalium und Stärke, die davon gebläuet werden, zu erkennen. Die überchlorsauren Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Schwefelsäure keine gelbe Färbung hervorbringen.

8. Stickstoff der organischen Körper. Man leitet das durch Erhitzen mit Natronkalkhydrat erhaltene Gasgemenge in dem Varrentrapp-Will'schen Absorptionsapparat (Fig. 100) durch verdünnte Salzsäure, dampft zur Trockenheit ab, wie in Nro 1, und bestimmt das Chlor mit Zehntelsilberlösung. Diese Operation ist ungleich leichter und sicherer als die Wägung des Ammoniumplatinchlorids, und giebt ein viel schärferes Resultat als die acidimetrische Methode von Peligot.

Fig. 100.

Varrentrapp-Will'scher Absorptionsapparat.

9. Salpetersaure Salze, neutral und chlorfrei, mit starker Salzsäure zur Trockne eingedampft, geben Chlormetalle, deren Chlorgehalt bestimmt wird.

10. Alkaligehalt in Mineralien. Man schliesst das Pulver des Minerals mit irgend einem alkalifreien Stoffe auf, z. B. den von Smith angegebe-

nen Gemengen: auf 1 Thl. Mineralpulver, 1 Thl. Flussspath 4 bis 5 Thle. gefällter kohlensaurer Kalk; oder: 5 bis 6 Thle. kohlensaurer Kalk und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Thle. Salmiak; oder 3 bis 4 Thle. kohlensaurer Baryt und 2 Thle. Chlorbaryum.

Die Zusätze des Flussspaths, Salmiaks und Chlorbaryums dienen nur dazu, die Gemenge schmelzbarer zu machen. Die geschmolzenen Massen werden mit verdünnter Salzsäure erwärmt und zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und ein etwaiger Gehalt an Bittererde durch Barytwasser gefällt, filtrirt, um den Bittererde-Niederschlag zu entfernen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne abgedampft und durch Glühen in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel der Salmiak verflüchtigt. Man bestimmt nun das Gewicht des ganzen Restes von Chlormetall mit dem Tiegel oder nach vorher genommener Tara des Tiegels. Man löst in Wasser auf, setzt etwas chromsaures Kali zu und bestimmt das Chlor durch Silberlösung. Man hat nun zwei Thatsachen, nämlich 1. das ganze Gewicht der Chlorverbindung, welche Chlorkalium oder Chlornatrium sein kann, oder ein Gemenge von beiden, und 2. den Chlorgehalt derselben. Aus beiden lässt sich auf indirectem Wege der Gehalt an Kali und Natron berechnen.

Beide Angaben werden direct in Grammen erhalten. Es sei das Gewicht der beiden Chlormetalle $= S$ (Summe); das Gewicht des Chlors $= C$ (Chlor) und die unbekannten Grössen

$$\text{Chlorkalium} = x$$
$$\text{Chlornatrium} = y$$

So ist I. $$x + y = S.$$

Das Chlorkalium enthält nach seiner Formel

$$\frac{35{,}46}{74{,}57} \text{ seines Gewichtes Chlor,}$$

und dieser Bruch giebt ausgerechnet 0,47552; das Chlornatrium enthält nach seiner Formel $\frac{35{,}46}{58{,}46}$ oder 0,60657 seines Gewichtes Chlor.

x Chlorkalium enthalten also $x \,.\, 0{,}47552$ Chlor, und
y Chlornatrium enthalten $y \,.\, 0{,}60657$ Chlor.

Beide Chlorgehalte sind aber gefunden und $= C$, es ist also

II. $$x \,.\, 0{,}47552 + y \,.\, 0{,}60657 = C.$$

Setzen wir y aus der Gleichung I mit $S - x$ in die Gleichung II, so ist

$$x \,.\, 0{,}47552 + (S - x)\, 0{,}60657 = C, \text{ woraus}$$
$$x \,.\, 0{,}47552 + S \,.\, 0{,}60657 - x \,.\, 0{,}60657 = C; \text{ ferner}$$
$$S \,.\, 0{,}60657 - C = x\,(0{,}60657 - 0{,}47552)$$
$$x = \frac{0{,}60657\ S - C}{0{,}131}$$

oder noch einfacher $x = 4{,}63\ S - 7{,}63\ C =$ Chlorkalium.

Das Chlornatrium erhält man durch Abziehen des Chlorkaliums von der Summe S.

Da in den Mineralien kein Chlorkalium, sondern Kali und Natron enthalten ist, so muss dies noch berechnet werden; und zwar ist

Chlorkalium $\times$ 0,6317 = Kali,
Chlornatrium $\times$ 0,5303 = Natron*).

Um die vorstehend beschriebenen Methoden durch den Versuch zu prüfen, wurden, statt vieler, die folgenden Analysen vorgenommen.

Von chemisch reinem, frisch getrocknetem kohlensauren Natron wurden 0,5 Gramm möglichst genau abgewogen und in ein Porzellanpfännchen gebracht; dasselbe mit destillirtem Wasser übergossen und reine Salzsäure zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Während des Zugiessens der Salzsäure war das Pfännchen mit einem grossen Uhrglase bedeckt. Dieses wurde abgespritzt und das offene Pfännchen in einen heissen Raum gebracht, der vorzugsweise von oben erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem weissen Salze ausgetrocknet. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und zeigte sich dabei ganz neutral. Die Flüssigkeit wurde in ein 300 CC. Glas gespült, und zu 300 CC. verdünnt. Hiervon wurden 100 CC. mit der Pipette herausgenommen, mit chromsaurem Kali versetzt und dann mit Zehntelsilberlösung abgemessen. Es wurden gebraucht zur Erscheinung der röthlichen Farbe des chromsauren Silberoxyds:

1. 31,5 CC.
2. 31,5 „

für die 300 CC. also 94,5 CC. Zehntelsilberlösung. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,0053, so erhalten wir 0,50085 Grm. kohlensaures Natron statt 0,500 Grm.

Es enthält aber dieselbe Analyse gleichzeitig eine Bestimmung von

1. Kohlensäure,
2. Natron,
3. Chlor,
4. Chlornatrium,
5. kohlensaurem Natron,

und zwar Nr. 1 und 2, insofern das kohlensaure Natron als Bestandtheile Kohlensäure und Natron enthält, Nr. 3, insofern Chlor entsprechend dem Natrongehalt gebunden wurde, und Nr. 4, insofern aus kohlensaurem

*) Durch Differenziren der Formel $x = 4{,}63\ S - 7{,}63\ C$ erhält man

$$1.\ \frac{dx}{dS} = 4{,}63 \quad \text{und} \quad 2.\ \frac{dx}{dC} = -7{,}63,$$

d. h. ein Fehler in der Bestimmung der Summe S wird im Chlorkalium 4,63mal gemacht, und ein Fehler in der Bestimmung des Chlors wird 7,63mal in der entgegengesetzten Richtung gemacht. Ein Uebergewicht in S vermehrt das Chlorkalium, und ein Uebergewicht in C vermindert es. Man ersieht hieraus, dass man die indirecte Analyse nur mit Vorsicht anwenden solle.

Natron ein Aequivalent Kochsalz entstand. Berechnen wir nun diese vier Körper ihrem Atomgewichte nach auf 0,5 Grm. reines kohlensaures Natron, so haben wir:

	nach der Formel berechnet	durch die Analyse gefunden
Kohlensäure . .	0,20755 Grm.	0,20790 Grm.
Natron	0,29245 „	0,29295 „
Chlor	0,3345 „	0,3350 „
Chlornatrium . .	0,5515 „	0,3524 „

Auch könnte man die Kohlensäure als durch Verbrennung von Kohlenstoff entstanden ansehen, und es wäre alsdann

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff . . .	0,0566 Grm.	0,0567 Grm.

und es würde sich der Gedanke anbieten, in der Verbrennungsanalyse der organischen Stoffe die Kohlensäure zu binden, und nach Verwandlung der kohlensauren Verbindung in die entsprechende Chlorverbindung das Chlor zu bestimmen.

1 Grm. trockener kohlensaurer Baryt wurde in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, dann gelöst, mit reinem kohlensauren Natron gefällt, etwas chromsaures Kali zugesetzt und in eine 300 CC. Flasche filtrirt und gut ausgewaschen. Es wurden 100 CC. herausgesogen und mit Silberlösung gemessen. Es wurden gebraucht 34 CC., also im Ganzen 102 CC.; diese mit 0,009859 multiplicirt geben **1,005618** Grm. kohlensauren Baryt. Als Kohlensäurebestimmung betrachtet, haben wir in 1 Grm. kohlensaurem Baryt:

	berechnet	gefunden
Kohlensäure . .	0,2231 Grm.	0,2244 Grm.

Hierdurch wäre die Anwendbarkeit der Methode und die Genauigkeit ihrer Resultate zur Genüge bewiesen. Der einzelnen Fälle, wo sie die ausgezeichnetsten Dienste leistet, sind sehr viele und die Anwendung eine sehr ausgedehnte geworden.

---

§. 153. Quecksilberoxydul.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Substanz für 1 CC. Kochsalzlösung = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Kochsalzlösung ist gleich
133. Quecksilberoxydul	Hg_2O	208	2,08 Grm.	0,0208 Grm.

Lösliche Quecksilberoxydulsalze werden durch eine Lösung von Chlornatrium zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür als ein weisser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. Da aber der Niederschlag sich nicht ballt, wie das Chlorsilber, so kann man das Ende der Operation nicht dadurch beurtheilen, dass sich kein Niederschlag mehr bildet. Man muss deshalb mit einem Ueberschuss von titrirter Kochsalzlösung fällen, filtriren und den Ueberschuss des Kochsalzes durch eine titrirte Silberlösung unter vorherigem Zusatz von neutralem chromsauren Kali bestimmen. Es ist demnach die ganze Operation eine Restanalyse mit Chlorbestimmung.

Das Quecksilberoxydulsalz, meistens salpetersaures, wird in Lösung gebracht, zu welchem Zwecke man bei neutralen Salzen etwas reine Salpetersäure hinzufügen muss. Man bringt die klare Lösung unter die Kochsalzbürette und lässt bis zu einem Ueberschuss Kochsalz hinzu. Um dies zu erkennen, lässt man kurze Zeit absetzen und dann einige Tropfen Kochsalzlösung am Glase selbst herablaufen. Man kann leicht sehen, dass der Punkt der Fällung überschritten ist, aber nicht den Moment erkennen, wo er überschritten worden ist. Man filtrirt vom Quecksilberchlorür ab, und wäscht vollständig aus, wobei man jedesmal vollkommen ablaufen lässt, um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu vermehren. Das Filtrat ist nun von der zugesetzten Salpetersäure sauer. Man fügt neutrales chromsaures Kali hinzu, wodurch sogleich die rothe Farbe des sauren Salzes erzeugt wird. Man giebt tropfenweise eine Lösung von chlorfreiem kohlensauren Natron hinzu, bis die Farbe ins Canariengelbe übergeht. Die Flüssigkeit wird unter die Silberbürette gebracht und einige Tropfen daraus hinzugelassen. Entsteht ein blutrother Fleck, so ist die Mischung neutral oder schwach alkalisch. Die Färbung durch die ersten Tropfen der Silberlösung muss aber auch wieder verschwinden, weil man sonst nicht sicher ist, einen Ueberschuss von Kochsalz angewendet zu haben. Bildet sich kein rother Fleck, so ist die Flüssigkeit noch sauer, und man hat noch etwas kohlensaures Natron hinzuzufügen. Es wird jetzt Silberlösung hinzugelassen, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds nicht mehr verschwindet. Man zieht die verbrauchten CC. Silberlösung von den zur Fällung angewendeten CC. Kochsalzlösung ab, und berechnet den Rest auf Quecksilberoxydul.

Zur Prüfung der Methode wurde von einem spiessig krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxydul 5,5 Grm. abgewogen, in destillirtem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und mit Zehntelkochsalzlösung gefällt. Als davon 20 CC. zugegeben waren, erschien in der überstehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit chromsaurem Kali versetzt und mit chlorfreiem kohlensauren Natron schwach übersättigt, dann mit Zehntelsilberlösung die Reactionserscheinung hervorgebracht. Es wurde genau 1 CC. davon verbraucht. Es sind also 19 CC. Kochsalzlösung gefällt worden. 19 mal 0,0208 giebt 0,3952 Grm. Quecksilberoxydul = 79,04 Proc.

Zur Controlirung des Quecksilbergehaltes wurde 1 Grm. desselben

Salzes in einem vorher tarirten Porzellantiegel mit der Weingeistflamme erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Der Tiegel wurde mit einem kleinen Uhrglase bedeckt gehalten. Man erkennt den Punkt der vollständigen Zersetzung sehr scharf, wenn auf dem anfänglich gelb gewordenen Salze in der Mitte die letzte Spur gelb verschwindet, und der schwarzen Farbe des erhitzten Quecksilberoxyds Platz macht. Es ist dies die einfachste Bestimmungsmethode und zugleich auch jene, deren sich Marignac bei Untersuchung dieser Salze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 72, S. 61) bedient hat. Es legt sich ein ganz schwacher Anflug von Quecksilbersalz an das Uhrglas, welcher nach vorherigem Erhitzen, Tariren und Abwischen zu 0,002 Grm. Quecksilberoxyd bestimmt wurde. Das übrig gebliebene Quecksilberoxyd wog 0,822 Grm. = 82,2 Procent.

Berechnet man die 79,04 Proc. Quecksilberoxydul nach dem Verhältniss 208 : 216 auf Oxyd, so erhält man 82,08 Proc. Quecksilberoxyd, also mit obiger Analyse sehr genau stimmend.

Von einem anderen salpetersauren Quecksilberoxydul, welches in festen Krystallen angeschossen war, wurde 1 Grm. nach der Methode auf Quecksilberoxydul bestimmt, und ebensoviel durch Erhitzen auf Oxyd behandelt. Letzteres hinterliess in zwei Proben:

1. 0,737,
2. 0,738 Grm. Quecksilberoxyd.

Das gelöste Gramm erhielt 36,8 CC. Kochsalzlösung, und dagegen 2,6 CC. Silberlösung. Es sind also 34,2 CC. Kochsalzlösung das Maass des Quecksilberoxyduls. Diese berechnen sich auf 0,7117 Grm. = 71,17 Proc. Quecksilberoxydul. Und diese zu Oxyd berechnet geben 73,9 Grm. Quecksilberoxyd, welches ebenfalls genau mit dem Erhitzungsversuch übereinstimmt.

Quecksilberoxyd.

§. 154. a. Mit Kochsalzlösung.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds durch eine titrirte Kochsalzlösung ist von Liebig angegeben worden.

Wenn man möglichst neutrale Lösungen von Quecksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird. Sublimatlösung hingegen lässt sich mit den phosphorsauren Alkalien mischen, ohne dass eine solche Trübung entsteht.

Fügt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium in Sublimat und phosphorsaures Natron um, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell. Es gründet sich hierauf das Verfahren von Liebig, das Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Atom Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Atom Chlornatrium, und wenn man die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiss man damit den Gehalt der Lösung an Quecksilberoxyd. Die zu untersuchende Lösung darf natürlich kein Chlor, Brom oder Jod enthalten; es würde sonst eine dem Gehalte an diesen Salzbildern entsprechende Menge Quecksilber nicht bestimmt werden; ferner darf sie weder freie Säure, welche die Entstehung des Niederschlags verhindern würde, noch fremde Metalle enthalten, deren phosphorsaure Verbindungen sich mit Chlornatrium nicht umsetzen, da diese die Erscheinung des Klarwerdens nicht zulassen würden.

Das phosphorsaure Natron ist nur der Indicator, und es liessen sich auch hier die ganz gleich wirkenden Stoffe, Harnstoff und Kaliumeisencyanid, anwenden. Von diesen ist die Harnstoffverbindung gegen freie Säure noch empfindlicher als das phosphorsaure Natron, und mit dem Kaliumeisencyanid klärt sich die Flüssigkeit häufig gar nicht mehr auf, wegen der unvermeidlichen Spuren fremder Metalle. Gegen freie Säure ist jedoch der Quecksilbereisencyanür-Niederschlag ganz unempfindlich. Wendet man Kochsalzlösung gegen eine gleiche Menge salpetersaure Quecksilberoxydlösung an, so erhält man ganz verschiedene Zahlen, je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als Indicator anwendet.

10 CC. einer möglichst neutralen Quecksilberoxydlösung gebrauchten zur Aufhellung

mit phosphorsaurem Natron .	10,5 CC.	Zehntelkochsalzlösung,
mit Harnstoff	6 bis 6,3 CC.	„
mit Kaliumeisencyanid . . .	9,6 CC.	„

Bei mehrfach wiederholten Versuchen gaben phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid am meisten übereinstimmende Resultate, während der Harnstoff weit hinter ihnen zurückblieb. Je saurer die Flüssigkeit ist, desto eher verschwindet der Niederschlag mit Harnstoff, und es gehört nicht viel dazu, dass er von vornherein gar nicht entsteht. Es tritt demnach der Harnstoff bei dieser Analyse ganz aus der Concurrenz. Phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid geben bei sehr neutralen Lösungen fast gleiche Zahlen. Da aber das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Säuren löslich, da es ferner durch Veränderung seines Aggregatzustandes, indem es krystallinisch wird, fast unlöslich in Kochsalz wird, so muss es gegen Kaliumeisencyanid zurücktreten.

Der Versuch kann nun auch mit diesem Stoffe nicht in der Art an-

gestellt werden, dass man den Niederschlag aus der zu untersuchenden Quecksilberoxydlösung und dem Kaliumeisencyanid durch Kochsalzlösung zum Verschwinden bringen will, sondern man muss, wie bei der Chlorbestimmung, die Quecksilberoxydlösung aus der Bürette in die Kochsalzlösung laufen lassen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Es ist nämlich ungleich schwieriger, zu beobachten, ob ein vorhandener Niederschlag schwächer wird, als ob in einer klaren Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht. Da die Quecksilberlösung sehr leicht kleine Spuren fremder Metalle enthält, welche einen in Kochsalzlösung unlöslichen Niederschlag mit Kaliumeisencyanid geben, so kann man im ersten Falle, wenn durch ferneren Zusatz von Kochsalz der Niederschlag nicht merklich abgenommen hat, nicht wissen, ob man schon an der Grenze ist, wo der Quecksilberniederschlag gelöst ist, und nur der der fremden Metalle noch schwebt, da in diesem Falle jeder fernere Zusatz von Kochsalzlösung unwirksam ist; während man bei Zusatz von Quecksilberoxydlösung zur Kochsalzlösung eine sichtbare Vermehrung des Niederschlages bemerkt, wenn diese Grenze überschritten ist. Es hat deshalb auch schon Liebig bemerkt, dass eine leichte Trübung nicht zu achten und nur dann das Ende der Operation angezeigt sei, wenn jeder fernere Zusatz von Quecksilberoxydlösung eine Vermehrung des Niederschlages bewirkt.

Dass freie Säure auf den Versuch keinen Einfluss hat, ist offenbar ein grosser Vorzug.

Man hat demnach bei der Messung des Quecksilberoxyds in der folgenden Art zu verfahren. Man lasse 10 oder 20 CC. Zehntelkochsalzlösung in ein sehr klar gereinigtes Glas mit flachem und weitem Boden, setze dieses auf schwarzes Papier, füge einige kleine Krystalle Kaliumeisencyanid hinzu, welche sich sogleich lösen, und lasse nun die Quecksilberchloridlösung hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, sondern sich durch jeden Tropfen der Quecksilberlösung sichtbar vermehrt.

Die zu prüfende Lösung kann sauer sein, ohne dass das Resultat sich ändert. Um Genauigkeit zu erreichen, darf sie nicht concentrirt sein. Man verdünne sie deshalb in einem bestimmten Verhältniss, am besten aufs zehnfache Volumen, indem man mit einer Pipette 10 CC. der ursprünglichen Lösung abfasst, dieselbe in ein 100 CC. Glas hineinlässt und nun bis zur Marke verdünnt.

Die zur Erzeugung eines sichtbaren Niederschlages nöthige Menge Quecksilberlösung enthält immer dieselbe Menge Quecksilberoxyd, nämlich ebensoviele Zehntausendtel Atome, als man CC. Kochsalzlösung angewendet hat. Da man die Flüssigkeit zehnfach verdünnt hat, so hat man die gefundene Menge Quecksilberoxyd zehnfach zu nehmen, um diejenige Menge zu erhalten, welche in den ausgezogenen 10 CC. enthalten war.

Die bei verschiedenen Mengen Kochsalzlösung erhaltenen Zahlen sind gut proportional. Es wurden folgende Versuchsreihen gefunden:

Kochsalzlösung.		Quecksilberoxyd-lösung.	Differenz.
10 CC.	=	10,2 CC.	10,2 CC.
20 „	=	19,8 „	9,6 „
30 „	=	29,3 „	9,5 „
40 „	=	39,1 „	9,8 „
50 „	=	48,8 „	9,7 „
60 „	=	58,5 „	9,7 „

Es kam nun auch darauf an, nachzuweisen, dass die aus der bekannten Zersetzungsart nach gleichen Atomen berechneten Mengen Quecksilberoxyd die richtigen wären. Wenn dies der Fall ist, so müsste eine Zehntelquecksilberlösung sich mit der Zehntelkochsalzlösung geradeauf zersetzen. Es wurde demnach ein reines Quecksilberoxyd durch Erhitzen von dreimal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul hergestellt. Die kleinen Spuren fremder Metalle mussten durch die dreimalige Erzeugung einer Mutterlauge entfernt sein. Das Atomgewicht des Quecksilberoxyds ist 108; es mussten also 10,8 Grm. Quecksilberoxyd zum Liter gelöst werden. Dies wurde genau ausgeführt. Mit dieser Flüssigkeit wurden folgende Versuchsreihen erhalten:

Zehntelkochsalz-lösung.		Zehntelquecksilber-oxydlösung.
10 CC.	=	10,6 CC.
20 „	=	20,8 „
30 „	=	31 „
40 „	=	41,2 „
60 „	=	61 „

Die grösseren Zahlen zur Rechten rühren offenbar von dem erzeugten Niederschlage her, da bei gleichen Atomen noch kein Niederschlag entstehen kann. Die Ueberschüsse nehmen bei zunehmendem Volumen etwas, jedoch unbedeutend zu. Sämmtliche Ueberschüsse auf die fünf Versuche betragen 4,6 CC., für den einzelnen also im Durchschnitte 0,9 CC. Man hätte demnach also Correction für den Niederschlag der verwendeten Quecksilberoxydmenge 0,9 CC. abzuziehen und den Rest zu berechnen. Bringen wir diese Correction an obiger Versuchsreihe an, so erhalten wir folgende Resultate:

	Gehalt an HgO.	Gefunden.
10 CC.	0,10805	0,1048
20 „	0,21610	0,2150
30 „	0,32415	0,3252
40 „	0,43220	0,4354
60 „	0,64830	0,6493

Dass im vorliegenden Falle die zu untersuchende Flüssigkeit in die Bürette kommt, ist eine nicht zu vermeidende Unregelmässigkeit.

b. Durch Kaliumeisencyanid.

Da das Kaliumeisencyanid das Quecksilberoxyd zu einem in Säuren unlöslichen Niederschlage ausfällt und da ein Ueberschuss des Kaliumeisencyanids durch eine Reaction mit einem Eisenoxydulsalze nachgewiesen werden kann, so bot sich der Gedanke an, diesen Körper zur Bestimmung des Quecksilberoxyds durch vollständige Fällung zu verwenden. Das Kaliumeisencyanid ($Fe_2Cy_3 + 3\,KaCy = 329{,}33$) setzt sich mit Metallsalzen in der Art um, dass 3 At. Metall an die Stelle von 3 At. Kalium treten, und letztere sich mit dem Sauerstoff des Metalls und mit seinen Säuren zu einem löslichen Kalisalze verbinden. Eine normale Zehntellösung muss demnach den dritten Theil eines Zehntel-Atoms $\left(\frac{329{,}33}{3\,.\,10} = 10{,}977\right)$ oder 10,977 Grm. im Liter enthalten. Diese Lösung wurde hergestellt. Da dieses Salz in wässeriger Lösung der Zersetzung unterworfen ist, so wurde $^1/_4$ Liter Weingeist der Lösung zugefügt und nun erst die Literflasche gefüllt. Diese Lösung hält sich sehr gut. Sie wird etwas dunkler von Farbe und bedeckt den Boden der Flasche mit einem sehr leichten bläulichen Niederschlage. Nach viermonatlicher Aufbewahrung zeigte sich die Wirkung dieser Lösung ganz gleich mit jener einer eben frisch bereiteten.

Die Quecksilberoxydsalze bilden mit dieser Lösung einen grüngelblichen Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt, und durch das beste Filtrirpapier durchläuft, besonders bei nicht sehr sauren Flüssigkeiten und beim Auswaschen. Die Probe über den Zustand der Flüssigkeit muss deshalb durch eine Tüpfeloperation gemacht werden. Man bringt einen dünnen Glasstab in die Flüssigkeit und damit einen Tropfen auf weisses Filtrirpapier. Es setzt sich in der Mitte ein gelber Fleck vom Niederschlage auf, und um denselben bildet sich ein farbloser Wasserkranz. Daneben setzt man mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen eines Eisenoxydulsalzes auf, wozu sich am besten das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak eignet. Ein Gehalt an Eisenoxyd schadet übrigens nicht. Wo die beiden Tropfen ineinander laufen, bildet sich eine zarte, blaue Linie (Fig. 101), wenn das Cyanid im Ueberschuss vorhanden war. Der gelbe Niederschlag wird durch Berührung mit Eisenoxydulsalz ebenfalls blau, worauf kein Gewicht zu legen ist.

Fig. 101.

Reaction durch Betupfung.

Man beobachtet die Stelle mit einer Loupe und gegen das Tageslicht gehalten. Sobald die blaue Linie erscheint, ist der Versuch beendet. Die Zahlen, welche man mit derselben Menge einer Quecksilberoxydlösung erhält, sind nicht constant, und schwanken um ganze Cubikcentimeter. Was aber noch schlimmer ist, besteht darin, dass die Zersetzung nicht genau im Atom-

verhältnisse stattfindet. Der Niederschlag reisst immer unbestimmte Mengen von dem Kaliumeisencyanid nieder, wie das bekanntlich auch bei dem Blutlaugensalz der Fall ist. Man gebraucht deshalb grössere Mengen von dem Cyanid, als dem Oxydgehalt des Metallsalzes entspricht, und die Resultate fallen zu hoch aus.

Ein Tropfen reines Quecksilber, welches 0,86 Grm. wog, wurde in heisser Salpetersäure zu Oxyd gelöst, und bedurfte zur Hervorbringung der Reaction 91,6 CC. Zehntelkaliumeisencyanidlösung. Diese mit 0,010005 multiplicirt geben 0,91 Grm. statt 0,86 Grm.

0,5 Grm. reines Quecksilberoxyd gab in vier Versuchen:

1.	49,8	CC. Kaliumeisencyanidlösung.	
2.	50,6	„	„
3.	51,2	„	„
4.	50,0	„	„
Mittel:	50,4	„	„

und diesen entsprechen 0,544 Grm. statt 0,500 Grm. Es geht daraus hervor, dass die normale Lösung nur mit einer bedeutenden Correction brauchbar ist, indem man für 1 CC. der Cyanidlösung 0,00992 Grm. Quecksilberoxyd statt 0,0108 Grm. rechnen müsste. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

Z i n k.

Für die maassanalytische Bestimmung des Zinks, vorzugsweise zu §. 155.
hüttenmännischen Zwecken, liegen mehrere Methoden vor. Die erste ist von Hrn. Ludwig Kieffer, die zweite von Hrn. Max Schaffner, früher auf dem Zinkwerke Altenberg bei Aachen, eine dritte von Carl Mohr.

a) Mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer.

Die Bestimmung des Zinkoxydes nach Kieffer gründet sich auf seine Fällung aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid. Der gelblichgrüne Niederschlag setzt sich nur sehr schwer ab. Man kann also das Ende der Operation nicht daran erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, sondern durch Nachweisung eines Ueberschusses des Fällungsmittels. Dieses geschieht, wie bei der Bestimmung des Quecksilberoxyds, durch denselben Körper mittelst einer Tüpfeloperation. Das Kaliumeisencyanid giebt mit Eisenoxydulsalzen bekanntlich einen blauen Niederschlag. Das gefällte Zinkeisencyanid wird aber ebenfalls durch Eisenoxydulsalze blau gefärbt, und es muss dieser Niederschlag vorerst entfernt werden.

Dies geschieht durch Aufsetzen eines Tropfens der trüben Flüssigkeit und eines Tropfens einer Eisenoxydullösung neben einander auf Filtrirpapier, so dass die wässerigen Ränder beider Tropfen in einander laufen. Diese Reactionsmethode ist zuerst von Brunnquell (Dingler's polyt. Journal, Bd. 129, S. 363) angegeben, von Kieffer aber ebenfalls, ohne von dieser Arbeit Kenntniss zu haben, selbstständig aufgefunden worden. Das Specielle dieses Verfahrens ist schon oben S. 400 bei der Quecksilberoxydbestimmung beschrieben worden. Die Kaliumeisencyanidlösung wird im System so dargestellt, dass $^1/_{30}$ At. oder 10,977 Grm. Kaliumeisencyanid im Liter enthalten sind. Zur Haltbarmachung dieser Lösung giebt man 200 bis 300 CC. Weingeist vor der Füllung bis zur Marke hinzu. Sie hält sich alsdann sehr lange und setzt mit der Zeit nur einen sehr unbedeutenden blauen Absatz auf dem Boden der Flasche ab. Ohne den Weingeistzusatz verändert sie sich so bedeutend, dass sie nach einiger Zeit nicht mehr zu gebrauchen ist. Die Darstellung einer Flüssigkeit nach dem Atomverhältnisse nützt allerdings bei diesem Körper wenig, da die Zersetzungen nicht glatt aufgehen, und immer ein Theil des unveränderten Salzes im Niederschlage enthalten ist. Wollte man eine empirische Lösung darstellen, so würde diese für jedes Metalloxyd eine andere werden. Hat man aber nur ausschliesslich mit einem Metalle zu thun, wie z. B. auf den Zinkhütten, so steht nichts im Wege, der Lösung eine solche Stärke zu geben, dass sie direct das Zink in Procenten angiebt.

Um die Wirkung dieser Lösung auf Zinksalze genau zu bestimmen, muss man eine Zinklösung von bestimmtem Gehalte haben. Man kann dazu eine Lösung von reinem Zink, oder eine Auflösung eines Zinksalzes anwenden. Da die Zinklösung selbst zu keinen Bestimmungen gebraucht wird, so ist es nur nothwendig, dass sie einen bestimmten und bekannten Gehalt habe. Am zweckmässigsten ist es, solchen empirischen Lösungen die Stärke von 10 Grm. Substanz auf das Liter zu geben, in welchem Falle das CC. 0,010 Grm. enthält. Auch hier eignen sich die Doppelsalze besonders gut, da sie ein hohes Atomgewicht haben und meistens haltbarer und trockener sind, als das einfache Metallsalz. Das schwefelsaure Zinkoxydkali hat die Formel $KO + ZnO + 2SO_3 + 6HO$ und das Atomgewicht 221,64. Darin ist 1 At. Zink oder 32,53 enthalten, und stellt man die Frage, in welcher Menge des Zinksalzes sind 10 Grm. Zink enthalten, so ist diese $\frac{221,64 \cdot 10}{32,53} = 68,134$ Grm. Löst man 68,134 Grm. schwefelsaures Zinkoxydkali zu 1 Liter auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in 1 CC. 0,010 Grm. Zink enthält. Hätte man reinen Zinkvitriol, so würden $\frac{143,53 \cdot 10}{32,53}$ oder 44,12 Grm. zu einem Liter gelöst eine ebenso starke Zinklösung geben.

Von einer solchen Zinklösung wurden 10 CC. abpipettirt und mit

der Zehntel-Kaliumeisencyanidlösung ausgefällt. Es wurden in drei Versuchen verbraucht:

1) 33,4 CC.
2) 32,6 „
3) 33,8 „

im Mittel 33,26 CC. Bei einer vollkommenen Zersetzung ohne Nebenwirkung würden diese 33,26 CC. mit $^1/_{10000}$ At. Zink oder 0,003253 multiplicirt die Menge des Zinkes geben. Dies beträgt 0,108 Grm., während in 10 CC. obiger Zinklösung nur 0,1 Grm. Zink vorhanden war. 0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, erforderten 125,4 CC. Kaliumeisencyanidlösung. Diese berechnen sich zu 0,508 Grm. Zinkoxyd. Es wird also mehr Kaliumeisencyanid gebraucht, als dem Zink entspricht. Dazu ist aber auch noch ein anderer Grund als das Niederschlagen des Fällungsmittels mit dem Niederschlage selbst Schuld. In einer klaren Flüssigkeit wird die kleinste Spur Eisenoxydul durch Kaliumeisencyanid dadurch angezeigt, dass sich eine lichtblaue Färbung zeigt. Taucht man aber weisses Filtrirpapier in eine solche lichtgebläute Flüssigkeit, so lässt sich nicht wahrnehmen, ob dasselbe bloss mit Wasser oder mit der gebläueten Flüssigkeit genässt ist. Erst mit einem gewissen Grade der Concentration der letzteren kann diese Wahrnehmung erfolgen. Deutlich kornblau zeigt sich aber erst die Reaction, wenn ein Tropfen einer Lösung von 13 bis 14 Milligrammen Kaliumeisencyanid in ungefähr 80 CC. Wasser auf Filtrirpapier gebracht und Eisenchlorür oder eine sonstige Eisenoxydullösung zugefügt wird. In einer 80 CC. messenden Menge ist demnach die oben angegebene Menge vorhandenes Kaliumeisencyanid (Verdünnung von $^1/_{6000}$ oder genauer $^1/_{5934}$) als Ueberschuss zu betrachten, da sie die auf weissem Papier schon im nassen Zustande sichtbare Reaction hervorbringt.

Alle diese Nebenverhältnisse verlieren ihren Einfluss, wenn man den Werth der vorhandenen Kaliumeisencyanidlösung nicht nach ihrer atomistischen Zusammensetzung, sondern durch eine titrirte Zinklösung ermittelt.

Die Methode hat einige Vorzüge und Nachtheile. Ein Vorzug ist es, dass die Zinkerze, welche nur Eisen als fremdes Metall enthalten, nach ihrer Auflösung in Salpetersäure sogleich können geprüft werden. Eisenoxydsalze geben nämlich mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag, und sind deshalb nicht hinderlich, wohl aber muss die Gegenwart von Eisenoxydul vermieden werden. Da der Niederschlag von Zinkeisencyanid in Salpetersäure unlöslich ist, so bietet eine Auflösung des Erzes in Salpetersäure das Mittel zur Vorbereitung des Erzes bis zur Zinkbestimmung dar, indem das Zink gelöst und das Eisen oxydirt wird. Man hat deshalb auch nicht nöthig, das Erz vorher zu glühen, wie es bei der ammoniakalischen Ausziehung nothwendig ist.

Dagegen ist es ein unbestrittener Nachtheil, dass man bei der Fällung selbst in der vollkommen trüben und undurchsichtigen Flüssigkeit

gar keine Kenntniss über den Stand und Fortgang der Fällung hat, wenn man nicht einen Tüpfelversuch macht. Es kann dadurch leicht geschehen, dass man die erste Probe überstürzt, und es ist anzurathen, die Zinklösung zu 300 CC. zu verdünnen und zu einer Fällung jedesmal 100 CC. herauszuziehen.

Alle anderen Metalloxyde, ausser Eisenoxyd, werden ebenfalls von dem Kaliumeisencyanid gefällt und müssen vorher entfernt sein. Bei Zinkerzen kommen dieselben übrigens so selten vor, dass man kaum darauf Rücksicht zu nehmen hat. Blei kann durch schwefelsaures Natron gefällt werden, Kupfer kann durch metallisches Eisen gefällt und das gebildete Eisenoxydul mit doppelt-chromsaurem Kali oxydirt werden. Man darf das Eisenoxydul nicht durch übermangansaures Kali oxydiren, da das gebildete Manganoxydulsalz gerade wie das Zink gefällt wird.

Da man durch die vorbereitende Behandlung der Probe eine reine ammoniakalische Zinklösung erhält, so sollte man glauben, dass sich dieses Metall auch durch eine Blutlaugensalzlösung fällen liesse, welche vor dem Kaliumeisencyanid den grossen Vorzug der Haltbarkeit hätte. Allein dem ist durchaus nicht so. Nach der Formel des Blutlaugensalzes müssten für 1 At. dieses Salzes 2 At. Zinksalz zur Wirkung kommen. Es wird aber eine viel grössere Menge Blutlaugensalz verbraucht, die in den gebildeten Niederschlag aufgenommen wird. Von zwei Flüssigkeiten ($^1/_{10}$ At. Zink, $^1/_{20}$ At. Blutlaugensalz) wurden statt gleicher Mengen auf

30 CC.	Zinklösung	41,8 CC.	Blutlaugensalzlösung
50 „	„	70,8 „	„

verbraucht, und dabei tritt die eigenthümliche Erscheinung ein, dass die anfänglich schwache Reaction auf Blutlaugensalz mit Eisenchlorid nach einiger Zeit stärker wird, als wenn sich das mitgefällte Blutlaugensalz wieder aus dem Niederschlage herauszöge. Es ist demnach von der Methode kein Gebrauch zu machen.

b) Mit Schwefelnatrium nach Schaffner.

Das Zink wird bei Mineralanalysen gewöhnlich in ammoniakalischer Form erhalten, nachdem man die mit Salpetersäure gemachte heisse Lösung mit Ammoniak übersättigt hat, wodurch Eisenoxyd gefällt wird, und das Zinkoxyd wieder in ammoniakalische Lösung übergeht. Aus dieser Lösung wird das Zink durch Schwefelnatrium als weisses Schwefelzink gefällt, und es kommt nur darauf an, den Punkt genau zu erkennen, wo alles Zink gefällt ist.

Schaffner bedient sich dazu als Indicator des Eisenoxydhydrates, welches durch Eintröpfeln einiger Tropfen Eisenchlorid entsteht. Das Eisenoxydhydrat wird durch Schwefelnatrium geschwärzt. Da es aber selbst ein unlöslicher Körper ist, so ist die Einwirkung zwischen dem gelösten Schwefelnatrium und dem ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ziem-

lich langsam und in einer Flüssigkeit, worin das braune Hydrat eine Zeit lang gar keine Veränderung gezeigt hat, wird es dennoch zuletzt ganz schwarz. Es ist ferner nothwendig, dass erst die Zinklösung und nachher das Eisenoxydhydrat mit der zugesetzten Schwefelnatriumlösung in Berührung komme, weil das einmal gebildete Schwefeleisen durch Zinklösung nicht wieder oxydirt wird. Um dies zu erreichen, hat man dahin zu sehen, dass die Flocken des Eisenoxydhydrates immer am Boden des Gefässes bleiben, was Schaffner durch äusserst sanftes Umschwenken, andere durch ein mit Eisenoxydhydrat getränktes Schälchen von poröser Thonmasse, andere durch ein mit Platindraht beschwertes Papierschnitzchen zu erreichen suchen. Noch einfacher geschieht es dadurch, dass man ein schmales Streifchen Filtrirpapier mit einer Pincette gefasst durch Eisenchloridlösung, dann durch Ammoniak zieht, und dieses Streifchen Papier an die ganze Höhe des Becherglases anlegt. Es kommen dadurch einige Theile des gelb gefärbten Papierstreifens gar nicht mit der Flüssigkeit in Berührung, wodurch man den besten Vergleich hat, ob der eingetauchte Theil seine Farbe verändert hat. Der gegründetste Vorwurf, dem man diesem Reagenz macht, ist seine Unempfindlichkeit. In einer Flüssigkeit, worin neben dem Schwefelzink noch freies Schwefelnatrium durch Nitroprussidnatrium, Bleizucker und andere Metallsalze angezeigt wurde, blieb das gelbe Papier und die Eisenoxydflocken noch ganz gelb und hatten erst nach mehreren Stunden eine schwärzliche Farbe angenommen.

Lösliche und unlösliche Blei-, Silber- und Quecksilbersalze werden von dem suspendirten Schwefelzink geschwärzt, sind also auch ohne Filtration nicht zu gebrauchen; aber der Umstand, dass Eisenoxydhydrat von dem suspendirten Schwefelzink nicht sogleich geschwärzt wird, beweist seine geringere Empfindlichkeit gegen lösliche Schwefelverbindungen.

Allerdings haben die meisten Zinkhütten das Schaffner'sche Verfahren wegen seiner Einfachheit angenommen; ich habe mich jedoch überzeugt, dass solche, die es allen anderen vorzogen, um ganze CC. im Unsichern blieben, und dass die Flüssigkeiten, in denen die Schwärzung der Eisenoxydflocken eintrat, eine ansehnliche Menge Schwefelnatrium im Ueberschuss hatten. Wandte man dieses ein, so hiess es, es käme darauf nicht an. Mit dieser Concession kann man allerdings leicht Analysen machen.

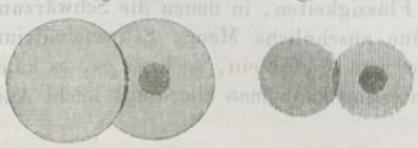
c) Durch Schwefelnatrium mittelst Betupfung.

Mit Beibehaltung des Schwefelnatriums als Fällungsmittel würde die Methode entschieden verbessert werden, wenn man das Ende der Operation nach einer Erscheinung beurtheilen könnte, welche sogleich eintritt, und welche nicht die langsame Nachwirkung besitzt, die es immer zweifel-

haft lässt, ob man nicht den eigentlichen Fällungspunkt schon eine Zeit lang überschritten habe. Da wäre nun die erste Bedingung, dass man sich eines löslichen Körpers als Indicator bediente. Hierzu hatte Carl Mohr das Nitroprussidnatrium vorgeschlagen. Dieses Salz giebt in Lösung mit Schwefelalkalimetallen, aber nicht mit Schwefelwasserstoff, eine nach der Verdünnung pfirsichblüthrothe bis violett blaue Farbe. Da aber das gefällte weisse Schwefelzink ebenfalls roth gefärbt wird, so kann die Reaction nicht in der Flüssigkeit selbst, sondern ausserhalb derselben auf einem weissen Papiere durch Betupfung hervorgerufen werden. Man setze also von Zeit zu Zeit einen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung auf Filtrirpapier und daneben einen Tropfen der untersuchten Zinklösung, so dass ihre Ränder in einander laufen. Sobald Schwefelnatrium vorwaltet, zeigt sich die rothe Färbung. Es kam aber darauf an, das empfindlichste Reagenz anzuwenden, und diese Frage konnte unabhängig von der Zinklösung untersucht werden. Wenn man in 100 CC. Wasser Schwefelnatrium tropfenweise einfliessen lässt, und die verschiedenen Reagentien auf diese verdünnte Lösung anwendet, so muss dasjenige Reagenz das empfindlichste sein, welches zuerst den Gehalt an Schwefelnatrium anzeigt. In dieser Art wurden mehrere Lösungen, wie Silberoxyd-Ammoniak, Kupferoxyd-Ammoniak, eine alkalische Bleilösung angewendet, und dabei das letzte Reagenz als das empfindlichste gefunden. Eine alkalische Bleilösung bereitet man sich durch Erhitzen von Bleizucker, *Tartarus natronatus* und Aetznatron, bis alles gelöst ist. Hierbei schadet weder Schwefelsäure, noch Chlor, noch Kohlensäure; alles geht durch das weinsteinsaure Salz in eine klare Lösung über. Man kann die Lösung auch aus schwefelsaurem Bleioxyd, *Tartarus natronatus* und Aetznatron direct darstellen. Diese Lösung bewahrt man in einem etwas hohen und engen Glase, in dessen Korkstopfen die zugeschmolzene Glasröhre sitzt, welche den Tropfen herausnimmt.

Es ist wesentlich, dass man den Tropfen der Bleilösung zuerst auf das Papier aufsetzt; alsdann erscheint der schwarze Streif sehr intensiv gefärbt auf dem Rande des Tropfens der Bleilösung, wie in Fig. 102. Setzt man aber den Tropfen der Zinklösung zuerst auf, so ist der ganze beiden Kreisen gemeinschaftliche Theil viel schwächer gefärbt, wie in Fig 103.

Fig. 102. Fig. 103.



Reaction mit Bleilösung durch Betupfung.

Um Zink mit Schwefelnatrium zu bestimmen, bedarf man der oben (S. 402) beschriebenen empirischen Zinklösung.

Das Schwefelnatrium bereitet man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aetznatron, woraus eine leicht krystallisirbare Verbindung von Schwefelwasserstoff und Schwefelnatrium sich gern ausscheidet. Man kann diese Verbindung in Wasser lösen, oder auch die mit Schwefel-

wasserstoff behandelte Natronlauge ohne Weiteres anwenden. Ein Ueberschuss an Natron schadet nicht; sollte aber die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riechen, so setzt man so viel Natronlauge zu, bis der Geruch verschwindet.

Die Schwefelnatriumlösung kommt in eine gewöhnliche Quetschhahnbürette. Man lässt nun 25 oder 50 CC. der Zinklösung in ein Becherglas einfliessen und versetzt es mit der Schwefelnatriumlösung, bis der schwarze Streif auf dem Rande des Tropfens der Bleilösung erscheint. Dann wiederholt man den Versuch mit 50 CC. und bemerkt den Verbrauch der Schwefelnatriumlösung.

25 CC. der empirischen Zinklösung erforderten von einem unbekannten Schwefelnatrium 11,4 CC. 75 CC. erforderten 34,2 CC. Beide Zahlen stimmen sehr genau. 75 CC. Zinklösung enthalten 0,75 Grm. Zink, also ist 1 CC. Schwefelnatriumlösung $= \frac{0,75}{34,2} = 0,02193$ Grm. Zink.

Zur Prüfung der Methoden wurde ein Stück reines Zink, welches **1,248** Grm. wog, in Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und dann gemessen. Es wurden 57 CC. Schwefelnatrium verbraucht. Diese machen 57 × 0,02193 Grm. = **1,250** Grm. Zink statt 1,248 Grm.

Ein anderes Stück, welches **1,709** Grm. wog, erforderte 77,8 CC. Dies giebt **1,700** Grm. Zink.

Es ist demnach diese Methode sehr scharf in ihren Resultaten und man kann sie mit Zuverlässigkeit anwenden, weil die einmal eingetretenen Reactionen nicht mehr steigen, und auch nicht wieder verschwinden.

Hat man Galmei, Blende oder sonst ein Zinkerz zu untersuchen, so wäge man 2 oder 3 Grm. ab, löse sie durch Kochen in verdünnter Salpetersäure, verdünne etwas, fälle und löse wieder in Ammoniak. Man filtrirt in eine 200 oder 300 CC.-Flasche, füllt diese bis an die Marke und theilt die Flüssigkeit mit der 100 CC.-Flasche oder Pipette in zwei oder drei gleiche Theile, die man einzeln der Probe unterwirft.

2 Grm. gerösteter Galmei von Altenberg bei Aachen zu 200 CC. in ammoniakalischer Lösung verdünnt, erforderte für die Hälfte davon 24,6 CC. Schwefelnatrium. Diese mit 0,02193 multiplicirt geben 0,5394 Grm. = 53,94 Procent Zink.

d) Belgische Methode mit Nickelchlorür.

Das Zinkerz wird in gewöhnlicher Weise aufgeschlossen und mit Ueberschuss von Ammoniak wieder in Lösung gebracht. Das im Eisenoxydhydrat mit gefällte und nicht wieder gelöste Zinkoxyd wird vernachlässigt, da seine Menge höchstens 0,7 bis 0,5 Proc. beträgt. Eine zweite Auflösung und Fällung würde die Arbeit zu sehr verlängern; ebenso überlässt man eine Fällung des Eisenoxyds durch essigsaures Natron den Chemikern, welche nicht wissen, wie wenig Werth $^1/_2$ Proc. Zink in Belgien hat.

Die Fällung geschieht mit Schwefelnatrium in bekannter Weise, und zur Ermittlung des Endes bedient man sich einer verdünnten Nickelchlorürlösung. Man breitet einen Tropfen der weissen Fällungsflüssigkeit auf einer Porzellanscheibe aus und setzt mit einem zweiten Glasstabe einen kleinen Tropfen der Nickellösung auf die Mitte auf. Ist noch nicht alles Zink gefällt, so bleibt der äussere Rand des Nickelchlorürtropfens blau oder grün, und in diesem Falle fährt man mit dem Zusatze von Schwefelnatrium fort unter zeitweisem Probiren, bis sich am Rande des Nickelchlorürtropfens eine grauschwärzliche Fällung zeigt. Die Reaction ist alsdann beendigt und eine kleine Menge Schwefelnatrium im Ueberschuss, welche die Reaction hervorbrachte.

Die Titerstellung des Schwefelnatriums macht man mit titrirter Zinklösung in gleicher Weise.

Wenn das Zinkerz Kupfer enthält, so wird dasselbe natürlich durch Ammoniak nicht abgeschieden, sondern ist in der Zinklösung vorhanden. In der ammoniakalischen Lösung hat das Kupfer eine sehr tief blaue Farbe und ist doch nur in kleiner Menge vorhanden. Auf den Zinkhütten wird es gleichzeitig mit dem Zink gemessen, indem man seine Menge vernachlässigt. Dasselbe vorweg mit Schwefelnatrium abzuscheiden geht nicht an, weil man die Grenze nicht treffen kann und die Einwirkung zwischen Schwefelkupfer und Schwefelzink sehr unbedeutend ist. Will man dem Kupfer Rechnung tragen, so muss es aus der etwas mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, und durch Kochen die Entfernung des Schwefelwasserstoffs sowie das Dichtwerden des Schwefelkupfers bewirkt werden. Aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrat wird dann das Zink bestimmt. Man sieht leicht ein, warum im Hüttenbetriebe diese Operation überschlagen wird. Auch kann man aus der ersten schwefelsauren Lösung das Kupfer heiss durch Schwefelwasserstoff fällen, filtriren, das Eisen wieder mit chlorsaurem Kali oder Salpetersäure oxydiren und dann mit Ammoniak das Eisenoxyd fällen und mit dem Filtrat wie oben verfahren.

Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff.

§. 156. Die löslichen Schwefelmetalle werden sehr leicht und scharf mit einer ammoniakalischen Zinklösung gemessen. Die Operation ist die umgekehrte der Zinkbestimmung, und eine Zinklösung von bekanntem Gehalt ist die Maassflüssigkeit. Um sicher zu sein, dass kein Schwefelwasserstoff entweicht, setzt man noch etwas Aetznatron zu. Man bringt die Schwefelalkalilösung unter die Bürette und lässt so lange Zinklösung zufliessen, bis ein Tropfen alkalischer Bleilösung und daneben ein Tropfen

der zu untersuchenden Flüssigkeit auf Filtrirpapier gesetzt an der Durchdringungsstelle keine schwarze Linie mehr erzeugen.

Da Schwefelzink gleiche Atome Zink und Schwefel enthält, so zeigt $^1/_{10}$ Atom Zink in einer Lösung auch $^1/_{10}$ Atom eines einfachen Schwefelalkalimetalles an. Hat man also $^1/_{10}$ Atom = 3,253 Grm. Zink erst in Säure, dann in Ammoniak gelöst und zu 1 Liter verdünnt, so zeigt 1 CC. dieser Flüssigkeit

0,0016 Grm. Schwefel,
0,0039 Grm. Schwefelnatrium (SNa),
0,005511 Grm. Schwefelkalium (SK),
0,0034 Grm. Schwefelammonium (SNH_4)

an. Die Methode eignet sich wegen ihrer bequemen Ausführbarkeit besonders zu technischen Bestimmungen, zur Bestimmung der Schwefelalkalien in Pottasche, Soda, Rohlaugen.

Enthält eine Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so wird derselbe durch Zusatz von ätzendem Natron in Schwefelnatrium verwandelt und kann ebenso bestimmt werden.

Schwefelsäure.

a) Mit Bleisalzen. §. 157.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Bleilösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{N}{10}$ Bleilösung ist gleich
134. Wasserleere Schwefelsäure	SO_3	40	0,4 Gr.	0,004 Gr.
135. Schwefelsäurehydrat . . .	$SO_3 + HO$	49	0,49 „	0,0049 „
136. Schwefelsaures Kali . . .	$SO_3 + KO$	87,11	0,8711 „	0,008711 „
137. Schwefelsaures Natron . .	$SO_3 + NaO$	71	0,71 „	0,0071 „

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen hat Levol*) eine

*) *Bulletin de la Société d'encouragement*, Avril 1853, p. 220; Dingler's polyt. Journ. Bd. 128, S. 447.

Methode angegeben, die leider nur in Ermangelung einer besseren Beachtung verdient. Er fällt die Schwefelsäure mit einer titrirten Bleilösung, setzt aber der Salzlösung eine kleine Menge Jodkalium zu, welches als Indicator dient. Durch die Bleilösung wird schwefelsaures Bleioxyd und Jodblei gefällt, von denen das letztere durch seine schöne gelbe Farbe erkennbar ist. Es soll nun erst dann Jodblei gefällt werden, wenn alle Schwefelsäure gefällt ist. Allein dies ist die kranke Stelle an dieser Methode. Jodblei und schwefelsaures Alkali zersetzen sich allerdings in schwefelsaures Bleioxyd und Jodalkalimetall, allein sehr langsam.

Setzt man zu einer kalten Lösung eines jodkaliumhaltigen schwefelsauren Salzes einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich eine gelbe Färbung und diese verschwindet häufig nicht in den ersten zehn Minuten. Erwärmt man das Gemenge, so geht die Entfärbung rascher vor sich, indem nun Jodblei gelöst wird, und sich mit dem ebenfalls gelösten schwefelsauren Alkali umsetzt. Alles aber, was die Löslichkeit des Jodbleies vermehrt, ist ein Eingriff in die Function des Indicators, denn gerade die Fällung des Jodbleies soll das Ende der Operation anzeigen. Würde man die Flüssigkeit verdünnen und erhitzen, so würde zwar die Zersetzung augenblicklich vor sich gehen, allein es könnte sich dann kein Jodblei ausscheiden und das Ziel wäre verfehlt.

Wenn man frisch gefälltes Jodblei mit grossen Mengen Glaubersalz schüttelt, so verschwindet die gelbe Farbe des Jodbleies erst nach Stunden vollständig, und eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, welche mit Jodkalium versetzt und durch Bleilösung bis zur bleibend gelben Farbe gebracht war, zeigte filtrirt mit Barytsalzen noch reichlichen Gehalt an Schwefelsäure.

Es ist eine wesentliche Bedingung bei Anwendung von Indicatoren, dass die damit hervorgerufene Erscheinung durch Vermischung mit dem zu bestimmenden Körper augenblicklich wieder verschwinde. Alle guten Methoden haben diese Eigenschaft; so z. B. entfärbt schweflige oder arsenige Säure augenblicklich die bereits gebildete Jodstärke, Chlornatrium das chromsaure Silberoxyd. Bei obiger Methode ist dies nun nicht der Fall, denn umgekehrt wird frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd mit Jodkalium übergossen gelb, was eine Bildung von Jodblei anzeigt. Da die Zersetzung zwischen Jodblei und schwefelsaurem Salze nicht zu Ende geht, so ist einleuchtend, dass man die Schwefelsäure zu gering bestimmen werde, trotzdem dass ein Theil des Fällungsmittels auf einen ganz fremden Körper, das Jodkalium, verwendet worden ist. Um die Zahlenresultate zu prüfen, wurde eine normale Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit 1 At. oder 165,57 Grm. im Liter angefertigt, und zum Bestimmen eine Lösung von 5 Grm. reinem schwefelsauren Kali zu 500 CC. Jeder CC. enthielt 0,010 Grm. schwefelsaures Kali, und 1 CC. der Bleilösung entsprach $^1/_{1000}$ At. oder 0,08711 Grm. schwefelsaurem Kali.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung, welche 0,5 Grm. Salz enthielten,

wurden kalt mit Jodkalium versetzt und mit der Bleilösung bleibend gelb titrirt. Es wurden 4,2 CC. Bleilösung gebraucht. Dies giebt 0,365862 Grm. schwefelsaures Kali statt 0,5 Grm. Eine Wiederholung gab nur 0,34844 Grm.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung stark erhitzt, zeigten das Verschwinden der gelben Farbe recht schön, und es wurden gebraucht

1) 6 CC. = 0,52266 Grm. $SO_3 + KO$
2) 5,7 „ = 0,49652 „ „ „

Die gelbe Flüssigkeit wurde durch Erhitzen farblos und durch Abkühlen wieder gelb. Indem wir durch Erhitzen die Löslichkeit des Jodbleies förderten, überschritten wir die Grenze der Fällung und erhielten mehr schwefelsaures Kali, als vorhanden war. Man ersieht daraus, dass man durch kalte Fällung zu wenig, durch heisse Fällung zu viel findet, und dass es unmöglich ist, auf diesem Wege ein richtiges Resultat anders als durch einen günstigen Zufall zu erhalten, von dessen Vorhandensein man keine Kenntniss haben kann.

Ungleich günstiger stellt sich die Operation, wenn man das Jodkalium nicht zu dem schwefelsauren Salze bringt, sondern das Ende der Fällung durch eine Betupfung von Jodkaliumpapier ermittelt. Dieser Weg ist von Hrn. Dr. Pappenheim mit Erfolg betreten worden, und ich verdanke die Kenntniss desselben einer brieflichen Mittheilung desselben vom 19. December 1855. Hr. Pappenheim hatte diese Methode, ohne von dem Vorgange Levol's Kenntniss zu haben, gefunden, so wie er auch das Vermischen des Jodkaliums mit dem schwefelsauren Salze gar nicht erwähnt. Er bemerkt, dass die Fällung von schwefelsauren Salzen und Bleisalzen sich nur langsam absetzt und sehr an den Wänden haftet, so dass die Vollendung der Fällung aus der Beobachtung des neuentstehenden Niederschlages, wie bei der Silberanalyse, nicht möglich ist. Taucht man ein mit Jodkaliumlösung getränktes und getrocknetes Papier in eine sehr verdünnte Bleilösung, so entsteht auf dem Papiere die gelbe Farbe des Jodbleies.

Bringt man von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds etwas auf das Jodkaliumpapier, so färbt sich der Niederschlag ebenfalls gelb. Er empfiehlt deshalb die Betupfung mit Filtration vorzunehmen, wie dies von Liebig bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid empfohlen worden ist, und bringt das mit Salzsäure extrahirte schwedische Filtrirpapier dazu in Vorschlag, welches vor dem nicht extrahirten den Vorzug haben soll, den gelben Fleck nach der hinteren Seite zu zeigen, während das nicht extrahirte ihn auf der dem Beobachter zugekehrten Seite zeigte, welches deshalb im Ungewissen lässt, ob er nicht von dem schwefelsauren Bleioxyd herrühre. Um den zur Erzeugung des gelben Fleckes nöthigen Ueberschuss der Bleilösung zu ermitteln, wurden Versuche mit reinem Wasser angestellt, und es fand sich, dass für 50 CC. Flüssigkeit 1,1 CC. Zehntel-Bleilösung hinreichend ist, den gelben Fleck

zu erzeugen. Bei meinen Versuchen habe ich genau dasselbe Zahlenverhältniss gefunden. Nach diesen Vorgängen wird also die Operation in der folgenden Art ausgeführt.

Man stellt sich die Zehntel-Bleilösung aus salpetersaurem Bleioxyd dar, welches man zerreibt, scharf trocknet und dann abwägt. 1 At. salpetersaures Bleioxyd wiegt 165,57; es werden also 16,57 Grm. abgewogen und in destillirtem Wasser zu 1 Liter gelöst. Jeder CC. stellt $^1/_{10000}$ At. Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes vor. Die zu messenden Flüssigkeiten dürfen nicht stark sauer sein. Levol empfahl, sie mit kohlensaurer Magnesia abzustumpfen. Alsdann hat man eine Filtration nothwendig. Einfacher ist es, sie mit reinem kohlensauren Natron abzustumpfen, und sich des Betupfens von Lackmuspapier zur Erkennung der Neutralität zu bedienen.

Das Jodkaliumpapier wird aus Schreibpapier dargestellt. Man wird aber nicht leicht eine weisse Sorte desselben finden, die nicht mit Stärke appretirt ist. Solches Papier wird beim Trocknen mit Jodkaliumlösung violett oder blau. Man vermeidet dies, wenn man der Jodkaliumlösung etwas unterschwefligsaures Natron zusetzt, ehe man sie aufstreicht. Man lässt die Jodkaliumlösung vollkommen eintrocknen. Hierdurch wird eine grosse Empfindlichkeit der Reaction bewirkt, indem jetzt das Wasser, worin das Jodkalium gelöst war, entfernt ist, und das Jodblei sich eher niederschlagen muss. Schreibpapier ist empfindlicher als Filtrirpapier, bei letzterem entsteht der Jodbleiniederschlag in der Papierfaser und ist zum Theil umhüllt. Das schwefelsaure Bleioxyd setzt sich langsam vollständig ab, aber sehr rasch zum grössten Theil, so dass nur eine dünne Haut auf der Oberfläche schwimmt. Man lasse deshalb nach dem Umschütteln einige Augenblicke stehen und nehme mit einem Glasstabe aus einer Thermometerröhre einen Tropfen von der Oberfläche weg und bringe ihn auf das Jodkaliumpapier. Wenn die Reaction noch nicht eintritt, lasse man die Bleilösung mit halben CC. einfliessen und prüfe jedesmal, bis der gelbe Fleck eintritt. Von der ganzen Menge der Flüssigkeit in dem Mischglase nehme man 2 Procente und ziehe sie von den gebrauchten CC. der Bleilösung ab. Den Rest berechne man auf die schwefelsaure Verbindung.

20 CC. der Lösung von schwefelsaurem Kali, welche **0,2** Grm. Salz enthielten, erforderten 24,6 CC. Zehntel-Bleilösung zur Erzeugung des Jodbleifleckes. Die ganze Flüssigkeit betrug 44,6 CC., davon ist 1 Proc. 0,446 CC., also 2 Proc. = 0,892 CC. Diese von 24,6 CC. abgezogen lassen 23,708 CC. Bleilösung übrig, und diese mit 0,008711 multiplicirt, geben **0,2065** Grm. schwefelsaures Kali statt 0,2 Grm.

30 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis erhielten 35,4 CC. Bleilösung. Die ganze Flüssigkeit betrug 65,4 CC., davon 1 Proc. = 0,654 und 2 Proc. = 1,3 CC., diese von 35,4 abgezogen, lassen 34,1 CC. = **0,297** Grm. schwefelsaurem Kali statt **0,300** Grm.

3 Grm krystallisirtes Bittersalz erhielten 251 CC. Zehntel-Bleilösung.

Die ganze Flüssigkeit betrug 290 CC.; davon sind 2 Proc. = 5,8 CC. Diese von 251 CC. abgezogen, lassen 245,2 CC. übrig. Diese mit 0,004 multiplicirt, geben 0,9808 Grm. Schwefelsäure = 32,69 Proc. Die Formel verlangt 32,52 Proc.

Als die Flüssigkeit schon sehr weit gefällt war, bemerkte man durch Zusatz von Bleilösung keine fernere Trübung, und dennoch entstand durch Betupfung mit Jodkaliumpapier keine gelbe Färbung. Es wurde deshalb die Fällung so weit fortgesetzt, bis der gelbe Flecken auf Jodkaliumpapier entstand, obgleich keine sichtbare Trübung auch in der klar abgesetzten Flüssigkeit mehr entstand.

Die Methode macht keine Ansprüche auf analytische Genauigkeit, ist aber für alle technische Zwecke hinreichend scharf. Sie hat gegen sich, dass sie zu einer Tüpfelanalyse führt.

b) Mit Barytsalzen.

Eine sehr gute Bestimmung gebundener Schwefelsäure ist von Wildenstein (Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 323) angegeben worden. Sie beruht auf Ausfällung der Schwefelsäure mit einer titrirten Barytsalzlösung und Rückmessung des überschüssig zugesetzten Baryts mit einfach chromsaurem Kali. Das Ende der Erscheinung ist, wenn die durch Erhitzen und Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit einen leichten Stich ins Gelbe zeigt.

Die systematischen Flüssigkeiten wären

1 At. krystallisirtes Chlorbaryum = 122,05 Grm. und
1 At. neutrales chromsaures Kali = 97,35 Grm. im Liter,

oder wenn man Zehntel-Flüssigkeiten anwenden wollte:

12,205 Grm. Chlorbaryum
und 9,735 Grm. neutrales chromsaures Kali im Liter.

Zur Probe wurden 0,974 Grm. einfach chromsaures Kali und 1,22 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum abgewogen, einzeln gelöst und vermischt. Nach dem Absetzen des Niederschlags war die Flüssigkeit farblos, gab aber mit einigen Tropfen chromsauren Kalis eine schwache Trübung, dann aber sogleich Farbe.

Die zu fällende Flüssigkeit muss neutral sein, was man durch kohlensäurefreies Ammoniak oder durch Salzsäure mit Hülfe von Lackmuspapier erreicht. Man löst das zu prüfende gewogene Salz auf, erwärmt es und fällt es aus der Bürette mit Chlorbaryumlösung, bis diese in einem kleinen Ueberschuss vorhanden ist, was man daran erkennt, dass ein fernerer Tropfen keine Fällung in der überstehenden Flüssigkeit bewirkt. Ohne jetzt zu filtriren lässt man die Lösung des chromsauren Kalis aus der Bürette einfliessen, welche einen lichtcitronengelben Niederschlag erzeugt. Wenn man die Operation in einer Porzellanschale macht, so schöpft man

von der Oberfläche mit einem in der Pincette gefassten Uhrglase etwas von der abgeklärten Flüssigkeit heraus und tröpfelt die Chromlösung in das Uhrglas. Man sieht hier sehr deutlich, ob noch ein Niederschlag entsteht, weil auch für den Fall, dass man etwas Niederschlag mit geschöpft hat, dieser sich in der Tiefe absetzt und am Rande eine klare Flüssigkeit erscheinen lässt, welche die Reaction sehr deutlich zeigt. Der chromsaure Baryt setzt sich fest an die Wände der Gefässe an, weshalb man diese zuweilen mit der Fahne einer Feder abreibt.

Macht man den Versuch in einem Becherglase, so lässt man absetzen und hat anfangs die Erscheinung in der oberen klaren Flüssigkeit, später in einer kleinen in das Uhrglas abgegossenen Menge. Es ist hierbei zu bemerken, dass in einer verdünnten Flüssigkeit die Trübung erst nach einiger Zeit eintritt, genau wie bei schwefelsaurem Baryt.

Die Färbung der Flüssigkeit durch chromsaures Kali ist sehr leicht zu erkennen. Drei Tropfen zehntel-chromsaures Kali färben 100 CC. Wasser ganz deutlich.

Die Methode eignet sich sehr gut zu technischer Benutzung bei Soda und Pottasche, sowie bei allen Salzen, welche schwefelsaure Salze als Verunreinigung enthalten. Es dürfen natürlich keine anderen Säuren vorhanden sein, welche mit Baryt in neutraler Flüssigkeit einen Niederschlag geben, wie Phosphorsäure, Weinsäure, Kleesäure und ähnliche.

c) Schwefel in Kiesen, Blenden und Schiesspulver als Schwefelsäure bestimmt.

Wenn man feingeriebene Schwefelkiese mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali, oder mit kohlensaurem Natron und Salpeter innig gemengt zum Glühen erhitzt, so entsteht Schwefelsäure, welche an Natron gebunden wird. Nach dem Auflösen und Filtriren oder Absetzenlassen der ungelösten bestimmt man die Schwefelsäure nach Wildenstein durch Fällen mit einer gemessenen Menge Zehntel-Chlorbaryum und Rückmessen mit $^1/_{10}$ einfach chromsaurem Baryt nach der eben beschriebenen Methode.

Baryt.

1 CC. $^1/_{10}$-neutrales chromsaures Kali = $^1/_{10000}$ At. Baryt oder Barytsalz.

§. 158. Der Baryt kann ebensowenig mit Schwefelsäure gemessen werden als die Schwefelsäure mit Baryt, weil sich keine deutliche Erscheinung

darbietet. Dagegen kann Baryt aus seinen neutralen Lösungen mit neutralem chromsaurem Kali gefällt werden und das Ende der Erscheinung ist, dass die Flüssigkeit einen leichten Stich ins Gelbe zeigt.

Der neutrale chromsaure Baryt hat bei der Fällung eine schwach gelbliche Farbe und setzt sich in erwärmter Flüssigkeit leicht ab. Er ist in Wasser auch in der Siedhitze vollkommen unlöslich, wie sich aus der Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit ergiebt. Dagegen ist er in Salzsäure und Salpetersäure löslich und unterscheidet sich dadurch von dem schwefelsauren Baryt. Er kann also nur aus neutralen Flüssigkeiten gefällt werden, und wenn sie das nicht schon sind, so werden sie mit Ammoniak versetzt, bis sich dies an rothem Lackmuspapier zu erkennen giebt.

Saures chromsaures Kali giebt mit Chlorbaryum eine tief gelb gefärbte Flüssigkeit, weil dabei 1 At. Salzsäure in Freiheit tritt. Setzt man Ammoniak zu, so scheidet sich aller Baryt als ein lichtgelber Niederschlag aus. Die Fällungsflüssigkeit ist neutrales chromsaures Kali ($KO,CrO_3 = 97,35$), enthält also für Zehntel-Lösung 9,735 Grm. im Liter. Sie wird durch Abwägen dieser Menge und Lösen zu einem Liter dargestellt und ist vollkommen haltbar, wenn Verdunstung vermieden ist.

Die Barytsalze dürfen keine Bleioxydverbindungen enthalten, so wie auch viele andere Metalloxyde nicht. Strontian wird aus verdünnten Lösungen nicht gefällt, Kalk noch weniger leicht. Man kann das chromsaure Kali benutzen, Baryt von Strontian und Kalk zu trennen, wenn man aus sehr verdünnten Lösungen fällt. Chromsaurer Baryt wird von kohlensaurem Natron nicht zerlegt, dagegen chromsaurer Strontian und Kalk sehr leicht, ähnlich wie die schwefelsauren Verbindungen.

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Man löst das Barytsalz in Wasser in einem mehr hohen als breiten Becherglase, erwärmt stark und setzt das $^1/_{10}$-chromsaure Kali aus einer Blasebürette (Fig. 28 S. 21) hinzu, welche am bequemsten ist, um über die Lampe zu kommen. Es entsteht ein Niederschlag, der anfangs fast weiss aussieht und erst durch Verdichtung seine hellcitronengelbe Farbe annimmt. So lange man an der Einfallstelle reichlichen Niederschlag entstehen sieht, fährt man mit dem Zusatz fort; wenn dies zweifelhaft wird, rüttelt man um und lässt etwas absetzen. Man hält nun das Glas etwas schief, dass die obere klare Flüssigkeit frei ohne Niederschlag erscheint, und indem man diese Stelle über schwarzes Papier hält, kann man beim Eintröpfeln des chromsauren Kalis leicht erkennen, ob sich noch Niederschlag bildet. Wenn der Niederschlag so schwach wird, dass man ihn durch trübes Glas nicht mehr erkennen kann, so lässt man absetzen und betrachtet die Flüssigkeit gegen das Tageslicht gerichtet, ob sie einen Stich ins Gelbe zeigt. Wenn das nicht der Fall ist, so tröpfelt man von der Chromlösung hinein, wo man dann die Tropfen sich als gelbe Schlieren bewegen sieht. Werden diese auf diesem Wege noch gefällt, so verschwindet die gelbe Färbung sichtlich, und man fährt mit Zusatz fort,

bis nach Umrütteln und Absetzen ein lichtgelber Thon bleibt. Die Menge der überschüssig zugesetzten Chromlösung ist verschwindend klein, wenn man sieht, dass 1 Tropfen Zehntel-Chromlösung 200 CC. Wasser sichtbar zu färben im Stande ist.

Die Methode hat wenig Aussicht auf Gebrauch, da die Fälle von Barytbestimmung überhaupt selten sind. Bei feinen analytischen Untersuchungen wird man die Fällung durch Schwefelsäure und Wägung vorziehen, und in der Technik werden die rohen Barytsalze so wohlfeil angeboten, dass eine sehr genaue Bestimmung über das Ziel trifft. In vorkommenden Fällen leistet obige Methode gute Dienste.

Bleioxyd.

§. 159. a) Mit schwefelsaurem Kali.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$ schwefels. Kalilösung = 1 Prc. Substanz.	1 CC. zehntelschwefelsaure Kalilösung ist gleich
138. Blei	Pb	103,57	1,036 Grm.	0,010357 Gr.
139. Bleioxyd . . .	PbO	111,57	1,116 „	0,011157 „

Das Bleioxyd kann aus seinen Lösungen durch eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali gefällt werden, und das Ende der Operation durch Betupfen von Jodkaliumpapier gefunden werden. Es ist die umgekehrte Operation von der eben beschriebenen Schwefelsäurebestimmung.

Am besten eignet sich zur Fällung eine Zehntel-Lösung von schwefelsaurem Kali, also 8,711 Grm. Salz zum Liter gelöst. Das schwefelsaure Kali ist sehr leicht in vollkommener Reinheit zu haben; es hat ein grösseres Atomgewicht als das schwefelsaure Natron, und enthält im krystallisirten Zustande kein Krystallwasser. Man zerreibt es in einem Porzellanmörser zu einem ziemlich feinen Pulver, erhitzt dieses in einer Porzellanschale bis es nicht mehr knistert, wägt die richtige Menge ab und löst sie in destillirtem Wasser. Zur Betupfung dient ein mit Jodkalium und etwas unterschwefligsaurem Natron bestrichenes und getrocknetes weisses Schreibpapier. Die schwefelsaure Kalilösung wird so lange zugesetzt, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener kleiner Tropfen auf dem

Jodkaliumpapier keinen gelben Flecken mehr erzeugt. Man lasse jedesmal etwas absetzen, damit man nichts von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds auf das Jodkaliumpapier bringe, weil sich dies ebenfalls in Jodblei umsetzt.

Wenn sich Zehntel-Bleilösung und zehntelschwefelsaure Kalilösung zu gleichen Volumen zersetzen, so gäbe die Methode richtige Resultate. Bei einer Prüfung dieses Verhaltens erforderten:

Zehntel-Bleilösung.	Zehntelschwefelsaure Kalilösung.
1) 25 CC.	24,6 CC.
2) 25 „	24,6 „
3) 50 „	49,4 „

Es kommen also die Resultate den Voraussetzungen einer aufgehenden Zersetzung sehr nahe. Dass man weniger von dem schwefelsauren Kali gebraucht, scheint anzudeuten, dass sich etwas salpetersaures Bleioxyd mit dem Niederschlage zu Boden begebe. Die Methode hat für hüttenmännische Zwecke den Vortheil, das Blei aus allen Lösungen heraus allein bestimmen zu können, da keines der anderen mit ihm vorkommenden Metalle durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Es wird meistens von selbst in saurer salpetersaurer Lösung erhalten. Es ist wesentlich, die freie Säure möglichst abzustumpfen, da das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure etwas löslich ist. Dies ist auch die schwache Stelle der Methode. Eine saure Bleilösung kann man gar nicht ausfällen.

b) Mit Schwefelnatrium.

Flores Domonte hat die Fällung des Bleies durch Schwefelnatrium empfohlen, aber keine Belege über die Richtigkeit der Methode gegeben. Bei Prüfung der Methode zeigte sich, dass bei vollständigem Ausfällen des Bleies noch ein Theil Schwefelnatrium mit dem Blei niedergerissen wird. Wenn die Flüssigkeit bereits mit Nitroprussidnatrium die bekannte Reaction gegeben hat, so verschwindet sie nach einiger Zeit wieder und man kann neue Fällungen mit Schwefelnatrium hervorbringen, wodurch Zahlen ohne alle Uebereinstimmung erhalten werden. Die Methode führt durchaus zu keinem brauchbaren Resultat.

c) Mit neutralem chromsauren Kali.

Das chromsaure Bleioxyd ist ein sehr unlöslicher Körper und der neu gebildete Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit sehr sichtbar. Löst man $^1/_{10}$ At. neutrales chromsaures Kali oder 9,735 Grm. zu einem Liter, so sollte jeder CC. $= {}^1/_{10000}$ At. Blei sein. Man erhitzt die Bleilösung, welche nicht zuviel freie Salpetersäure enthalten darf, die man durch essigsaures Natron in Essigsäure umsetzt, bis zum Kochen, setzt die Chromlösung zu bis man keine Fällung mehr erkennen kann. Man muss jetzt abklären lassen durch Warmstellen, was allerdings nicht sehr rasch geschieht. Der anfangs hellgelbe Niederschlag ballt sich grösstentheils zu festen orangegelben Flocken zusammen, aber immer ist ein Theil auf-

geschlemmt, der sich langsamer absetzt. Man kann sich auch eines kleinen Filtrums aus gut durchlassendem Papiere bedienen, und den Punkt zu erfassen suchen, wo keine Fällung mehr stattfindet. Die Zahlen sind nur annähernd übereinstimmend.

Man könnte sich wohl auch des phosphorsauren Natrons zur Fällung des Bleioxyds aus einer essigsauren Lösung bedienen. Alle diese Fällungen haben das Unangenehme, dass die Enderscheinung gerade dann am schwächsten ist, wenn es sich um die Entscheidung handelt, und nur durch Uebung und Ausdauer kann man zu erträglichen Resultaten gelangen.

Schwarz *) hat auch auf diese Bestimmung das neutrale salpetersaure Silberoxyd als Indicator angewendet. Zu der essigsauren Bleilösung, die durch Zusatz von essigsaurem Natron zu der salpetersauren entstanden ist, fügt man die $^1/_{10}$ Lösung von neutralem (Schwarz hat doppelt chromsaures) chromsaurem Kali, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd eine rothe Färbung hervorbringt. Das hierbei entstehende chromsaure Silberoxyd ist in freier Essigsäure nicht ganz unlöslich, und man hat deshalb die Flüssigkeit vorher mit kohlensaurem Natron so weit abzustumpfen, dass noch kein Niederschlag (von phosphorsaurem Kalk etc.) entsteht, aber die Grenze eben erreicht ist.

Die Methode hat nur eine beschränkte Anwendung, weil das Blei in essigsaurer Lösung sein muss, während die meisten Bleierze schon beim Aufschliessen schwefelsaures Bleioxyd erzeugen.

Jodkalium.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Sublimatlös. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Sublimatlösung ist gleich
140. 2 At. Jod . .	2 J	254	2,54 Grm.	0,0254 Gr.
141. 2 At. Jodkalium	2 KJ	332,22	3,322 „	0,033222 „

§. 160. 1 At. Jodkalium (166,11) und 1 At. Quecksilberchlorid (135,46) setzen sich, wenn die Lösungen zusammenkommen, in Chlorkalium und rothes Quecksilberjodid um. So lange noch freies Jodkalium vorhanden ist, löst dieses das gefällte Quecksilberjodid zu einer farblosen, leicht löslichen Verbindung, Kalium-Quecksilberjodid (KaJ + HgJ), auf. Jeder Ueberschuss von Quecksilberchlorid erzeugt einen anfänglich gelben, nach-

*) Dingl. polyt. Journ. 169, 284; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 378.

her lebhaft rothen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberjodid. Ist das Jodkalium nicht völlig rein, so tritt diese Fällung früher ein, als bei einem reinen Salze, und es ist die zugesetzte Menge Quecksilberchlorid, welche nothwendig war, die erste Spur von bleibender Fällung zu erzeugen, das Maass des vorhandenen Jodkaliums.

Die Maassflüssigkeit ist zehntelnormal und enthält $^1/_{10}$ At. Quecksilberchlorid oder Sublimat. Man hat demnach 13,546 Grm. Quecksilberchlorid, welcher Körper sehr leicht in der grössten Reinheit zu haben ist, zu 1 Liter zu lösen. Man wägt das Quecksilberchlorid im gepulverten Zustande ab, löst es durch Kochen in einer kleineren Kochflasche auf und bringt die klare Lösung jedesmal in die Literflasche, bis alles Salz vollkommen klar gelöst ist. Bei dieser Analyse wird, genau wie bei der Liebig'schen Cyanbestimmung, nur die Hälfte des Jodkaliums zersetzt, man hat also die doppelte Menge in Anrechnung zu bringen. 1 At. Quecksilberchlorid bis zur bleibenden Fällung durch Jodkalium zersetzt, zeigt 2 At. Jodkalium an, und da unsere Lösung zehntelnormal ist, so entspricht jeder CC. $^2/_{10000}$ At. Jod oder Jodkalium, wie dies in der Rubrik dieses Capitels angenommen ist. Wägt man die in der vierten Colonne angegebene Menge Substanz ab, so geben die CC. der Sublimatlösung ohne Weiteres den Procentgehalt der in der ersten Colonne genannten Körper an. Man löst die Substanz in nicht zu vielem Wasser, bringt die Sublimatlösung in die Quetschhahnbürette und lässt unter beständigem Umschütteln die Sublimatlösung einfliessen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Man stellt das Glas auf Porzellan oder weisses Papier, um den Farbenwechsel deutlicher zu sehen. Diese Methode hat den Vorzug vor der Silbermethode, dass nur die Jodmetalle von derselben angezeigt werden, welche meistens den werthvolleren Bestandtheil technischer und pharmaceutischer Präparate ausmachen. Von Silberlösung wird auch Chlor gefällt. Ein reines Jodkalium zeigte reichlich 99 Proc. Die Methode steht der Liebig'schen Bestimmung des Cyans dadurch etwas nach, dass das Cyansilber als ein amorpher feinpulveriger Körper weit löslicher im Cyankalium ist, als das krystallinische Quecksilberjodid im Jodkalium. Die anfänglich gebliebene Trübung klärt sich häufig nach längerem Stehen wieder auf.

Erwärmt darf die Lösung nicht werden, da das Jodquecksilber in der Wärme in Chlorkalium und den meisten Ammoniaksalzen, selbst in reinem Wasser etwas löslich ist.

Bei einer Wiederholung und Prüfung der Methode fanden sich die Beobachtungen von Otto vollkommen bestätigt. Der sich anfangs bildende Niederschlag ist weiss, wahrscheinlich Quecksilberjodid mit Sublimat umhüllt, er wird dann röthlich und verschwindet beim Umrütteln sehr rasch. Die Flüssigkeit erhält aber zu früh einen rothen Schimmer, welcher gegen einen weissen Hintergrund, aber nicht im durchscheinenden Tageslicht zu sehen ist.

Bei Anwendung von 0,5 Grm. Jodkalium wurde die erste bleibende

rothe Fällung bei 14,3 CC. Zehntelsublimatlösung bemerkt. Dies giebt 0,4747 Grm. Jodkalium statt 0,500 Grm., also keine 95 Proc. des angewendeten Jodkaliums. Da man beim Eintröpfeln der Sublimatlösung immer eine lichte Färbung des Niederschlages bemerkt, so lange noch neues Quecksilberjodid gebildet wird, so versuchte ich, ob man nicht die vollständige Fällung statt der halben ausführen könnte. Bei zwei Versuchen mit 0,5 Grm. Jodkalium wurde bei 28 CC. Zehntelsublimatlösung keine weitere Trübung mehr wahrgenommen. Es hätte dies aber eigentlich erst bei 30,2 CC. stattfinden dürfen. Es ist demnach das Resultat nicht genauer, als jenes mit der halben Fällung.

Phosphorsäure.

a) Mit Eisenoxydsalzen, nach Liebig.

§. 161. Die von Liebig angegebene Bestimmung der Phosphorsäure beruht auf der Zersetzung des essigsauren Eisenoxyds durch phosphorsaure Salze, die in Essigsäure löslich sind. Die Art der Zersetzung haben wir schon im Abschnitt Chamäleon betrachtet und gefunden, dass die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds keine so feste und regelmässige ist, dass man die Bestimmung des Eisenoxyds zugleich als eine Bestimmung der Phosphorsäure ansehen könnte. Wir gehen deshalb hier auf die ursprüngliche Form der Methode, wie sie von Liebig gegeben wurde, zurück. Dieselbe wurde von Breed *) zu einer Reihe von Phosphorsäurebestimmungen im Harne benutzt.

Die phosphorsaure Verbindung muss in einer Flüssigkeit enthalten sein, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthält. Dies ist bei phosphorsauren Alkalien, Kalk und Baryt und einigen Metalloxyden möglich, dagegen nicht bei phosphorsaurem Eisenoxyd, Thonerde, Bleioxyd. In den meisten Fällen hat man mit phosphorsaurem Kalke zu thun, der in Salzsäure löslich ist, und durch Zusatz von essigsaurem Natron in die essigsaure Lösung übergeht.

Zum Niederschlagen der Phosphorsäure bedient man sich einer neutralen Eisenoxydflüssigkeit, wozu das krystallisirte Eisenchlorid und der Eisenoxyd-Ammoniakalaun anwendbar ist. Da mit dieser Flüssigkeit nur Phosphorsäure bestimmt wird, so giebt man ihr gern eine empirische Stärke, so dass 1 CC. davon im Stande ist, 0,010 Grm. Phosphorsäure niederzuschlagen.

Liebig schreibt vor, 15,556 Grm. Eisen in Salzsäure mit Zusatz von Salpetersäure zu lösen, im Wasserbade zur Trockne abzudampfen, um den Ueberschuss der Säure zu beseitigen, und dann die zurückbleibende Masse zu 2000 CC. aufzulösen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 150.

Der Eisenoxyd-Ammoniakalaun, Atom = 482, fällt in gleicher Art 1 At. oder 71,36 Phosphorsäure; es gehören also $\frac{10 \times 482}{71,36} = 67,545$ Grm. dazu, um 10 Grm. Phosphorsäure zu fällen. Man löse 67,545 Grm. Eisenoxyd-Ammoniakalaun kalt zu 1000 CC., um eine gleichstarke Flüssigkeit zu haben. Diese Flüssigkeiten kommen in die Bürette, und man lässt davon in die essigsaure Auflösung der Phosphorsäure fallen, indem man von Zeit zu Zeit einen Probeversuch in der folgenden Art macht. Sobald ein Ueberschuss der Eisenoxydlösung vorhanden ist, giebt die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz eine blaue Färbung von Berlinerblau. Das phosphorsaure Eisenoxyd thut dies ebenfalls, es kann also die Erscheinung nicht in der Flüssigkeit selbst, sondern ausserhalb derselben hervorgerufen werden. Man giesse auf einen weissen Porzellanteller einige Tropfen Blutlaugensalzlösung und lege ein Stückchen Filtrirpapier hinein, dass es sich von unten voll sauge. Auf dieses Papier halte man ein Streifchen desselben Filtrirpapiers und tupfe von oben mit einem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit darauf ab, wobei man etwas fest aufdrückt. Man hebt das obere Streifchen wieder ab und beobachtet, ob auf dem unteren Papiere sich ein blauer Fleck gebildet hat. Sobald derselbe einmal erschienen ist, muss der Versuch als vollendet angesehen werden, wenn die Reaction auch nachher wieder verschwindet. Es ist diese Operation eine Betupfung mit Filtration, um die Wirkung des Reagenzes auf die Flüssigkeit allein zu beobachten. In einem anderen Falle haben wir diese Arbeit durch Nebeneinandersetzen der beiden Tropfen bewirkt. Dies lässt sich im vorliegenden Falle nicht ebensogut thun, weil das essigsaure Eisenoxyd schon durch die blosse Berührung mit der Papierfaser etwas zersetzt wird. Alle Oxyde von der Zusammensetzung R_2O_3 sind schwache Oxyde, die in schwachen Säuren gelöst sich auf poröse Körper niederschlagen und deshalb auch Beizmittel genannt werden, weil sie die Gewebe zur Aufnahme eines Farbestoffes vorbereiten oder beizen. Bekannt ist die Wirkung der essigsauren Thonerde. Setzt man in vorliegendem Falle die Tropfen neben einander, so hat die eisenhaltige Flüssigkeit eine grosse Strecke Papier zu durchdringen, während sie beim Aufsetzen nur eine einfache Papierdicke durchläuft. Die Flüssigkeit, woraus die Phosphorsäure bestimmt wird, muss immer etwas essigsaures Natron und viel freie Essigsäure enthalten. Da ein neutrales phosphorsaures Alkali durch Zersetzung mit neutralen Eisenoxydsalzen saurer wird, so löst sich in der ausgeschiedenen Mineralsäure etwas phosphorsaures Eisenoxyd auf, und die Reaction tritt zu früh ein. Die Gegenwart von essigsaurem Natron verhindert dies, weil die freie Mineralsäure davon aufgenommen und Essigsäure in Freiheit gesetzt wird.

Um die Richtigkeit der Bestimmung zu prüfen, bedient man sich einer titrirten Flüssigkeit von phosphorsaurem Natron, die man der Eisenlösung gleich stark macht. Da 358,36 phosphorsaures Natron 71,36 Phosphorsäure enthalten, so kommen auf 10 Grm. Phosphorsäure 50,218

Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron, welche zu 1 Liter gelöst werden. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man 20 bis 30 CC. in ein Becherglas, setzt essigsaures Natron und Essigsäure zu, und vollendet die Bestimmung in der beschriebenen Art. Man erhält dadurch ein Maass der Zuverlässigkeit der Bestimmungen. Wenn die verdünnte überschüssige Eisenoxydlösung längere Zeit mit dem Niederschlage in Berührung bleibt, so reisst letzterer noch mehr Eisenoxyd an sich, und seine Zusammensetzung ändert sich. Aus diesem Grunde ist angenommen worden, dass wenn bei genügendem Umschwenken die Reaction auf Eisenoxyd einmal erschienen ist, damit der Versuch als beendigt anzusehen sei. Wollte man so lange Eisenlösung zusetzen, bis die Reaction stehen bliebe, so würde dies ebensowohl lange Zeit dauern, als auch entschieden eine zu grosse Zahl geben.

Dagegen lässt sich noch eine Correction der Verdünnung anbringen, die man ein- für allemal ermittelt. Wenn in einem einzelnen Tropfen der gefällten Flüssigkeit so viel Eisenoxyd im Ueberschusse ist, dass eine Wirkung auf das Blutlaugensalz sichtbar sein soll, so muss in der ganzen Flüssigkeit schon eine merkbare Menge desselben vorhanden sein. Um dies zu prüfen, nehme man 50 CC. reines Wasser, setze etwas essigsaures Natron und Essigsäure zu, und lasse die Eisenalaunflüssigkeit hinzutropfen, während man nach einigen Tropfen immer den Betupfungsversuch mit Filtration ausführt. Sobald die blaue Farbe eintritt, liest man die Menge der Eisenlösung an der Bürette ab. Diese Menge ist nothwendig, um die Reaction hervorzubringen, und geht an der chemischen Wirkung ab. Man zieht die verbrauchte Menge für je 50 CC. Flüssigkeit dem Versuche ab.

b) Mit Uranoxydsalzen, nach Pincus.

Diese Methode ist von Dr. Pincus*) ermittelt worden. Zur Gewichtsanalyse ist die Fällung der Phosphorsäure durch Uransalze bereits von Knop angewandt worden. Sie hat mit der eben beschriebenen Bestimmung mit Eisenoxydsalzen grosse Aehnlichkeit, dabei aber einige entschiedene Vorzüge.

Wenn essigsaure Uranoxydlösung mit einer dreibasische Phosphorsäure enthaltenden Lösung in Berührung kommt, die keine freie Säure als Essigsäure enthält, so entsteht eine constante, in Essigsäure unlösliche Verbindung, die nach der Formel $2(Ur_2O_3) + PO_5$ zusammengesetzt ist, und ganz in Uebereinstimmung mit dem angenommenen Atomgewicht des Uranoxyds = 59,4, nach dem Glühen in 100 Thln. nahezu 20 Thle. Phosphorsäure und 80 Thle. Uranoxyd enthält, und es wird dabei die letzte Spur Phosphorsäure als diese Verbindung ausgefällt. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen geht noch Ammon in den Niederschlag über, die der

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 76, S. 2.

phosphorsauren Ammoniak-Bittererde entsprechende Verbindung bildend, ohne jedoch im Resultate etwas zu ändern. Man setzt zweckgemäss immer etwas Ammoniak- oder Salmiaklösung hinzu. Es kommt nun darauf an, durch ein sichtbares Zeichen das Ende der Fällung erkennbar zu machen. Ein solches ist in der Reaction mit Blutlaugensalzlösung von Pincus gefunden worden. Durch eine selbst sehr verdünnte Lösung von Blutlaugensalz entsteht ein brauner Niederschlag, der bei beiderseitiger Verdünnung noch rothbraun erscheint. Setzt man zu der Lösung von phosphorsaurem Natron Essigsäure und essigsaure Uranoxydlösung, so entsteht der oben erwähnte Niederschlag, welcher eine licht eigelbe Farbe hat. Sobald ein kleiner Ueberschuss von Uranoxydsalz in Lösung ist, giebt die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz die erwähnte braunrothe Färbung.

Hierbei zeigt sich nun der wesentliche Vorzug, dass man keine Filtration nothwendig hat, denn der ausgewaschene Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd wird von Blutlaugensalz nicht verändert, wie dies beim phosphorsauren Eisenoxyd allerdings der Fall ist. Man hat also nur die zwei Tropfen auf einem Porzellanteller so neben einander zu setzen, dass sie in einander laufen, wo dann in der Mitte der bräunliche Niederschlag entsteht.

Zur Titerstellung bedient man sich einer titrirten Lösung von phosphorsaurem Natron, welche im CC. 0,010 Grm. Phosphorsäure enthält und die aus 50,218 Grm. krystallisirten phosphorsauren Natrons durch Lösen zu 1 Liter hergestellt wird. Zur Vorsicht setzt man immer etwas essigsaures Natron hinzu. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man keine zu kleine Menge, etwa 50 CC., in ein Becherglas und lässt die Uranlösung hinzufliessen, bis die Erscheinung eintritt.

In einem besondern Falle wurden zu 50 CC. der phosphorsauren Natronlösung 27,1 CC. Uranlösung verwendet. Verdünnt man 271 CC. der Uranlösung zu 500 CC., so ist die Flüssigkeit der phosphorsauren Natronlösung an Werth gleich, was der Gleichheit aller Verhältnisse wegen immer vorzuziehen ist. Die Methode ist sehr schön, und giebt übereinstimmende Resultate.

Die Darstellung der Uranoxydlösung hat keine Schwierigkeit. Man bedient sich dazu am besten des käuflichen gelben Uranoxyds, was wenigstens oxydulfrei sein soll. Dies kann man durch Chamäleon leicht ermitteln. Die Essigsäure muss rein sein und frei von brenzlichen Stoffen, welche leicht Uranoxyd zu Oxydul reduciren. Man erhitzt das Uranoxyd mit der Essigsäure bis zur Lösung, filtrirt, bestimmt die Stärke der rohen Lösung und verdünnt sie dann, wie oben gezeigt wurde, zur Stärke der empirischen Phosphorsäurelösung. Um das Uranoxyd aus diesen Bestimmungen wieder zu gewinnen, sammelt man alle Niederschläge in einem hohen Glase mit Aufschrift, lässt absetzen, decantirt, und wäscht sie durch mehrmaliges Aufgiessen von Wasser, Absetzenlassen und Decantiren vollständig aus, bringt sie dann in eine Porzellanschale, erhitzt und giesst Natronhydratlauge zu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.

Nach einigem Kochen bringt man auf ein Filtrum, wäscht aus, und löst das Oxyd in warmer Essigsäure. Bei dem Zusatz von Natronhydrat verwandelt sich die gelblich grüne Farbe des Niederschlags in reines Orange. Eine kleine von der Essigsäure bleibende Trübung ist der etwa unzersetzte Theil des phosphorsauren Uranoxyds, welcher durch Filtration abgeschieden wird. Vollständiger geschieht die Zersetzung durch ein leicht schmelzbares Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, Chlorkalium und Kochsalz zu gleichen Theilen, in einer grossen Platinschale.

c) Mit Bleisalzen, vom Verfasser.

1 CC. $^3/_{10}$ Bleilösung = 0,007136 Grm. PO_5,
1 „ „ „ = 0,015536 „ $PO_5 + 3\,CaO$.

Das dreibasisch phosphorsaure Bleioxyd wurde in der ersten Auflage (II, S. 116) zur Bestimmung der Phosphorsäure mit halber Empfehlung vorgeschlagen. Bei dem wirklich vorhandenen Bedürfniss, eine wohlfeile und sichere Bestimmung der Phosphorsäure zu besitzen, wurden die Bleisalze noch einmal mit grosser Sorgfalt auf ihre Brauchbarkeit zu diesem Zwecke untersucht. Demnach wurden zunächst die Eigenschaften des dreibasisch phosphorsauren Bleioxyds genauer geprüft.

Es wurde dieses Salz, wie bei der Bestimmung, aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen, ausgewaschen und dann geprüft.

Phosphorsaures Bleioxyd mit destillirtem Wasser kalt behandelt und filtrirt, gab eine Flüssigkeit, welche weder von Schwefelwasserstoffwasser, noch Schwefelnatrium, noch neutralem chromsaurem Kali im geringsten afficirt wurde. Es ist also in Wasser so gut wie unlöslich; ebenso in kochendem Wasser, wenn die ersten Portionen abfiltrirt waren.

Phosphorsaures Bleioxyd mit essigsaurem Natron gekocht, und ebenso mit salpetersaurem Natron gekocht, gab Filtrate, in denen durch Schwefelnatrium und durch chromsaures Kali nur kleine Spuren von Blei angezeigt wurden. Es bildet also mit diesen Salzen keine Doppelsalze, in denen es eine grössere Löslichkeit hatte.

In kochender Essigsäure ist es dagegen etwas löslich. In den Filtraten bringen Schwefelnatrium einen schwarzen, chromsaures Kali einen gelben Niederschlag hervor, und gleichzeitig geben phosphorsaures Natron und salpetersaures Bleioxyd Niederschläge. Durch Abstumpfung der Essigsäure fällt phosphorsaures Bleioxyd nieder.

In sehr verdünnter Salpetersäure ist das phosphorsaure Bleioxyd bekanntlich merkbar löslich, und die Filtrate geben ebenfalls Reactionen auf Blei und Phosphorsäure. Demnach wäre die hier unvermeidliche Essigsäure der einzige Körper, der eine Störung in die Anwendung der Methode bringen könnte.

Um über die Zusammensetzung des Niederschlages Gewissheit zu erhalten, wurden analytische Versuche gemacht.

3,3425 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron gaben geglühtes phosphorsaures Bleioxyd 3,788 Grm. Nach den Atomgewichten ist

$$358{,}36 : 406{,}07 = 3{,}3425 : 3{,}788.$$

Ebenso gaben 1,075 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron 1,2202 Grm. geglühtes phosphorsaures Bleioxyd. Die Rechnung verlangt 1,218 Grm. Es ist demnach der Niederschlag dreibasisch phosphorsaures Bleioxyd.

Von Flüssigkeiten gebrauchen wir eine zehntel-phosphorsaure Natronlösung mit 35,836 Grm. des Salzes zu 1 Liter und eine $^3/_{10}$ Bleilösung, wozu wir der Sicherheit der Zusammensetzung wegen $^3/_{10}$ At. salpetersaures Bleioxyd oder, nach dem Atomgewicht 165,57, dreimal 16,557 = 49,671 Grm. Bleisalpeter zu 1 Liter auflösen. Diese beiden Flüssigkeiten sind nach ihrer Zusammensetzung gleichwerthig, weil 1 At. Phosphorsäure 3 At. Bleioxyd aufnimmt.

Man bringt die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit in eine Stöpselflasche von ungefähr 300 CC. Inhalt, verdünnt bis etwa 200 CC. mit etwas warmem (35 bis 40° C.) Wasser, setzt essigsaures Natron zu und lässt die $^3/_{10}$ Bleilösung einfliessen. So lange man noch deutliche Fällung bemerkt, fährt man mit Zugiessen fort, und sobald es zweifelhaft wird, schüttelt man um, und stellt die Flasche zum Absetzen hin. Wenn sich eine Schichte klarer Flüssigkeit gesondert hat, giesst man eine kleine Menge in ein Uhrglas oder eine Probirröhre ab, und setzt einige Tropfen Bleilösung zu, und wenn noch ein Niederschlag entsteht, giesst man die Probe in die Flasche zurück und fährt mit Zusetzen fort, bis kein Niederschlag mehr sichtbar wird. Es ist nun noch die Probe zu machen, ob ein Zusatz von essigsaurem Natron in der klaren Flüssigkeit einen Niederschlag erzeugt. Sobald dies stattfindet, war Salpetersäure in Freiheit gesetzt, die von dem Niederschlag etwas gelöst hielt. Durch essigsaures Natron oder durch einzelne Tropfen von kohlensaurem Natron wird die Salpetersäure gebunden und der Versuch kann beendigt werden.

Es ist aber auch möglich, dass die Fällung schon ganz geschehen war. Wenn nach Zusatz von essigsaurem Natron und Abklärung durch Bleilösung kein Niederschlag mehr entsteht, so ist der letzte Fall zu befürchten. Man lässt abklären und versucht, ob mit zehntel-phosphorsaurem Natron ein Niederschlag entsteht, und wenn dies der Fall ist, setzt man aus einer Pipette 1 CC. zehntel-phosphorsaures Natron hinzu, schüttelt um und geht nun mit Vorsicht bis zu Ende der Fällung. Den 1 CC. phosphorsaures Natron zieht man vom Resultate ab. Die Methode hat Aehnlichkeit mit der Silberfällung durch Kochsalz und hat auch einen ähnlichen neutralen Punkt in Bezug auf die Essigsäure, dagegen nicht in Bezug auf das essigsaure oder salpetersaure Natron. Die vollständige Fällung durch Bleilösung und rückwärts durch phosphorsaures Natron liegen um so weiter auseinander, je mehr freie Essigsäure vorhanden und je wärmer die Flüssigkeit ist. Es würde jedoch zu zeitraubend sein, diesen neutralen Punkt durch Versuche zu ermitteln, da sich die trübe

Flüssigkeit nicht so vollständig klärt, wie die Chlorsilberflüssigkeit. Meistens schwimmen einige Flocken des phosphorsauren Bleioxyds an der Oberfläche, die durch leichtes Bewegen sich etwas senken, und dadurch den Anschein geben, als wäre eine neue Fällung geschehen. Es ist darum zweckmässig, die jedesmalige Zusatzprobe, wenn die Flüssigkeit nicht ganz klar ist, in einem Uhrglase zu machen, welches man auf schwarzes Papier stellt. Man kann darin sehr leicht erkennen, ob ein neuer Niederschlag entsteht. Die Operation lässt sich wegen des Abklärens nicht in einem Zuge beendigen, und man muss ab und zu die Fällung vollenden.

50 CC. zehntel-phosphorsaures Natron erforderten zur vollständigen Fällung 50,1 CC. $^3/_{10}$ Bleilösung.

1 Grm. trockner dreibasisch phosphorsaurer Kalk wurde in wenig Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt, und dann essigsaures Natron zugesetzt und mit $^3/_{10}$ Bleilösung ausgefällt. Es wurden 64,3 CC. verbraucht. Diese mit 0,015536 multiplicirt geben **0,998** Grm. phosphorsauren Kalk.

Zu einer gleichen Menge phosphorsauren Kalkes wurden 64,4 CC. Bleilösung verbraucht. Dies giebt **1,00052** Grm. phosphorsauren Kalk.

Bei dieser Bestimmungsmethode der Phosphorsäure ist es nothwendig, dass die Lösung wegen des Bleisalzes frei von Salzsäure und Schwefelsäure sei. Dies muss durch die vorbereitenden Arbeiten erreicht werden. Am zweckmässigsten fällt man die Phosphorsäure unter Zusatz von salpetersaurem Kalk mit Ammoniak als dreibasisch-phosphorsauren Kalk, aus dem man durch Auswaschen diese Säuren entfernen kann. Den phosphorsauren Kalk spritzt man vom Filtrum herunter und zieht das Filtrum mit wenig Salpetersäure aus, und lässt die Flüssigkeit zu dem phosphorsauren Kalk laufen. Man setzt nun behutsam so viel Salpetersäure zu, bis der phosphorsaure Kalk gelöst ist, verdünnt, setzt dann eine genügende Menge essigsaures Natron zu und nimmt dann die Fällung vor.

Aus diesen Thatsachen kann man die Anwendbarkeit der Methode ersehen.

d) Dieselbe Methode, modificirt von Schwarz *).

Er verzichtet darauf, die Phosphorsäure mit einer eben genügenden Menge der Bleilösung zu fällen, sondern giebt einen kleinen abgemessenen Ueberschuss hinzu und misst diesen zurück mit doppelt chromsaurem Kali, und das Ende der Fällung des Bleisalzes erkennt er dadurch, dass ein kleiner Ueberschuss des einfach chromsauren Kalis mit neutraler Silberlösung eine rothe Färbung von chromsaurem Silberoxyd hervorbringt.

Es ist am besten, die Bleilösung zu $^3/_{10}$ normal anzunehmen mit 49,671 Grm. salpetersaurem Bleioxyd und der entsprechenden Menge es-

*) Dingl. polyt. Journ. 169, 294; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 253; vgl. Pogg. 73, 132.

sigsauren Natrons im Liter, und statt des doppelt chromsauren Kalis einfach chromsaures Kali zu nehmen. Da sich nämlich Bleioxyd mit Chromsäure zu gleichen Atomen verbindet, so wird durch die Anwendung von doppelt chromsaurem Kali die Flüssigkeit gegen Ende immer saurer, wenn auch nur von freier Essigsäure, allein in dieser ist das chromsaure Silberoxyd nicht unbedeutend löslich. Man hat deshalb bei Anwendung des doppelt chromsauren Kalis gegen Ende immer die freie Säure abzustumpfen, um die Empfindlichkeit der Reaction wieder herzustellen. Bei einfach chromsaurem Kali bleibt die Neutralität ungeändert. Letzteres Salz (CrO_3, $KO = 97{,}35$) würde als $^3/_{10}$ normal mit $3 \times 9{,}735 = 29{,}205$ Grm. abzuwägen und zu 1 Liter zu lösen sein. Es ist dann gleichwerthig mit der $^3/_{10}$ normalen Bleilösung. Die Operation wird nun in folgender Weise ausgeführt. Das phosphorsaure Salz wird in Lösung gebracht, und wenn es nicht in Wasser löslich ist, in Salpetersäure gelöst und mit essigsaurem Natron versetzt. Fallen hierbei phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde heraus, so müssen diese besonders untersucht werden. Man fällt nun das phosphorsaure Salz mit der $^3/_{10}$ Bleilösung in einem kleinen Ueberschuss, erhitzt zum Absetzen und filtrirt, oder wenn man das Volum des sehr compacten Niederschlags nicht beachtet, so verdünnt man zu 300 CC., lässt absetzen, und nimmt 100 CC. zur Rückmessung heraus. Hierin stumpft man nun die Säure soweit ab, dass noch kein Niederschlag entsteht, und lässt nun die $^3/_{10}$ einfach-chromsaure Kalilösung aus der Bürette hinzufliessen. Die Probe wird auf einem Porzellanteller gemacht. Man setzt mit einer ausgezogenen Röhre kleine Tropfen einer neutralen salpetersauren Silberlösung auf, und betupft diese mit der Flüssigkeit, welche geprüft werden soll. Ist alles Blei gefällt, und ein kleiner Ueberschuss von Chromsäure vorhanden, so entsteht die lebhaft rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds, welche in dem gelben Niederschlag sehr deutlich erkannt werden kann.

Uranoxyd.

§. 162. Die Bestimmung des Uranoxyds kann durch die umgekehrte Operation der Phosphorsäurebestimmung (S. 422) geschehen. Die freie Säure des Uranoxydsalzes wird durch Zusatz von essigsaurem Natron in Essigsäure umgesetzt. In die Bürette nimmt man die empirische Phosphorsäurelösung von 50,218 Grm. krystallinischen phosphorsauren Natrons im Liter. Da das Uranoxyd in der phosphorsauren Verbindung 80 Procent, die Phosphorsäure 20 Procent ausmacht, so ist 1 CC. der empirischen Phosphorsäurelösung = 0,040 Grm. Uranoxyd. Man lässt die Phosphorsäurelösung zulaufen, bis zwei ineinander laufende Tropfen von der zu untersuchenden Lösung und von Blutlaugensalzlösung keine braune Färbung

mehr erzeugen. Wenn überhaupt bei einem so selten vorkommenden Metalle eine Maassanalyse wünschenswerth ist, so kann sie in dem beschriebenen Verfahren gefunden werden.

Kupfer.

a) Durch Schwefelnatrium, nach Pelouze.

§. 163. Nach dieser Methode wird das Kupfer aus einer ammoniakalischen, also intensiv blauen Kupferoxydlösung durch eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium gefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der so erzeugte Niederschlag Einfach-Schwefelkupfer, CuS, das sich schwierig absetzt. Um das Absetzen zu befördern und dadurch die Farbe der Flüssigkeit sichtbar zu machen, wird die Fällung nach Pelouze bei 60 bis 80° C. bewirkt, der entstehende Niederschlag ist dann ein Oxysulfuret 5 CuS + CuO, welches sich rascher absetzt und weniger leicht oxydirt. Operirt man bei noch höherer Temperatur, etwa bei 90 bis 100° C., so besteht der Niederschlag aus noch oxydreicherem Oxysulfuret und es bleibt eine unbestimmte Menge Kupfer als Oxydul in der Flüssigkeit, ohne sie zu färben. Man hat also diesen Umstand zu vermeiden. Zur Bestimmung verdünne man die kupferblaue Flüssigkeit mit destillirtem Wasser zu etwa 200 CC., erwärme sie bis zu 75° C., was man durch ein Thermometer prüfen kann, und lasse die Schwefelnatriumflüssigkeit aus einer Blasebürette in die Flüssigkeit einlaufen. Durch lebhaftes Umschwenken klärt sich die Flüssigkeit vollständiger. Man geht damit so lange vor, bis keine Spur der blauen Flüssigkeit mehr sichtbar ist. Als Urmaass dient eine reine ammoniakalische Kupferlösung, welche 10 Grm. reines Kupfer im Liter enthält. Man kann dazu 10 Grm. Rothkupferdraht in Salpetersäure lösen, mit Ammoniak übersättigen und zu 1 Liter verdünnen, oder 39,356 Grm. reinen Kupfervitriol, welche 10 Grm. Kupfer enthalten, in Wasser lösen und mit Ammoniak übersättigen, dann zu 1 Liter verdünnen. Von dieser Flüssigkeit misst man 50 CC. ab und entfärbt sie in gleicher Art mit der Schwefelnatriumlösung. Die verbrauchten CC. entsprechen 0,5 Grm. Kupfer. Wenn die Flüssigkeit entfärbt ist, und mit dem einfallenden Schwefelnatrium noch eine braune Färbung zeigt, so ist der Versuch eigentlich verdorben, weil die Flüssigkeit zu warm war. Man muss ihn dann wiederholen. Es ist deshalb immer zu rathen, die Probe auf 200 CC. zu verdünnen, und davon 100 CC. zu einer Bestimmung zu verwenden.

Diese Methode ist auf vielen Kupferhütten in alleiniger Anwendung. Man kann nicht leugnen, dass sie sowohl in der Ausführung und der Beurtheilung grosse Schwierigkeiten darbietet. Der gegründetste Einwurf

gegen dieselbe ist die verschiedenartige Fällung des Kupfers je nach der Höhe der Temperatur, die man doch nicht so ganz in seiner Gewalt hat; ferner ist auch die blaue Farbe der Kupferlösung ein nicht hinreichend deutliches Merkmal der vollständigen Zersetzung, da solche Lösungen bereits bis zum Farblosen verdünnt noch deutliche braune Fällungen mit Schwefelnatrium geben. Es scheint demnach richtiger, die blaue Farbe der Lösung ganz ausser Acht zu lassen und nur auf die vollständige Fällung des Kupfers zu sehen, und um zugleich die Unsicherheit der Temperatur zu vermeiden, müsste man die Fällung bei einer niederen, 30 bis 40° C. nicht übersteigenden Wärme vornehmen.

Es giebt dazu zwei Wege.

1. Man sucht einen kleinen Ueberschuss des Fällungsmittels durch ein Reagenz sichtbar zu machen, oder

2. man sucht die Operation so einzurichten, dass man in der Flüssigkeit die Vollendung der Fällung erkennt.

Schwefelnatrium wird, wie unter Zink (Seite 406) gezeigt wurde, sehr scharf von einer alkalischen Bleilösung angezeigt. Man bringt die ammoniakalische Kupferlösung unter die Schwefelnatriumbürette und lässt einlaufen, so lange man noch blaue Farbe oder einen entstehenden braunen Niederschlag bemerkt. Von nun an bringt man einen Tropfen der alkalischen Bleilösung zuerst auf ein Stück Filtrirpapier, und setzt daneben einen Tropfen der schwarzen Kupferlösung. Das Schwefelkupfer setzt sich sogleich auf das Papier fest und die sich vermischenden Wasserkränze beider Tropfen geben die Erscheinung. Es macht, wie bei dem Zink, einen Unterschied in der Erscheinung, welchen Tropfen man zuerst aufsetzt. Setzt man Blei zuerst auf, so entsteht ein fast schwarzer Strich am Umfange des Bleitropfens; setzt man aber die Schwefelnatrium haltige Flüssigkeit zuerst auf, so entsteht eine breite verwaschene Färbung. Der Grund dieses Unterschiedes liegt in der ungleichen Concentration der beiden Flüssigkeiten. Die sehr verdünnte Schwefelnatriumlösung findet am Rande der concentrirten Bleilösung genug Blei, um allen ihren Schwefelgehalt abzugeben; dagegen findet die Bleilösung in dem verdünnten und bereits ausgelaufenen Tropfen der Schwefelnatriumlösung überall sehr wenig, und kann also eine längere Strecke fortziehen und überall Fällung bewirken, die nun weniger sichtbar ist. Es bleibt also Regel: die concentrirteste Flüssigkeit, die immer der Indicator ist, muss zuerst aufgesetzt werden. Sobald die sichelförmige schwarze Linie erscheint, ist der Versuch beendigt.

Man misst 50 CC. der Kupferlösung = 0,5 Grm. Kupfer ab und bestimmt den Titer der Schwefelnatriumlösung durch dieses Verfahren, und verdünnt die Schwefelnatriumlösung zur Concentration der Kupferlösung.

In einem bestimmten Falle waren 50 CC. Kupferlösung = 18,6 CC. Schwefelnatriumlösung, und demnach der Werth der Schwefelnatriumlösung $= \frac{0,5}{18,6} = 0,02688$ Grm. Kupfer für den CC. Mit diesem Titer

wurden 2 Grm. Kupfervitriol gemessen, und dazu 18,8 CC. Schwefelnatrium verbraucht. Diese geben 0,505344 Grm. Kupfer, und die Berechnung fordert 0,508 Grm.

Von dem erwähnten Schwefelnatrium mussten, da 18,6 CC. = 50 CC. Kupferlösung waren, 186 CC. zu 500 CC. verdünnt werden. Als dies geschehen war, erforderten 25 CC. Kupferlösung 25,5 CC. Schwefelnatrium. Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt an der eingetretenen Verdünnung. Bei allen Betupfungsanalysen gehört ein gewisser Ueberschuss des Fällungsmittels dazu, um eine Reaction auf Papier sichtbar zu machen. Je grösser die Menge der Flüssigkeit, eine desto grössere Menge des Fällungsmittels ist dann im Ganzen vorhanden. Man muss demnach eine Correction der Verdünnung anbringen.

Bei 25 CC. Wasser waren 0,3 CC. der Schwefelnatriumlösung, die der Kupferlösung gleich gemacht war, zur Hervorbringung der Reaction nothwendig; bei 50 CC. Wasser wurden 0,75 CC., bei 100 CC. 1,3 CC. gefunden. Man hätte also im Allgemeinen 1,3 Procent des Volums der Flüssigkeit sowohl bei der Titerstellung als bei dem Versuche von der Schwefelnatriumlösung abzuziehen. Dies ist eine Operation, die leicht auszuführen ist und die bei einigermaassen gleichem Volum der Flüssigkeiten auch umgangen werden kann. Es wurde nun noch die vollständige Fällung in anderer Weise bewirkt.

Man verdünnt die Kupferlösung je nach ihrem muthmaasslichen Gehalt in einem etwas hohen und schmalen Stöpselglase bis zu 200 bis 300 CC., wozu man ausgekochtes warmes Wasser von 35 bis 40° C. nimmt. Man bewirkt die Fällung in der Stöpselflasche und befördert das Absetzen des Niederschlages durch heftiges Schütteln. Frisch gefälltes Schwefelkupfer färbt die Flüssigkeit fast durchsichtig braun. Schüttelt man heftig, so schlägt sich das suspendirte Schwefelkupfer auf das bereits gefällte ab, und die Flüssigkeit erscheint wasserhell über dem Niederschlage. So lange man am Rande der klaren Flüssigkeit braune Fällungen entstehen sieht, lässt man zufliessen und schüttelt zuweilen um. Sobald dies zweifelhaft wird, lässt man so weit absetzen, dass eine fingerdicke Schicht einer klaren Flüssigkeit darüber steht. Jetzt lässt man aus der Bürette einzelne Tropfen an der inneren Wand des Halses der Schüttelflasche ablaufen, und beobachtet, ob noch eine braune Fällung entsteht. Diese Reaction ist so empfindlich, dass die Fällung sich mit einem einzelnen Tropfen entscheidet. Sie hat Aehnlichkeit mit der Silberbestimmung von Gay-Lussac, und da die Unlöslichkeit des Schwefelkupfers wohl so gross wie die des Chlorsilbers ist, und die Klärung fast noch leichter und vollständiger geschieht, so gehört diese Bestimmung zu den ganz scharfen. Man muss sich nur einige Zeit nehmen und ab und zu die Fällung beendigen. Hat sich der Niederschlag einmal recht gut abgesetzt, so thut er dies nachher um so leichter. So lange noch Kupfer in der Lösung ist, scheidet sich der Niederschlag vollständiger ab, und die Flüssigkeit ist wasserhell. Ist aber Schwefelnatrium vorwaltend, so

nimmt die Flüssigkeit eine opalisirend grünliche Farbe an und das Absetzen geschieht langsamer.

Man nimmt den Titer, wie oben gesagt wurde, mit 50 CC. Kupferlösung, und verdünnt dann die Schwefelnatriumlösung zu derselben Stärke wie die Kupferlösung. Dies hat den Vorzug, dass man eine überstürzte Analyse sehr leicht wieder in Ordnung bringen kann. Man setzt 1 CC. Kupferlösung zu und beendigt die Fällung mit grosser Vorsicht, indem man nachher 1 CC. von der schliesslichen Zahl des Schwefelnatriums abzieht. Die Betupfungsmethode geht rascher.

b) Mit Cyankalium.

Diese Bestimmungsmethode ist die umgekehrte der Blausäurebestimmung (S. 339). Bringt man zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd Cyankalium, so verschwindet die blaue Farbe, indem sich farbloses Kupfercyanürkalium, bildet. Das vollständige Verschwinden der Farbe ist das Ende der Erscheinung. Man beobachtet sie am besten in einer recht weissen Porzellanschale. Die Erscheinung ist deutlich und leicht festzuhalten, allein die Methode giebt keine recht befriedigende Resultate, wenn nicht alle Verhältnisse gleich sind. Sie kann deshalb nicht unbedingt den Hüttenleuten empfohlen werden. Es ist wesentlich, dass die Cyankaliumlösung ganz farblos und frisch bereitet sei. Die Handhabung eines so giftigen Stoffes, wie das Cyankalium, dient ebenfalls nicht zur Empfehlung.

c) Galetti*) hat die Ausfällung des Kupferoxyds durch eine titrirte Lösung von Blutlaugensalz (50,225 Grm. im Liter) empfohlen, ohne dabei anzugeben, durch welches Zeichen das Ende der Reaction erkannt werden soll. Man muss also vermuthen, dass er eine Tüpfeloperation auf Filtrirpapier mit einer verdünnten Eisenchloridlösung vornimmt, wobei das Eintreten der blauen Zone das sichtbare Zeichen sein soll. Diese Art Fällungen und Prüfungen gehören zu den ungenauesten, einmal, weil die Niederschläge immer von dem Fällungsmittel mit niederreissen, dann aber, weil der Fällungspunkt schon ansehnlich überschritten ist, wenn die dünne Schichte Flüssigkeit auf dem Filtrirpapier eine sichtbare Reaction giebt. Ausserdem hat der braunrothe Niederschlag von Kupfereisencyanür die böse Eigenschaft sich ins Papier hineinzuziehen und nicht an der ersten Aufsetzstelle haften zu bleiben. Bringt man ihn frisch gefällt auf ein Filtrum, so läuft die ganze Flüssigkeit braunroth durch und das Filtrum wird bald vollkommen verstopft. Aehnlich verhält sich auch das rothe Blutlaugensalz. Die Arbeit von Galetti enthält übrigens keine Belege, woraus man die Brauchbarkeit der Methode beurtheilen könnte.

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 135.

§. 164. Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Zehntelsilberlösung ist gleich
142. Schwefelwasserstoff . . .	SH	17	0,0017 Grm.

Schwefelwasserstoff setzt sich mit einer Silberlösung in Schwefelsilber um. Der Niederschlag ist dunkelbraun und ballt beim Schütteln sehr leicht zusammen, wenn das Silber im geringsten Ueberschuss vorhanden ist. Man könnte es mit einiger Aufmerksamkeit leicht erreichen, den Schwefelwasserstoff gerade auszufällen; jedoch darf man bei einem flüchtigen Körper nicht in dieser Art verfahren, sondern man muss sogleich seine ganze Menge durch einen Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung fällen. Nichts ist leichter, als die Menge des überschüssig zugesetzten Silbers zu bestimmen. Man filtrirt, setzt etwas einfach-chromsaures Kali und einige Tropfen kohlensaures Natron zu, und lässt nun Zehntelkochsalzlösung einfliessen, bis das chromsaure Silberoxyd eben entfärbt ist. Auch kann man die erste Operation in einer 300 CC. Flasche ausführen, nach der Fällung bis an die Marke anfüllen, und nach dem Absetzen des Niederschlages 100 CC. davon abgiessen und diese mit Kochsalzlösung abtitriren. Alsdann findet keine Filtration statt.

Enthält die Flüssigkeit, welche auf Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, Chlormetalle, so bestimmt man in einer gleichen Menge derselben nach Verdunstung des Schwefelwasserstoffs das Chlor mit Silber und chromsaurem Kali. Fällt man jetzt in der unveränderten Flüssigkeit bis zum Ueberschiessen des Silbers, so hat man zusammen den Schwefelwasserstoff und das Chlor gefällt. Zieht man das im Filtrat durch Kochsalz bestimmte überschüssige Silber und jenes dem Chlor entsprechende von der ganzen Menge der zugesetzten Silberlösung ab, so bleibt die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Menge übrig.

Die Methode ist sehr scharf wegen der bestimmten Zersetzung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff. Sie hat den Vortheil, dass von Anfang an nach dem Zusatze des Silbers kein Verlust mehr möglich ist, so dass man in aller Ruhe fortarbeiten kann.

Schwefel in Verbindung mit Alkalimetallen kann in gleicher Art bestimmt werden, und es hängt von dem Ausspruch anderer Versuche ab, als was der gefundene Schwefel anzusehen ist. In einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Schwefelalkalimetall kann man den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit metallischem Silber entfernen, und im

Filtrat das Schwefelmetall nach obiger Weise bestimmen. Bestimmt man auch einmal den ganzen Gehalt an Schwefel durch Silberlösung, so hat man alle Angaben, um sowohl den Schwefelwasserstoff als das Schwefelmetall zu bestimmen.

Unterschweflige Säure bestimmt man am besten in einer neuen Probe, aus der mit ammoniakalischer Zinklösung der Schwefel gefällt ist.

Harnstoff.

Empirische Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd: 77,2 Grm. reines Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salpetersäure zu 1 Liter gelöst. 1 CC. dieser Lösung = 0,010 Grm. Harnstoff. §. 165.

Die Bestimmung des Harnstoffs ist von Liebig in einer neuen Weise bewirkt worden, die von den früheren Methoden wesentlich abweicht. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmälig zusetzt und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlensaures Natron oder mit kohlensaurem Kalk von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweissen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in verdünnter Salpetersäure aber sehr leicht löslich ist. Derselbe hat in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem weissen Quecksilberpräcipitate. Fährt man mit dem Zusatze von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen einfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat annimmt. Filtrirt man die Flüssigkeit in diesem Zeitpunkte, so enthält sie keine merkbare Menge von Harnstoff mehr; derselbe ist vollständig gefällt. Dieser amorphe Niederschlag enthält nach vielfach von Liebig angestellten Analysen stets auf 1 Atom Harnstoff 4 Atome Quecksilberoxyd.

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlensaurem Natron weiss; lässt man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlages, er wird krystallinisch und enthält nunmehr 3 At. Quecksilberoxyd. 1 At. Quecksilberoxyd ist in die saure Lösung zurückgegangen, und diese giebt nun mit kohlensaurem Natron einen gelben Nieder-

schlag. Es geht daraus hervor, dass die Bestimmung des Harnstoffs auf diesem Wege in einem Zuge beendigt werden müsse.

So lange die mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte Harnstofflösung mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag giebt, ist noch kein Ueberschuss von Quecksilbersalz vorhanden. Es entsteht dieser weisse Niederschlag nur in Folge der Abstumpfung der freien Salpetersäure, worin der Harnstoffniederschlag löslich ist.

Um aber die Reaction mit kohlensaurem Natron hervorzubringen, muss eine gewisse Menge Quecksilbersalz im Ueberschusse vorhanden sein. Diese Menge ist in etwas von der Menge der Flüssigkeit abhängig, zu welcher die Quecksilberlösung hinzukommt.

Es hat sich durch Versuche herausgestellt, dass 0,1 Grm. Harnstoff, zu 10 CC. Flüssigkeit gelöst, 10 CC. einer Quecksilberlösung, welche 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, zur Hervorbringung der gelben Reaction erfordert, während nach der Formel nur 0,720 Grm. Quecksilberoxyd nothwendig gewesen wären. Es enthält demnach ein jedes Cubikcentimeter der Quecksilberlösung einen Ueberschuss von 0,0052 Grm. Oxyd. Demnach wird die Maassflüssigkeit in dieser Stärke dargestellt, dass 1 CC. 0,0772 Grm. oder 1 Liter 77,2 Grm. Quecksilberoxyd enthält.

Liebig giebt ausführlich das Verfahren an, wie man diese Maassflüssigkeit auf Harnstoff stellen könne. Es dürften aber dabei viel abweichendere Flüssigkeiten hervorgebracht werden, als wenn man die von ihm ermittelten Mengen Substanz in reinem Zustande zu bestimmten Räumlichkeiten auflöst. Ich ziehe den folgenden Weg vor.

Da man metallisches Quecksilber sehr schwer in bestimmten Mengen abwägen kann, und da man Quecksilberoxyd sehr leicht rein und trocken haben kann, so ist die Darstellung der Maassflüssigkeit aus Quecksilberoxyd am meisten zu empfehlen. Das Quecksilberoxyd kann man sich aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul durch Brennen in einer Porzellanschale leicht bereiten. Auch erhält man im Handel Oxyd, welches zu diesen Zwecken rein genug ist, weil hier die grosse Reinheit, wie wir sie bei Anwendung des Kaliumeisencyanids zur Bestimmung des Chlors als nothwendig erkannt haben, gar nicht erfordert wird. Ein Quecksilberoxyd, welches beim Erhitzen auf Platinblech keinen ins Gewicht fallenden Rückstand zurücklässt, kann unbedenklich verwendet werden.

Es werden 77,2 Grm. Quecksilberoxyd genau abgewogen, in einer Porzellanschale unter Erwärmung in wenig reiner Salpetersäure gelöst, zur Syrupdicke abgedampft und dann zu 1 Liter verdünnt. Nöthigenfalls wird noch so viel Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat.

Der Gründe, warum wir der Quecksilberlösung keine systematische Stärke, Normal oder Zehntelnormal, geben, sind zwei:

1. Die Zehntellösung, mit 10,8 Grm. Oxyd im Liter, ist zu verdünnt, um die Reaction mit kohlensaurem Natron zu geben, und es wür-

den für 0,2 Grm. Harnstoff grosse Mengen, bis zu 140 CC. Flüssigkeit erfordert werden, was ein mehrmaliges Füllen der Bürette erheischen würde.

2. Eine normale Stärke ist wegen der eigenthümlichen Reaction, welche einen Ueberschuss des Fällungsmittels erfordert, ebenfalls ohne Nutzen. Um deshalb den Harnstoff sogleich in Procenten zu erhalten, ist die empirische Stärke beibehalten worden.

Hat man 10 CC. einer Harnstofflösung abgemessen, so sind die bis zur Hervorbringung der Reaction verbrauchten Cubikcentimeter, nachdem man das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt hat, Procente von Harnstoff. Da 1 CC. der Quecksilberflüssigkeit 0,010 Grm. Harnstoff anzeigt, so werden 10 CC. 0,1 Grm. Harnstoff anzeigen. 0,1 Grm. ist 1 Procent von den 10 CC. der Harnstofflösung, und die 10 CC. der Quecksilberlösung geben, wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken rückt, 1,0 Procent. Der Versuch wird dann in der folgenden Art gemacht. Man pipettirt 10 CC. der Harnstofflösung in eine Flasche, aus welcher sich leicht ausgiessen lässt, und bestreicht den Rand noch mit etwas Talg. Jetzt lässt man die Quecksilberlösung einfliessen. So lange man noch Niederschlag entstehen sieht, fährt man damit fort. Sobald dies zweifelhaft wird, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und bringt einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron hinzu. Sobald nun ein weisser Niederschlag entsteht, giesst man ihn von dem Uhrglase in die Flasche zurück, und lässt eine neue Menge Quecksilberoxydlösung hinzu, etwa $^1/_2$ CC. auf einmal, und wiederholt dieselbe Probe. Wenn an der Berührungsstelle des kohlensauren Natrons mit der Flüssigkeit die leiseste Spur einer gelben Färbung erscheint, ist die Operation beendigt. Um hierbei die richtige Stärke der Reaction zu erkennen, wägt man nur 0,1 Grm. reinen Harnstoff ab, löst in 10 CC. Wasser und setzt 10 CC. Quecksilberlösung hinzu. Jetzt giesst man eine Probe auf ein Uhrglas, und bringt zwei Tropfen kohlensaure Natronlösung hinzu. Dieselbe Erscheinung, die jetzt eintritt, muss man auch bei Versuchen mit unbekannten Mengen hervorzubringen suchen.

Fig. 104.

Kohlensaures Natron.

Zum Eintröpfeln des kohlensauren Natrons bedient man sich der schon früher beschriebenen Pipette mit Kautschukbeutel, Fig. 104, welche beim leisesten Drucke eine beliebige Menge der Flüssigkeit ausfliessen lässt.

Die gleichzeitige Berücksichtigung anderer, störender Stoffe, wie Phosphorsäure und Kochsalz, wird im praktischen Theile unter der Harnanalyse berührt werden.

Bei der Fällung des Niederschlages durch das salpetersaure Quecksilberoxyd wird die Flüssigkeit stark sauer, weil die Salpetersäure austritt, die mit dem niedergeschlagenen Quecksilberoxyd in Verbindung war. Es giebt auch kein eigentliches Mittel dies zu vermeiden, da man eine basische Quecksilberoxydlösung nicht darstellen kann, und aus einer neutralen Lösung schon das Quecksilberoxyd von selbst herausfällt. Kohlensaure Bittererde zersetzt schon allein das salpetersaure Quecksilberoxyd, in welchem sich die Salpetersäure fast wie eine freie Säure verhält.

Man kann einzig nur von Zeit zu Zeit einige Tropfen kohlensaures Natron zusetzen, so lange dies einen rein weissen Niederschlag erzeugt. Die Reaction wird dadurch empfindlicher, weil sich jetzt auf dem Uhrglase eine kleinere Menge des weissen Niederschlages ausscheidet, der gelbe also um so leichter sichtbar wird.

Traubenzucker.

$C_{12}H_{12}O_{12} = 180.$

(Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Stärkezucker, Harnzucker.)

§. 166. Der wasserfreie, bei 100° C. vollständig ausgetrocknete Traubenzucker besteht aus gleichen Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der gewöhnliche krümliche Traubenzucker enthält ausserdem noch 2 Atome Wasser. Der nach dem patentirten Verfahren von Fr. Anthon bereitete feste Traubenzucker enthält nur 1 Atom Wasser und ist also $C_{12}H_{12}O_{12} + HO$. Bei der Bestimmung des Traubenzuckers können wir nur auf den wasserfreien zurückgehen. Um die Löslichkeit des Traubenzuckers in Wasser zu prüfen, schüttelt man überschüssiges Pulver davon mit destillirtem Wasser und lässt mehrere Tage stehen. Die Stärke der Lösung nimmt sehr lange zu. Erwärmung ist nicht anzuwenden. 1 Thl. wasserfreier Zucker braucht bei 15° C. (12° R.) 1,224 Thle. Wasser, oder in 100 Thln. Wasser lösen sich 81,68 Thle. Traubenzucker.

Der Traubenzucker mit 1 At. Wasser braucht bei derselben Temperatur 1,119 Thle. Wasser und es sind gelöst in 100 Thln. Wasser 89,36 Thle. Zucker; und der zweiatomige Zucker gebraucht 1,022 Thle. Wasser, oder auf 100 Gewichtstheile Wasser kommen 97,85 Thle. Zucker.

Je mehr Wasser und fremde Stoffe der Traubenzucker enthält, desto

löslicher ist er. Die grösste Verunreinigung ist ein Zwischenglied des Zuckers bei seiner Bildung aus Stärke, nachdem die Jod- und Weingeistreaction auf Stärke und Dextrin aufgehört hat, wo er noch nicht in Traubenzucker übergegangen ist und dennoch kein Dextrin mehr ist. Das specif. Gewicht der bei 15° C. gesättigten Lösung von reinem Traubenzucker ist 1,206 und um so höher, je unreiner der Zucker ist. Anthon*) hat eine sehr schätzbare Tabelle gegeben, um aus dem blossen specif. Gewichte der gesättigten Lösung die Procente fremder Beimischungen zu erfahren. So hat z. B. ein Stärkezucker, dessen gesättigte Lösung ein specif. Gewicht von 1,2522 hat, 25 Procent fremder Beimischungen, und bei einem specif. Gewicht von 1,2815 sogar 45 Procent fremder Stoffe. Die Grundlage zu den folgenden Bestimmungsmethoden bildet der reine feste trockne Stärkezucker, dessen gesättigte Lösung ein specif. Gewicht von 1,206 hat. Bis jetzt kennt man keine andere sichere Bezugsquelle dieses Körpers als Titerstoff, als Fr. Anthon in Prag selbst, oder die nach seinem Patente arbeitenden Fabriken. Ich verdanke ihm ebenfalls eine genügende Menge der reinen Substanz, um die Methode genau studiren zu können. Man zerreibt den harten trocknen Stärkezucker zu Pulver und trocknet ihn in einem Gefässe aus, welches von aussen in kochender Kochsalzlösung steht, und durch welches ein Strom getrockneter Luft durch einen Aspirator durchgesaugt wird. Nach vollständiger Trocknung bewahrt man ihn in einem Glase, welches mit Kork und einem Chlorcalciumrohre geschlossen ist.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers gründet sich auf die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung. Das Kupferoxyd ist jedoch nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich, welche fixe organische Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, enthalten. Wenn eine solche Kupferlösung mit Traubenzucker erwärmt wird, so wird sie zuerst grünlich und trüb, dann wechselt die Farbe rasch bei fortdauernder Erwärmung durch verschiedene Töne von Braun und Grün, bis sie endlich durch ein dunkles Roth in ein brennendes Roth übergeht.

Mit dieser Flüssigkeit wurde zuerst die Gegenwart des Traubenzuckers von Trommer entdeckt, und später von Barreswill bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling**) bearbeitet und wird nach seinem Vorgange noch heute ausgeübt. Er bestimmte das Verhältniss des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege, und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmässigsten schien.

Fehling fand, indem er zu einem bestimmten Volum der Kupferlösung eine titrirte Lösung von bei 100° C. getrocknetem Traubenzucker zusetzte, bis das Kupfersalz vollkommen zersetzt war, dass auf 1 Atom Traubenzucker 10 Atome Kupfervitriol kamen. Diese Thatsache wurde

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 151, S. 221.
**) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 106.

auch von Neubauer und Anderen bestätigt. Danach würden 180 Traubenzucker 1246,8 Grm. Kupfervitriol zersetzen, oder auf 5 Grm. Traubenzucker kommen 34,64 Grm. Kupfervitriol.

Es wird demnach die Fehling'sche Flüssigkeit in der Art bereitet, dass man 34,64 Grm. reinen Kupfervitriol abwägt und ihn in etwa 160 CC. Wasser auflöst; auf der anderen Seite löse man 150 Grm. neutrales weinsaures Kali in 600 bis 700 CC. ätzender Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht in der Literflasche selbst auf und setze die Kupferauflösung allmälig unter Umrütteln hinzu. Nach geschehener Vermischung und Auflösung fülle man die Literflasche bis an die Marke an. Von dieser Flüssigkeit wird eine bestimmte Menge abgemessen, gewöhnlich 100 CC., und in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, wobei sie selbst nicht getrübt werden darf, und dann wird die zuckerhaltige Flüssigkeit aus einer Blasebürette (S. 21) hinzugefügt. Es ist wesentlich, dass die trocknen Seiten der Porzellanschale nicht erhitzt werden, weshalb man diese Schale auf einen passenden Metallring setzt. Man rührt die Flüssigkeit mit einem Glasstreifen, der von Scheibenglas abgeschnitten ist, leise um. Sobald die Flüssigkeit kochend heiss ist, mässigt man die Flamme, dass sie nicht mehr wirklich kocht, und bläst die Zuckerlösung auf den in der Flüssigkeit stehenden Glasstab, so dass sie sich auf der Oberfläche verbreitet. Man rührt nicht um, sondern wartet 5 bis 6 Secunden lang, wo sich auf der Oberfläche ein leichtes gelbgrünliches Wölkchen zeigt, welches Kupferoxydulhydrat ist. Jetzt rührt man um, wodurch es verschwindet, und so fährt man mit dem Zusatze der Zuckerlösung fort, bis sich in der ruhigen Flüssigkeit dieses Wölkchen nicht mehr zeigt. Der rothe Niederschlag erscheint um so dunkler, je blauer die Flüssigkeit ist, und wird mit zunehmender Zersetzung der Kupferlösung immer brennender roth. Die Farbe der Flüssigkeit zu beachten nützt nur bei ganz reinen Stoffen, bei allen natürlichen zuckerhaltigen Säften ist entweder schon Farbe vorhanden, oder sie bildet sich aus der Einwirkung des Aetznatrons auf andere Stoffe. Die Bildung der gelben Schichte von Kupferoxydul ist das einzige sichere Zeichen, das Ende der Operation zu beurtheilen. Da das Kupferoxydul sich nach einigem Erhitzen ziemlich leicht absetzt, so hat man versucht, mit chemischen Reagentien die Gegenwart von Kupfer nachzuweisen. Aber weder Blutlaugensalz, noch Schwefelnatrium, noch die Löthrohrprobe mit Chlorsilber*) sind so bequem als die Beobachtung der Flüssigkeit selbst, da sie die Arbeit in eine Tüpfeloperation verwandeln, bei der alles von der vollständigen Absetzung des Kupferoxyduls abhängt.

Die Fehling'sche Lösung ist jedoch bei langem Aufbewahren der Zersetzung unterworfen, insbesondere durch das Licht, so dass sich die Flaschen an der Lichtseite mit einem Panzer von Kupferoxydul inwendig überziehen. Diesem muss dadurch vorgebeugt werden, dass man die

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 96, S. 90.

Flüssigkeit in undurchsichtigen Gefässen von Porzellan, Steinzeug oder unter einer Papphülse aufbewahrt. Eine verdorbene Flüssigkeit ist schwer wieder zu recht zu bringen, und muss entweder weggeworfen, oder auf reinen Zucker titrirt werden. Ausserdem enthält die Lösung eine unverhältnissmässig grosse Menge weinsteinsaurer Salze, die wohl die Lösung, aber nicht die Haltbarkeit bedingen können. Barreswill machte seine Flüssigkeit aus Weinstein, kohlensaurem Natron und Aetzkali, und es ist kein Grund vorhanden, warum dieselbe nicht ebenso haltbar sein soll, und gleichwohl gilt die Ansicht, dass sie es nicht sei. Um diese Nichthaltbarkeit zu beseitigen und ebenfalls den Ueberschuss von weinsteinsauren Salzen zu vermeiden, bedient man sich nach Schiff's*) Vorgang des gefällten weinsteinsauren Kupferoxyds, welches die neutrale Verbindung enthält und in ätzenden Alkalien mit azurblauer Farbe vollkommen löslich ist. Um dieses Salz zu bereiten, muss man die richtigen Mengen der sich zersetzenden Salze auf einmal zusammenbringen, weil jeder Ueberschuss des einen oder des anderen Salzes an sich und durch Doppelsalzbildung einen Verlust herbeiführt. Man nehme 250 Grm. krystallisirten Kupfervitriol und löse ihn in einer Porzellanschale in wenig Wasser mit Hülfe der Wärme auf; ebenso in einer anderen Schale 280 Grm. Natronweinstein (Seignettesalz). Es wird sich zeigen, ob eine Filtration nothwendig ist. Man schüttet die beiden warmen Lösungen plötzlich zusammen, wo sich dann eine reichliche Menge eines hellblauen Pulvers absondert. Man rührt stark um und lässt erkalten. Das ausgeschiedene Salz wird auf einem Filtrum ausgewaschen, wenn man es ganz rein haben will, bis zum Aufhören der Barytreaction. Will man aber das Salz auf reinen Traubenzucker titriren, so ist eine solche Reinheit nicht nöthig. Man trocknet an der Luft bis zur Pulverform. Das lufttrockne Salz hat die Formel $C_4H_2O_5, CuO + 3HO = 132,7$ und enthält 29,906 Proc. Kupferoxyd; das in kochender Salzlösung durch Luftzug getrocknete wasserleere Salz hat die Formel $C_4H_2O_5, CuO = 105,7$ und enthält 37,58 Proc. Kupferoxyd.

Um eine der Fehling'schen Lösung gleich starke Kupferlösung mit diesem Salz zu machen, hat man für 0,5 Grm. Zucker den Ansatz: $180 : 10 \times 132,7 = 0,5 : 3,685$ Grm. Es wären also 3,685 Grm. des reinen lufttrocknen Salzes = 0,5 Grm. Traubenzucker; und ebenso hätte man für die gleiche Menge Zucker 2,935 Grm. des wasserleeren Salzes abzuwägen, wenn man sich seiner Zusammensetzung versichert hat, und die Titerstellung auf Zucker umgehen will.

Wenn man die Salzlösungen kalt mischt, so gestehen sie zu einer Gallerte von einem hydratischen Niederschlag, der sich aber nicht lange als solcher hält, sondern schon unter Wasser, besonders in der Wärme, zu dem dichten Salz und einer darüber schwach von Kupfer gefärbten Flüssigkeit sich trennt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist fast immer anfangs

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 112, S. 369.

von Kupfer gefärbt; denn wenn weinsteinsaures Salz im Ueberschuss ist, so entsteht ein Doppelsalz; und ist Kupfervitriol im Ueberschuss, so ist sie von diesem gefärbt. Der letzte Fall ist vorzuziehen. Nachdem das Pulver getrocknet und in einem Mörser zu Staub zerrieben ist, füllt man es in ein Glas und unterwirft es der Titrirung auf reinen wasserfreien Stärkezucker. Man macht sich zu diesem Zwecke eine genaue Lösung, welche 2 Proc. Zucker enthält; man löse also 2 Grm. trocknen Zucker zu 100 CC. oder 4 Grm. zu 200 CC. Diese Lösung füllt man in eine Blasebürette. Von dem Kupfersalz löse man nun 2 Grm. in Aetznatron auf, von der Stärke, wie man es bei der Causticirung durch Kalk mit dem Heber von dem kohlensauren Kalke abzieht, was annähernd die doppelte Stärke des Normalnatrons hat. Das Kupfersalz löst sich darin zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, die durch Kochen keinen Absatz giebt. Man erhitzt in einer Porzellanschale bis zum Kochen und misst die Flüssigkeit in der oben beschriebenen Weise mit der reinen Zuckerlösung ab. Danach berechnet man diejenige Menge Kupfersalz, welche für 0,5 oder 1 Grm. Traubenzucker erforderlich wäre. Diese Mengen wägt man genau ab, und fasst sie in Glasröhren ab, die man verstopft und in einer Schachtel aufrechtstehend und gegen Licht geschützt zum Gebrauche aufbewahrt. Dadurch ist man gegen jede Veränderung des Kupfersalzes durch Austrocknen geschützt.

Für einen solchen Fall wurden 2 Grm. Kupfertartrat abgewogen, und erforderten 14,8 CC. der zweiprocentigen Zuckerlösung. Darin sind enthalten $\frac{2}{100} \cdot 14{,}8 = 0{,}296$ Grm. Zucker; nach der Proportion

$$0{,}296 : 2 = 0{,}5 : x$$

findet man, dass 3,378 Grm. des Kupfersalzes gleich 0,5 Grm. Traubenzucker sind. Diese Menge wurde 2 mal abgewogen und erforderte jedesmal 25 CC. Zuckerlösung oder 0,5 Grm. Zucker.

Da jeder zuckerhaltige zu untersuchende Stoff in die Bürette kommen muss, so macht man davon eine Auflösung, deren Volum man genau bestimmt; und weil noch einige andere Stoffe zersetzend auf die Kupferlösung wirken, wie schweflige Säure, arsenige Säure, unterschwefligsaure Salze, Aldehyd, Chloroform, Salicin, Harnsäure, so benutzt man die Lösung zugleich, einen Theil dieser Körper auszuscheiden oder zu verflüchtigen. Um zugleich bei Pflanzensäften Eiweiss und Farbstoffe abzusondern, bereitet man sich diese Lösung mit Kalkmilch, filtrirt, und verdünnt zu einem zu bestimmenden Volum. Daraus kann man die Menge des angewandten Körpers, sei er flüssig gewesen (Most, Bier), oder fest (Stärkezucker, Früchte) immer berechnen.

Es war die Güte eines käuflichen Stärkezuckers zu bestimmen. Es wurde deshalb eine Lösung von 2 Procent (10 Grm. zu 500 CC.) gemacht.

Auf 3,378 Grm. Kupfertartrat wurden 37,8 CC. der 2 procentigen zu untersuchenden Zuckerlösung verbraucht. Die Berechnung geschieht

nun entweder so, dass man sagt, von der reinen 2 procentigen Zuckerlösung werden 25 CC. verbraucht, von der unreinen 37,8 CC.; der Gehalt ist also $\frac{25}{37,8} = 66,1$ Procent reiner Zucker; oder 37,8 CC. enthalten 0,756 Grm. des zu untersuchenden Zuckers, und darin sind 0,5 Grm. reiner Zucker enthalten; also der Gehalt $\frac{0,5}{0,756} = 66,1$ Procent.

Von einem Malzextract wurde eine beliebige Menge in einen Platintiegel gegossen und abgewogen. Sie wog 11,57 Grm. Diese Menge wurde mit Kalkmilch und Wasser gekocht und dann zu 200 CC. verdünnt und filtrirt. Zu einer Portion Kupfertartrat wurden 49,5 CC. dieser Lösung verbraucht.

Wenn 200 CC. 11,57 Substanz enthalten, so enthalten 49,5 CC. 2,863 Grm. Substanz, und hierin sind 0,5 Grm. Stärkezucker enthalten oder 17,25 Procent.

Es ist zu bemerken, dass man den Zucker nicht aus dem niedergeschlagenen Kupferoxydul mit Zuverlässigkeit durch Chamäleon bestimmen kann.

Wenn man nämlich gleiche Mengen Zucker mit sehr ungleichen, in beiden Fällen überschüssigen, Mengen der Kupferlösung zersetzt, so erhält man ungleiche Mengen Kupferoxydul, welche auch sehr verschiedene Mengen Chamäleon zersetzen. Es ist dies eine Schattenseite der Methode, dass der Traubenzucker nicht unter allen Umständen auf dasselbe Zersetzungsproduct zurückgeführt wird.

Achter Abschnitt.

Angewandter Theil.

§. 167. Bei einer neuen Kunst, wie die Titrirmethode, musste vor Allem die Begründung der Zuverlässigkeit der Resultate im Auge gehalten werden. Dies ist im wissenschaftlichen Theile mit Anwendung aller von dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft gebotenen Hülfsmittel geschehen. Die Prüfung wurde in der Regel auf reine Stoffe gegründet, und der Werth einer Methode nach der Uebereinstimmung des Erfolges mit der Voraussetzung beurtheilt. Nachdem die reinen Methoden ihre Berechtigung erlangt haben, können wir zur Anwendung auf besondere Fälle mit Benutzung der erworbenen Methoden übergehen. Die Titrirmethode ist wie die Logarithmentafel ein praktisches Werkzeug geworden, welches erlaubt, Zeit und Mühe zu ersparen, ohne an Genauigkeit einzubüssen. Wenn man sonst nur einzelne Bestimmungen damit versuchte, so kann man jetzt ganze Gänge von Analysen darauf gründen. Wo eine ebenso gute Titrirmethode fehlt, gebe man unbedenklich der Wägung den Vorzug, und es sind in diesem Theile auch Wägungsanalysen mit hereingezogen.

Holzasche.

§. 168. Der Pottaschensieder fragt: wie viel Pottasche bekomme ich heraus? Der Chemiker fragt: wie viel ist darin? Beide Fragen werden in verschiedener Weise beantwortet.

Zur Ermittelung des muthmaasslichen Productes an Pottasche aus einer gegebenen Holzasche wird eine nicht zu kleine Menge Holzasche,

10 bis 20 Grm., kochend heiss ausgezogen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt. Ein Eindampfungsversuch in einer gewogenen Porzellan- oder Platinschale und Erhitzen bis zum Glühen giebt das ganze Gewicht der unreinen Pottasche. Man löst wieder in Wasser auf, verdünnt zu 1 Liter, nimmt 100 CC. heraus, setzt Lackmustinctur hinzu und bestimmt das kohlensaure Kali mit einer Normalsäure in bekannter Art. Da der Auszug der rohen Holzasche häufig sehr stark gefärbt ist, so ist das vorgenommene Erhitzen bis zum Glühen auch hierfür dienlich gewesen, indem dadurch die Farbstoffe zerstört werden. Eine braun gefärbte Lösung von kohlensaurem Kali kann man nur mittelst Betupfens von Lackmuspapier austitriren.

Die eigentliche Analyse der Holzasche ist eine sehr complicirte und schwierige Arbeit; es lassen sich jedoch eine Menge von Stoffen daraus mit grosser Schärfe maassanalytisch bestimmen. Zunächst ist zu bemerken, dass sich kohlensaures Kali und kohlensaurer Kalk durch Ausziehen mit Wasser nicht trennen lassen. Ein Theil Kalk geht mit in Lösung, und ein Theil Kali bleibt bei dem Kalke als unlösliches Doppelsalz zurück. Es ist deshalb zu einer wirklichen Analyse durch die Behandlung mit Wasser nicht viel gewonnen.

Die Bestimmung des ganzen Gehaltes an kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalke kann in folgender Art geschehen. Man wäge eine bestimmte Menge Asche, etwa 5 Grm. ab, bringe sie in eine Kochflasche und lasse Normalsalpetersäure hinzu bis diese entschieden im Ueberschusse ist. Man koche bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure und filtrire. Das Auswaschen mit heissem Wasser wird bis zum Aufhören der Reaction auf blaues Lackmuspapier fortgesetzt. Im Filtrat bestimmt man den Ueberschuss der Normalsalpetersäure durch Normalkali. Man erhält so die ganze Alkalität der Holzasche.

Aus der eben neutralisirten Flüssigkeit fälle man den Kalk durch kohlensaures Natron unter Kochen, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlensauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali in bekannter Weise. Indem man die CC. Säure für den kohlensauren Kalk von jenen der ganzen Alkalität abzieht, erhält man die dem kohlensauren Kali entsprechende Menge Normalsäure.

(2 Grm. Cigarrenasche sättigten im Ganzen 23,95 CC. Normalsalpetersäure. Der gefällte kohlensaure Kalk sättigte allein 18,3 CC.; folglich das Kali 5,65 CC. Es berechnen sich nun 18,3 CC. Normalsalpetersäure zu 0,915 Grm. = 45,75 Proc. kohlensaurem Kalk; und 5,65 CC. Normalsalpetersäure zu 0,390 Grm. = 19,52 Proc. kohlensaurem Kali.)

Eine andere Methode, das Kali und den Kalk einzeln zu bestimmen, kann in der Art ausgeführt werden, dass man das Kali als Chlorkalium darstellt und dann seinen Chlorgehalt bestimmt.

Man löse 1 bis 2 Grm. Asche in reiner Salzsäure auf und fälle sogleich mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak unter Erwärmung. Man filtrire, und dampfe das Filtrat in einer Porzellan- oder besser Pla-

tinschale zur Trockne ein. Aus der Salzsmasse muss man nun den Salmiak durch starkes Erhitzen vertreiben. Diese Arbeit zieht leicht Verluste nach sich, wenn die Salzmasse vor dem beginnenden Heisswerden nicht vollkommen trocken ist. Man kann auch die Schale nicht mit einer Glasplatte oder Papierscheibe bedecken, weil die auffliegenden Salztheilchen an der bereits verdichteten Flüssigkeit kleben bleiben und dann nicht mehr in die Masse kommen können. Am besten ist es, die eingetrocknete Salzmasse in einem heissen Trockenschranke oder unter der Feuersohle einer Heerdplatte längere Zeit stehen zu lassen. Der Salmiak wird durch genügendes Erhitzen verflüchtigt, was man daran erkennt, dass keine weissen Dämpfe mehr aufsteigen.

Es bleibt Chlorkalium übrig, welches in destillirtem Wasser gelöst mit Zehntelsilberlösung ausgemessen wird. In dem Chlorkalium ist aber auch der ganze Kochsalzgehalt der Asche enthalten. Man zieht deshalb von den auf das Chlorkalium verbrauchten Cubikcentimetern der Zehntelsilberlösung diejenige Menge Silberlösung ab, welche bei der Bestimmung des ursprünglichen Chlorgehalts der Asche verbraucht worden ist. Den Rest berechnet man auf Kali.

Das Chlor wird aus dem wässerigen Auszuge der Asche nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Zehntelsilberlösung und chromsaures Kali bestimmt (S. 343).

(1 Grm. Cigarrenasche erforderte 10,2 CC. Zehntelsilberlösung = 0,05962 Grm. = 5,96 Proc. Kochsalz.)

Die Schwefelsäure wird nach der Restmethode mit Chlorbaryum bestimmt (S. 117).

(Das Filtrat von 1 Grm. Cigarrenasche erhielt 10 CC. Normalchlorbaryumlösung, dann wurde mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt, und der ausgesüsste Niederschlag mit Normalsalpetersäure gemessen. Er entsprach 9,4 CC. derselben, der auf schwefelsaures Kali zu berechnende Rest ist also 10 — 9,4 = 0,6 CC. Salpetersäure = 0,052266 Grm. = 5,2266 Proc. schwefelsaures Kali.)

Eisenoxyd kann durch eine besondere Aufschliessung in Salzsäure, Reduction mit Zink, und Bestimmen mit Chamäleon oder doppelt chromsaurem Kali erhalten werden. Die Bestimmung der Phosphorsäure macht besondere Schwierigkeiten. Gewöhnlich erhält man sie in zwei Portionen.

Man löst eine grössere Menge der Asche, 5 bis 10 Grm., in Salpetersäure warm auf, setzt salpetersauren Baryt zu, um alle Schwefelsäure zu fällen, filtrirt und versetzt mit essigsaurem Natron. Es fällt phosphorsaures Eisenoxyd nieder, welches man durch Filtration trennt, auswäscht, mit Zink reducirt und mit Chamäleon bestimmt. Der grössere Theil der Phosphorsäure ist als phosphorsaurer Kalk und Baryt in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung kann man die Phosphorsäure, nach Pincus, mit essigsaurem Uranoxyd fällen; oder man kann mit essigsaurem Bleioxyd fällen, und das dreibasisch-phosphorsaure Bleioxyd nach dem Auswaschen glühen, und nach Gewicht bestimmen.

Ausgelaugte Holzasche.

Die ausgelaugte Holzasche wird als ein Düngemittel für Wiesen vielfach angewendet. Sie enthält viel kohlensauren Kalk, dann phosphorsauren Kalk und etwas Kali. Letzteres rührt von dem nicht zersetzten Antheile von jenem bekannten Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk her. Die Bestimmung des Kalis und der Phosphorsäure, welche den eigentlichen Düngwerth abgeben, würde hier unsere Arbeit sein. §. 169.

Zunächst muss eine richtige Probe gezogen werden, damit man den Mittelwerth des ganzen Vorrathes erhalte. Die gröberen Theile müssen zerklopft, und aus dem gröblichen Pulver diejenige Menge genommen werden, welche zur Analyse bestimmt wird. Sehr feines Pulver ist nicht absolut nothwendig, da sich die bezüglichen Stoffe leicht in Säuren lösen.

Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Kali werden im Ganzen, wie bei der Asche, durch Normalsalpetersäure bestimmt, indem man in einer überschüssigen aber gemessenen Menge dieser Säure löst, dann filtrirt und auswäscht, und im Filtrat den Ueberschuss der Säure mit Normalkali bestimmt.

Aus der Flüssigkeit fällt man den Kalk vollständig mit kohlensaurem Natron, wäscht aus und bestimmt ihn ebenfalls mit Normalsalpetersäure. Durch Abzug erhält man das kohlensaure Kali. Eine andere Kaliverbindung als die kohlensaure kann in der ausgewaschenen Asche nicht vorhanden sein.

Das Kali kann man direct bestimmen, wenn man die ausgelaugte Asche in reiner Salzsäure löst, wobei man nur einen kleinen Ueberschuss anwendet, dann mit kohlensaurem Ammoniak den Kalk und das Eisenoxyd fällt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eindampft und glüht. Es bleibt Chlorkalium zurück. Kocksalz kann in diesem Falle nicht vorhanden sein. Das Chlorkalium bestimmt man mit Zehntelsilberlösung und chromsaurem Kali.

Das Kali kann man auch als Weinstein bestimmen. Man löst die Holzasche in möglichst wenig Salpetersäure, und fällt sogleich kochend mit kohlensaurem Natron ebenfalls ohne grossen Ueberschuss, bis rothes Lackmuspapier eben gebläuet wird. Man filtrirt, sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Weinsteinsäure, setzt doppelt weinsteinsaures Natron zu und dampft zur Trockenheit ab, wie S. 144 beschrieben wurde. Die trockne Salzmasse zieht man mit kaltgesättigter Weinsteinlösung aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht saurer ist, als die Weinsteinlösung selbst. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normalkali oder Natron.

Die Phosphorsäure bestimmt man, wie bei der rohen Asche soeben gezeigt wurde.

1 Grm. ausgelaugte Holzasche wurde in Salzsäure gelöst, mit reinem und kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne eingedampft und zur Vertreibung des Salmiaks geglüht. Die Salzmasse in Wasser gelöst und mit Zehntelsilberlösung titrirt, erforderte 10,1 CC. Zehntelsilberlösung. Berechnet man dieses auf kohlensaures Kali, indem man mit 0,006911 multiplicirt, so ergeben sich 0,0698 Grm. = 6,98 Proc. kohlensaures Kali.

1 Grm. derselben ausgelaugten Holzasche mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst, filtrirt und mit $^1/_{10}$-Silberlösung gemessen erforderten davon 108 CC.

Ziehen wir die dem Chlorkalium entsprechenden 10,1 CC. Zehntelsilberlösung von der Gesammtsumme der 108 CC. ab, so bleiben 97,9 CC. Zehntelsilberlösung als dem Chlorcalcium resp. kohlensauren Kalk entsprechend. Diese mit 0,0050 multiplicirt geben 0,4895 Grm. = 48,95 Proc. kohlensauren Kalk.

0,5 Grm. ausgelaugte Holzasche in Salzsäure gelöst, mit Aetzammoniak gefällt, filtrirt, dann der Kalk mit kleesaurem Ammoniak gefällt, und der kleesaure Kalk mit Chamäleon titrirt, erforderten 24,4 CC. Chamäleon, dessen Titer war: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 14 CC.

Die 24,4 CC. Chamäleon stellen also $\frac{24,4}{14}$ = 1,7428 Grm. Eisendoppelsalz vor. Und diese mit 0,12755 (nämlich 1 At. kohlensaurem Kalk dividirt durch 2 At. Eisensalz oder $^{50}/_{392}$) multiplicirt, geben 0,241 Grm. = 48,2 Proc. kohlensauren Kalk, was mit der Silberanalyse genügend stimmt.

Rübenasche.

§. 170. Die Rübenasche enthält kohlensaures Kali und etwas kohlensaures Natron. Wegen ihres Kaligehaltes spielt sie in der Fabrikation des Salpeters aus Natronsalpeter eine grosse Rolle. Aus diesem Grunde muss man ihre Zusammensetzung genau kennen. Der Gang der Analyse ergiebt sich am vollständigsten aus einer wirklichen Analyse.

Die Rübenasche stellt schwarze Klumpen dar, in denen die löslichen Salze mit Kohle und kohlensaurem Kalke vermischt sind.

Es wurden 100 Grm. derselben genau abgewogen und mit destillirtem Wasser erwärmt und dann auf ein Filtrum gebracht, dessen Trichter auf einer Literflasche stand. Es wurde mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen, bis die Literflasche gefüllt war. So waren 1000 CC. Lösung erhalten, von denen 100 CC. = 10 Grm. roher Rübenasche waren. Die Flüssigkeit reagirte alkalisch bis zu Ende, und es ist nicht möglich,

die Rübenasche durch Wasser ganz zu erschöpfen, weil in der Kohle das schwer lösliche Doppelsalz von kohlensaurem Kali und Kalk enthalten ist, was sich nur sehr langsam zersetzt. Die Auswaschung mit dem zehnfachen Gewichte Wasser musste für alle praktischen Zwecke als genügend erscheinen.

1) 100 CC. der Lösung wurden zur Trockne verdampft, stark erhitzt und dann mit der Schale, nachdem sie in einer Glocke mit Chlorcalcium erkaltet war, gewogen.

Schale mit Salzen	83,889 Grm.
Schale allein	76,160 „
Inhalt der Schale	7,729 Grm.

oder 77,29 Procent lösliche Salze.

2) 100 CC. der Lösung wurden mit Normalsalpetersäure und Lackmus roth titrirt und 78,4 CC. Normalsalpetersäure verbraucht.

3) 100 CC. der Lösung wurden mit Salzsäure übersättigt, mit Chlorbaryum gefällt, und der schwefelsaure Baryt geglüht und gewogen. Er wog 0,6865 Grm. = 0,23553 Grm. Schwefelsäure oder 2,3553 Proc. Schwefelsäure.

4) 10 CC. der Lösung wurden mit Salpetersäure beinahe neutralisirt, dann chromsaures Kali zugesetzt und mit Zehntelsilberlösung das Chlor ausgemessen. Es wurden 34,52 CC. davon verbraucht. Diese betragen 34,52 × 0,003546 = 0,10544 Grm. Chlor, und da diese in 10 CC. oder 1 Grm. Rübenasche enthalten waren, so beträgt der Chlorgehalt 10,544 Proc.

5) 100 CC. der Lösung wurden zum Kochen erhitzt, und durch hineingestreute Weinsteinsäure gerade gesättigt. Die Weinsteinsäure war in gleicher Menge auf den beiden Wagschalen vertheilt, so dass die Wage vor dem Versuche im Gleichgewicht stand. Die Sättigung geschah aus der einen Wagschale. Als die Sättigung eingetreten war, wurde aus der andern Wagschale so viel Weinsteinsäure weggenommen, dass die Wage wieder ins Gleichgewicht kam, und diese Weinsteinsäure zu der gesättigten Flüssigkeit gesetzt, gelöst und das Ganze zur Trockne gebracht. Die erkaltete Salzmasse wurde in gesättigter Weinsteinlösung aufgeweicht, auf ein Filtrum gebracht und so lange mit Weinsteinlösung ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr saurer war, als die reine Weinsteinlösung, nämlich bis 10 CC. des Filtrats von 6 Tropfen Normalkali gebläuet wurden. Der Niederschlag wurde in eine Porzellanschale gebracht, Lackmus zugesetzt und mit Normalkali gesättigt. Es wurden 78,2 CC. Normalkali verbraucht. Diese entsprechen 78,2 × 0,04711 = 3,684 Grm. Kali = 36,84 Proc. wasserleerem Kali.

Aus diesen Thatsachen lässt sich die Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile in folgender Art finden:

6) Da Schwefelsäure mit Kali das am schwersten lösliche Salz bildet, so ist die Schwefelsäure als ganz an Kali gebunden zu berechnen. Aus Nr. 3 fanden wir 2,3553 Proc. Schwefelsäure, diese verbinden sich nach den Tabellen mit 2,7737 Grm. Kali zu 5,129 Grm. schwefelsaurem Kali.

Schwefelsaures Kali 5,129 Proc.

7) Das mit der Schwefelsäure verbundene Kali (2,7737 Grm.) geht an der ganzen Summe des Kalis, von 36,84 Proc. ab, und es bleiben noch 34,0663 Kali auf kohlensaures Kali zu berechnen. In Nr. 2 ist die ganze Alkalität des Kalis = 78,4 CC. gefunden worden, und in Nr. 5 ist die Säure des Weinsteins zu fast der gleichen Zahl oder 78,2 CC. Normalkali gefunden worden. Es würde also der ganze Kaligehalt als kohlensaurer vorhanden sein können, wenn keine Schwefelsäure vorhanden wäre; um so viel mehr kann der Rest des Kalis als kohlensaurer angenommen werden.

34,0663 Grm. Kali geben aber 49,975 Grm. kohlensaures Kali = 49,975 Proc.

8) Da wir über den ganzen Kaligehalt disponirt haben, so kann das Chlor nur als Kochsalz vorhanden gewesen sein.

10,544 Proc. Chlor geben 17,388 Proc. Kochsalz.

9) Es sind also gefunden worden:

Schwefelsaures Kali . . .	5,129	Proc.
Kohlensaures Kali	49,975	„
Kochsalz	17,388	„
Zusammen . . .	72,492	Proc.

Nun sind aber feste Bestandtheile gefunden worden	77,29	Proc.
Zieht man ab	72,492	„
So bleibt übrig kohlensaures Natron	4,798	Proc.

Dass dies wirklich kohlensaures Natron sein muss, geht aus den übrigen Zahlen der Analyse hervor. Die ganze Alkalität war unter Nr. 2 = 78,4 CC. Normalsäure gefunden worden; und = 78,2 CC. für den Kaligehalt des Weinsteins, also bis auf 0,2 CC. dieselbe Zahl. Wir haben aber den Kaligehalt unter Nr. 6, der 2,7737 Grm. wog, genommen, und da die Alkalität vorhanden war (Nr. 2), so musste das Aequivalent kohlensaures Natron vorhanden gewesen sein.

2,774 wasserleeres Kali entsprechen 3,12 kohlensaurem Natron, so dass die Analyse für kohlensaures Natron die zwei Zahlen

1) durch Abzug vom Ganzen . . . . 4,798 Proc.
2) durch Berechnung der Alkalität 3,12 „

gegeben hat.

Bedenkt man, dass das kohlensaure Natron der einzige nicht direct bestimmbare Körper ist, und dass alle Fehler sich in diesem Körper sammeln müssen, so ist diese Differenz von $1^1/_2$ Proc. im kohlensauren Natron als nicht gross anzusehen. Nehmen wir das Mittel beider Zahlen, so enthält die Rübenasche in 100 Theilen:

Schwefelsaures Kali . . .	5,129
Kohlensaures Kali	49,975
Kohlensaures Natron . .	3,659
Chlornatrium	17,388
Unlösliche Stoffe	23,849 (gefunden 22,71)
	100

Pottasche.

Kohlensaures Kali.

Wenn es sich ausschliesslich darum handelt, den Gehalt an kohlensaurem Kali zu bestimmen, so genügt das bereits (S. 86) beschriebene Verfahren. Man wägt $^1/_{10}$ At. = 6,911 Grm. Pottasche ab, löst sie in heissem Wasser auf und filtrirt in eine Kochflasche, indem man aussüsst, bis die ablaufenden Tropfen rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Man bringt die Flüssigkeit bis zum Kochen, setzt Lackmustinctur hinzu und misst das kohlensaure Alkali mit einer Normalsäure. In der Technik wird dazu gewöhnlich Schwefelsäure verwendet. Ich ziehe Salpetersäure vor, weil man, da diese sich auch auf Erden anwenden lässt, nur eine Titerstellung nothwendig hat. Es giebt hierbei nur zwei Verfahrungsarten. Entweder überschreitet man den Sättigungspunkt um eine ansehnliche Grösse, indem man die Säure bis zur nächsten ganzen Zehnerzahl der Cubikcentimeter auslaufen lässt, und dann nach völliger Austreibung der Kohlensäure mit Normalkali bis zum Eintreten der blauen Farbe zurückgeht. Es ist dies die schärfste Methode und früher ausführlich beschrieben. §. 171.

Oder man setzt die Normalsäure nur so lange zu, bis ein einfallender Tropfen der Säure seine Stelle nicht mehr durch eine hellere Farbennüance kenntlich macht. Dies ist die alte Gay-Lussac'sche Methode und sie giebt für die Techniker hinreichend genaue Resultate.

Eine dritte Methode besteht darin, dass man die Pottasche durch Kochen mit Kalkhydrat causticirt, die Flüssigkeit in einem 300 CC. Glase absetzen lässt und 100 CC. davon mit Normalsäure ausmisst. Da die Flüssigkeit noch Kalk auflöst, so hat man für jede 100 CC. 4,5 CC. Normalsäure in Abzug zu bringen. Die Entscheidung des Endes ist wegen

Abwesenheit der Kohlensäure viel bestimmter, dagegen wird die grössere Mühe des Causticirens und die Correction wegen des gelösten Kalkes der Methode keinen Eingang verschaffen.

Es kann nun noch die Bestimmung anderer Bestandtheile verlangt werden, und zwar zunächst Schwefelsäure und Chlor.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird durch die Restmethode (S. 117) bestimmt. Wenn das angewendete Normalkali frei von Schwefelsäure war, so kann man die obige Flüssigkeit dazu verwenden.

Man fällt mit einer überschüssigen gemessenen Menge von Normalchlorbaryum, dann mit kohlensaurem Ammoniak, erwärmt, filtrirt, und bestimmt den im Niederschlage enthaltenen kohlensauren Baryt mit Normalsalpetersäure und Normalkali. Zieht man die verwendeten Cubikcentimeter Normalsalpetersäure, nachdem bereits das Normalkali abgezogen ist, von den Cubikcentimetern Chlorbaryumlösung ab, so giebt der Rest der Cubikcentimeter, nach Nr. 46 der Tabellen, die wasserleere Schwefelsäure, oder mit 0,08711 multiplicirt das schwefelsaure Kali Nr. 43 der Tabellen.

Chlor.

Man wägt 1 Grm. Pottasche ab, löst in heissem Wasser, filtrirt und süsst aus. Im Filtrat sättigt man das kohlensaure Kali mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, setzt einige Tropfen chromsaure Kalilösung zu und bestimmt das Chlor (nach S. 343) mit Zehntelsilberlösung. Zur Berechnung dient die Nummer 127 der Tabellen auf Chlor, oder Nummer 129 (S. 341) auf Kochsalz, als welches das Chlor in der Pottasche angenommen wird.

Kieselerde kann nur nach Gewicht bestimmt werden. Man übersättigt eine gewogene Menge Pottasche mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, löst in Salzsäure und bestimmt die Kieselerde nach dem Verbrennen des Filters in bekannter Weise.

Kalk und Bittererde.

In der Pottaschenlösung ist etwas Kalk enthalten; derselbe kann nicht aus der alkalischen Lösung mit Kleesäure gefällt werden, sondern man muss erst das Kali mit Essigsäure abstumpfen. Der kleesaure Kalk kann mit Chamäleon bestimmt werden.

Die Hauptmenge des Kalkes ist in dem in Wasser unlöslichen Reste enthalten.

Man löst denselben in Salzsäure durch Kochen auf, wobei Eisen- und Manganoxyd ebenfalls gelöst werden, versetzt mit Ammoniak, um das Eisenoxyd zu fällen, filtrirt vom Eisenoxyd ab und fällt den Kalk

mit kleesaurem Ammoniak. Der gewaschene kleesaure Kalk wird mit Chamäleon auf seine Kleesäure (S. 183) gemessen. Im kleesauren Kalk ist der Wassergehalt wandelbar, aber nicht die Kleesäure.

Die Verbindung ist immer neutral.

Aus dem Filtrate vom kleesauren Kalke fällt man die Bittererde mit phosphorsaurem Natron und bestimmt sie dem Gewichte nach.

Eisenoxyd.

Der Eisenoxydniederschlag aus der vorigen Bestimmung wird vom Filtrum mit warmer Salzsäure gelöst, in die Zinkflasche filtrirt, und nach der Reduction zu Oxydul mit Chamäleon gemessen (S. 175).

Manganoxyd.

Der Gehalt daran ist nur sehr klein, jedoch durch die blaue Farbe der gewöhnlichen Pottasche angezeigt.

Man wäge eine grössere Menge Pottasche, etwa 10 Grm. ab, löse, filtrire nach einigen Stunden und wasche aus. Das getrocknete Filtrum wird im Platintiegel geglüht. Der Rückstand enthält das Mangan als Oxyd Mn_2O_3.

Man kocht den Rückstand mit starker Salzsäure in dem auf S. 249 beschriebenen Apparate, leite das entwickelte Chlor in Jodkalium und bestimme das freie Jod mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron (S. 257).

Schwefelkalium.

Einige Pottaschen enthalten Schwefelkalium, welches durch eine gelbliche oder röthliche Färbung verrathen wird.

Man löse in wenig Wasser und bestimme mit ammoniakalischer Zinklösung und alkalischer Bleilösung (S. 408); oder man löse in viel Wasser, übersättige mit Essigsäure und messe mit $^1/_{10}$ Jodlösung.

S o d a.

Die Sodaanalyse hat von der Maassanalyse die grösste Hülfe erhalten, indem man fast alle zu stellenden Fragen durch diese Methode schnell und sicher lösen kann. §. 172.

Einige Fragen interessiren in gleicher Art den Fabrikanten und Consumenten, andere mehr den Fabrikanten allein.

Die bedeutendste Frage ist immer der Gehalt an kohlensaurem Na-

tron. Gewöhnlich kommt es nicht darauf an, den Gehalt an Aetznatron zu bestimmen, da bei den Anwendungen der Soda zur Seifenbereitung, zum Darstellen von Natronsalzen mit anderen Säuren der Gehalt an Aetznatron in Wirkung ganz gleich dem kohlensauren Natron ist.

Die reine alkalimetrische Bestimmung geschieht in den Fabriken fast allgemein durch Normalschwefelsäure, die man auf eine titrirte Lösung von reinem kohlensauren Natron stellt. Das dazu verwendete kohlensaure Natron stellt man sich am leichtesten aus einem doppelt kohlensauren Natron dar, welches selbst keine Reaction auf Chlor und Schwefelsäure giebt. Man erhitzt dieses Salz in einem Metallgefässe von Platin, Silber oder Schmiedeeisen bis nahe zum Glühen und wägt sich sogleich Mengen von 53 Grm. ab, die man zum ferneren Gebrauche in weithalsigen Gläsern (Opodeldocgläsern) aufbewahrt. Man kann also auf viele Jahre hin die zu Grunde liegende Normalflüssigkeit stets in absolut gleicher Stärke erhalten. Die abgewogenen Mengen mögen später Wasser anziehen oder nicht, sie bleiben ihrem Werthe nach gleich dem Zustande der ersten Abwägung. Von je einem dieser Gläser, welches 53 Grm. reines und wasserfreies kohlensaures Natron enthält, bringt man den Inhalt in eine Literflasche, setzt destillirtes Wasser zu, löst und füllt bei 14° R. bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit muss in gut verstopften Gläsern, am besten im Keller, aufbewahrt werden, damit sie nicht durch Verdunstung stärker werde.

Die zu prüfende Soda wird zu 5,3 Grm. abgewogen, wo dann jeder Cubikcentimeter Normalsäure 1 Proc. reines kohlensaures Natron anzeigt. Besitzt man gute, in fünftel Cubikcentimeter getheilte, Büretten, so wägt man auch 2,65 Grm. Soda ab, und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist dann gleich 2 Proc. kohlensauren Natrons.

In den Sodafabriken, wo man es nur mit Natron zu thun hat, wendet man gewöhnlich empirische Flüssigkeiten an, nämlich 10 Grm. wasserleeres kohlensaures Natron im Liter und eine darauf gestellte Schwefelsäure, von welcher also 100 CC. = 1 Grm. kohlensaurer Natron sind. Man löst 5 Grm. Soda zu 500 CC. und nimmt daraus 100 CC. zur Prüfung.

Da in den Sodafabriken die täglichen Analysen von einem gewöhnlichen Arbeiter ausgeführt werden, so ist die im ersten Theile beschriebene Methode der Alkalimetrie, erst mit Säure etwas zu übersättigen, die Kohlensäure weg zu kochen und dann mit Aetzkali rückwärts den Ueberschuss der Säure zu bestimmen, weniger beliebt. Es erlangen jedoch diese Arbeiter, die durch keine Speculationen abgezogen werden, durch Uebung eine solche Sicherheit im Erkennen, dass ihre Analysen genügend genau sind.

Handelt es sich darum, den Gehalt an ätzendem Alkali zu bestimmen, so bedient man sich der im ersten Theile Seite 88 beschriebenen Methode.

Man löst die Soda in viel warmem destillirten Wasser, fällt mit

einem Ueberschusse von Chlorbaryum und filtrirt. Das Filtrat alkalimetrisch mit Normalsäure gemessen giebt den Gehalt an Aetznatron, welches als Natronhydrat nach Nr. 3 der Tafeln berechnet wird. Der Niederschlag von kohlensaurem Baryt entspricht dem kohlensauren Natron und kann auch mit Normalsalpetersäure bestimmt werden. Gewöhnlich aber bestimmt man den ganzen Alkaligehalt in einer Operation und dann das Aetznatron nach der eben beschriebenen Methode. Man zieht die Cubikcentimeter Normalsäure für das Aetznatron von den Cubikcentimetern der ganzen Alkalität ab, ehe man auf kohlensaures Natron berechnet.

In den Sodafabriken wird jetzt auch viele caustische Soda dargestellt. Sie bietet dem Seifensieder den Vortheil, dass er durch eine blosse Lösung ohne Kalk sich eine Seifensiederlauge bereiten kann. Sie wird in gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, analysirt. Man zersetzt in warmer verdünnter Lösung mit Chlorbaryum, filtrirt, oder lässt warm absetzen, und titrirt gebrochene Mengen der Flüssigkeit mit Normalschwefelsäure. Die klare Flüssigkeit giebt den Gehalt an ätzendem Natron. Man berechnet nach Nr. 3 der Tabellen.

Eine gleich grosse Menge caustischer Soda ohne Chlorbaryumzusatz mit Normalschwefelsäure gemessen, giebt den ganzen Gehalt an reinem und kohlensaurem Natron. Zieht man die dem Natronhydrat entsprechenden Cubikcentimeter Normalsäure vom Ganzen ab, so bleibt die dem kohlensauren Natron entsprechende Menge übrig. Da die Seifensieder den Preis ihrer Alkalien auf den Preis der Soda beziehen, so wird das Natronhydrat auch häufig nach Nr. 4 der Tabellen auf kohlensaures Natron berechnet. Da nun 40 Natronhydrat gleichwerthig mit 53 kohlensaurem Natron sind, so würde ein reines Hydrat oder 100 Hydrat gleich 132,5 kohlensaurem Natron sein, und es könnte leicht vorkommen, dass eine caustische Soda mehr wie 100 Proc. kohlensaures Natron vorstellte, was, so sonderbar es auch klingt, doch begreiflich ist. Gewöhnlich ist dafür gesorgt, dass der Seifensieder sich darüber kein Kopfbrechen zu machen hat, wie ein Körper mehr als 100 Proc. Substanz enthalten könne. Soll die caustische Soda auf Natronhydrat berechnet werden, so hat man im Sytem 4 Grm. abzuwägen; soll sie dagegen auf kohlensaures Natron berechnet werden, so müssen 5,3 Grm. abgewogen werden, wenn die Cubikcentimeter der Normalsäure Procente vorstellen sollen.

Es sind nur noch zwei Beimischungen der Soda zu besprechen, deren Bestimmung mehr den Fabrikanten interessirt, damit er aus den veränderten Verfahrungsarten auf die Wirksamkeit seiner Methode schliessen könne. Diese Substanzen sind Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron.

Die Gegenwart des Schwefelnatriums erkennt man an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Uebersättigung mit Schwefel- oder Salzsäure, auch durch Betupfen eines mit frischer Lösung von Nitroprussidnatrium getränkten Papieres. Dieses Salz giebt mit alkalischen Schwefelmetallen eine nach der Concentration blaue, violette oder pfirsichblüthrothe Fär-

bung. Zur Bestimmung des Schwefelnatriums bedient man sich auch dieses Körpers. Man stellt sich eine ammoniakalische Zinklösung (Zehntel-Normal) dar, und lässt davon in die Sodalösung fliessen, indem man ab und zu einen Tropfen der Lösung durch ein Filtrirpapier auf ein untergelegtes mit Nitroprussidnatrium getränktes zweites Papier durchdringen lässt. Sobald jede Färbung aufhört, ist das Schwefelnatrium gefällt. Oder mit alkalischer Bleilösung in oben (S. 406) beschriebener Weise an.

Das Verfahren ist an einer anderen Stelle begründet worden.

Ob zugleich unterschwefligsaures Natron vorhanden sei, erkennt man daran, dass eine mit Zinkvitriol gefällte Sodalösung im Filtrate nach Zusatz von Stärkelösung durch Jodlösung nicht sogleich blau gefärbt wird, sondern die Jodlösung eine Zeit lang ohne Veränderung aufnimmt. Durch die Zinkvitriollösung werden kohlensaures Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium vollkommen zu kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat und Schwefelzink gefällt, das unterschwefligsaure Natron wird nicht zersetzt oder das unterschwefligsaure Zinkoxyd wenigstens nicht gefällt. Die Bestimmung der unterschwefligen Säure geschieht mit Zehntel-Jodlösung nach dem Seite 264 beschriebenen Verfahren.

Es dürften sich auch Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron beide durch Jodlösung bestimmen lassen. Wenn man die Sodalösung im verdünnten Zustande mit reiner Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, Stärkelösung zusetzt und nun mit Zehntel-Jodlösung die blaue Reaction der Jodstärke hervorruft, so hat man zugleich Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure bestimmt. Fällt man nun eine zweite gleiche Portion Soda mit Zinkvitriol und filtrirt, so bestimmt man im Filtrat mit Jodlösung nur die unterschweflige Säure. Indem man die Zahl der Cubikcentimeter der letzten Messung von jener ersten abzieht, bleibt die Menge Jodlösung übrig, die auf Schwefelnatrium zu berechnen ist. Man vermeidet dadurch die Anwendung des Nitroprussidnatriums und eine Tüpfeloperation.

Alle Sodasorten enthalten etwas unzersetztes Kochsalz und Glaubersalz.

Den Chlorgehalt bestimmt man in einer kleinen Menge Soda durch Neutralisiren mit reiner Salpetersäure und Bestimmen des Chlors durch Zehntel-Silberlösung und chromsaures Kali (S. 343). Wägt man 0,585 Grm. Soda ab, so sind die Cubikcentimeter der Zehntel-Silberlösung Procente von Kochsalz.

Um der Neutralität der zu prüfenden Lösung sicher zu sein, kann man mit Zinkvitriol oder Bittersalz fällen, wo dann alle alkalischen Eigenschaften in den Niederschlag übergehen. Im Filtrat bestimmt man dann das Chlor.

Um bei allen diesen Filtrationen nicht auswaschen zu müssen, filtrirt man aus der 300 CC. Flasche nur 100 CC. ab, und nimmt dann die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter dreimal.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach der Seite 117 beschriebenen Methode.

Rohe Soda oder Schmelze.

Da die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Sodaofen die wichtigste Arbeit des Sodafabrikanten ist, so hat er ein grosses Interesse, sich von der Güte des ersten Rohproductes zu überzeugen. Es müssen deshalb alle Schmelzen auf ihren Gehalt untersucht werden. Man pulverisirt die Schmelzen ganz fein und wägt davon eine entsprechende Menge ab, bringt sie in eine Literflasche und füllt bis zur Marke mit kaltem destillirten Wasser an. Die Flasche wird unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Stunden stehen und dann der Niederschlag absetzen gelassen. Aus der Literflasche giesst man eine gemessene Menge der Lösung ab und titrirt ihren Alkaligehalt durch Normalschwefelsäure. Eine andere Menge der klaren Flüssigkeit giesst man in eine Messflasche ab, versetzt mit Essigsäure zu einem kleinen Ueberschusse, setzt Stärkelösung zu und bestimmt den Schwefelwasserstoffgehalt durch Zehntel-Jodlösung. Man berechnet auf Einfach-Schwefelnatrium, NaS = 39, und es entspricht also 1 CC. Zehntel-Jodlösung einem Gehalte von 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. Der Schwefelgehalt der rohen Soda kann nach Lestelle (Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. 66, 172) auch mit Silber bestimmt werden. Man löse die gewogene Soda in Wasser auf, setze Ammoniak hinzu, und fälle das Schwefelnatrium mit tropfenweise zugesetzter ammoniakalischer Silberlösung. Durch Erwärmung wird die Klärung der Flüssigkeit befördert. Die Silberlösung ist am besten zehntel mit 17 Grm. salpetersaurem Silberoxyd im Liter. Die genügende Menge Ammoniak setzt man der Flüssigkeit selbst zu. Gegen Ende der Fällung werden kleine Mengen abfiltrirt, bis beim Zusatze weiterer Silberlösung keine Trübung oder Färbung mehr entsteht. Der Einwurf, dass auch schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze auf die Silberlösung wirken, ist von Fresenius (dessen Zeitschrift f. anal. Chem. 2, 94) beseitigt worden, indem schwefligsaure Salze gar nicht wirkten, unterschwefligsaure höchst unbedeutend. Ueberhaupt findet diese Einwirkung nur in saurer Lösung, aber nicht in ammoniakalischer statt. §. 173.

Gewöhnlich werden nur diese beiden Bestandtheile bestimmt. Das trockne kohlensaure Natron beträgt in guten Schmelzen 33 bis 36 Proc. Da die unterschweflige Säure nur durch Oxydation von Schwefelnatrium entsteht, so ist bei dieser ersten Untersuchung davon wenig oder nichts vorhanden.

Wenn man 10,6 Grm. (nämlich zweimal 5,3 Grm.) Schmelzepulver abwägt, und aus der Literflasche $^1/_2$ Liter zur Bestimmung des kohlensauren Natrons abgiesst, so ist darin der Gehalt von 5,3 Grm. Schmelze enthalten und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist gleich 1 Proc. reinen kohlensauren Natrons. Zieht man aber nur 250 CC. Lösung heraus,

so ist darin der Gehalt von 2,65 Grm. Schmelze und jeder Cubikcentimeter Normalsäure stellt 2 Proc. kohlensaures Natron vor. Dieselben Bedingungen kann man auch durch andere Mengen Pulver und andere Messflaschen erreichen, ohne dass sich das Resultat ändert.

In einer gut geführten Sodafabrik sollen die Normalflüssigkeiten von dem Principal oder dem Chemiker des Etablissements selbst angefertigt und beim Gebrauche ganz dem Zutritt der gewöhnlichen Arbeiter entzogen sein. Die Normalschwefelsäure kann in grossen Ballons oder in cylindrischen Flaschen aufbewahrt werden, und direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbürette gelangen. Die Bürette selbst ist oben durch eine im Kork sitzende dünne Glasröhre geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luftraume des Ballons im Zusammenhange steht. Der Ballon ist am besten in einem verschlossenen Schranke enthalten, wodurch er zugleich den Einwirkungen der Menschen und der Wärme entzogen ist. Die Röhren gehen durch passende Oeffnungen in dem Boden oder den Seiten des Schrankes. Die obere Mündung der Bürette ist in einer Weise mit dem Kautschukrohre verbunden, dass sie ohne sichtbare Verletzung nicht geöffnet werden kann.

In dieser Art kann sich der Vorsteher des Geschäftes die Sicherheit verschaffen, dass bis zu seinem freiwilligen Zutreten in der Mischung der Maassflüssigkeiten nichts geändert werden kann. In jedem Falle ist diese Ueberzeugung sehr angenehm, und wer davon freiwillig absieht, muss sich die Folgen selbst beimessen.

Analyse der Sodarohlauge aus dem Klärselkessel vom 6. August 1858 der Fabrik Rhenania bei Aachen.

Die Rohlauge war mir vom Herrn Director Dr. Hasenclever übersandt worden.

1) Specifisches Gewicht bei 14° R. 1,252.
2) 10 CC. Rohlauge in einer Platinschale eingedampft und bis zum schwachen Glühen erhitzt, hinterliessen 3,11 Grm.; 1 Liter enthält also 311 Grm. festen Rückstand.
3) Der eingedampfte Rückstand von 2) mit Normal-Salpetersäure gemessen erforderte 56,2 CC. In dieser Menge ist das Schwefelnatrium mit einbegriffen.
4) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure neutralisirt und mit Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten davon 6,82 CC.
5) 10 CC. Rohlauge mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, das Filtrat mit Stärke und Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten 2,44 CC. davon.
6) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure beinahe gesättigt, dann mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung gemessen, erforderten davon 11,4 CC.

7) 10 CC. Rohlauge mit Salzsäure gesättigt, dazu 13 CC. Normalchlorbaryumlösung, und dann das Ganze mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt und ausgewaschen. Der kohlensaure Baryt war gleich 12,6 CC. Normalsalpetersäure.

Aus diesen Daten, welche sämmtlich, bis auf die zur Controle dienende Bestimmung der Summe der Bestandtheile, durch maassanalytische Operationen erhalten, berechnet sich die Zusammensetzung der Rohlauge in der folgenden Art.

Aus 5) 2 Atome wasserleeres unterschwefligsaures Natron wiegen 158. 1 CC. Zehntel-Jodlösung ist also = 0,0158 Grm. unterschwefligsaures Natron. Die in 5) gefundenen 2,44 CC. sind also = 0,0385 Grm. unterschwefligsaures Natron.

Aus 4) Die 2,44 CC. Zehntel-Jodlösung aus 5) von den in 4) gefundenen 6,82 CC. abgezogen, lassen 4,38 Jodlösung, als dem Schwefelnatrium entsprechend. Das Atomgewicht des Schwefelnatriums ist 39, also 1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. 4,38 CC. Jodlösung sind also = 0,017 Grm. Schwefelnatrium.

Aus 3) Die 4,38 CC. Zehntel-Jodlösung aus 4) sind 0,438 CC. Normal. Diese von 56,2 CC. aus 3) abgezogen, lassen 55,76 CC. Normalsalpetersäure als dem kohlensauren Natron entsprechend übrig. Diese mit 0,053 (Nr. 4 der Tafeln) multiplicirt, geben 2,955 Grm. kohlensaures Natron.

Aus 6) 11,4 CC. Zehntel-Silberlösung sind gleich 0,00585 × 11,4 = 0,0669 Grm. Kochsalz.

Aus 7) 13 weniger 12,6 lassen 0,4 CC. Normalchlorbaryumlösung als dem wasserleeren schwefelsauren Natron entsprechend. 0,4 × 0,071 geben 0,0284 Grm. schwefelsaures Natron.

Wir haben also gefunden:

Kohlensaures Natron . . .	2,955	Grm.
Kochsalz	0,0669	„
Schwefelsaures Natron . .	0,0284	„
Unterschwefligsaures Natron	0,0385	„
Schwefelnatrium	0,017	„
	3,1058	Grm.

Die Eindampfung gab 3,11 Grm.

1 Liter enthält die 100fache Menge der obigen Zahlen. Berechnet man die Bestandtheile auf Procente der trocknen Salzmasse, so hat man:

Kohlensaures Natron . . .	95,112	Proc.
Kochsalz	2,154	„
Schwefelsaures Natron . .	0,913	„
Unterschwefligsaures Natron	1,207	„
Schwefelnatrium	0,547	„

Man ersieht aus dieser Analyse, dass die erste Rohlauge schon mehr als 95 Proc. reines kohlensaures Natron enthält, und die gewöhnlichen Verunreinigungen, Kochsalz und Glaubersalz, in sehr kleinen Mengen vorkommen. Die Rohlauge enthielt eine gewisse Menge Aetznatron, welches aber bei der ersten Eindampfung zur Trockne in kohlensaures Natron übergegangen war.

Sodamutterlauge.

§. 174. Wenn die erste Lauge der Schmelze eingekocht wird, so scheidet sich das kohlensaure Natron mit 1 At. Wasser aus und dieses wird aus den Pfannen herausgekrückt. Die Pfanne wird mit neuer Schmelzelösung nachgefüllt und dieser Process mehrere Monate durchgeführt. Es häuft sich dadurch in derselben das ätzende Natron und das Schwefelnatrium an, während durch die grosse Anziehung des Aetznatrons zum Wasser nur sehr wenig kohlensaures Natron gelöst bleibt. Die Mutterlauge nimmt eine dunkel braunrothe Farbe an und sie enthält wesentlich Aetznatron, ein Ueberschwefelnatrium, von welchem die Farbe herrührt, und eine Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium; ausserdem noch Kochsalz und Glaubersalz. Diese Rohlauge wird zur Darstellung eines unreinen Aetznatrons, sogenannte caustische Soda, verwendet, indem man sie mit einer entsprechenden Menge von salpetersaurem Natron einkocht und schmilzt, wodurch das Schwefelnatrium zu schwefelsaurem Natron umgesetzt wird. Es ist dadurch die braunrothe Farbe grösstentheils zerstört und nur das Eisenoxyd färbt das rohe Salz schwach gelb. Ob man vorher das Eisen durch Verdünnen mit Wasser und doppeltkohlensaures Natron, oder durch Sättigen mit Kohlensäure in den Brenngasen der Koaks ausscheiden wolle, in welchem Falle die Darstellung caustischer Soda nicht stattfindet, oder ob man nachher das Eisen durch Lösen und Eindampfen entfernen wolle, hängt von den Ansichten der Fabrikanten ab.

Eine solche Sodamutterlauge von einem zweimonatlichen Betriebe hatte das specifische Gewicht 1,468.

10 CC. dieser Mutterlauge wurden zu 500 CC. verdünnt und davon jedesmal 50 CC. zur Bestimmung der einzelnen Stoffe verwendet.

1) 50 CC. = 1 CC. der natürlichen Lauge mit ausgekochtem Wasser verdünnt, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung gemessen, erforderten 1,89 CC. Zehntel-Jodlösung. Nach Abzug von 0,914 CC. (aus 3) für unterschwefligsaures Natron) bleiben 0,976 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung = 0,0038064 Grm. Schwefelnatrium in 1 CC.; also im Liter 3,8064 Grm.
2) 50 CC. der verdünnten Flüssigkeit mit Normalsalpetersäure zersetzt, erforderten 13,8 CC. Normalsalpetersäure. Davon gehen ab 0,0976

CC., weil das Schwefelnatrium ebenfalls alkalisch reagirt, und weil 0,976 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0976 Normal sind. Es bleiben also 13,702 CC. Normalsalpetersäure als das Maass des Aetznatrons. Berechnen wir dies als Hydrat ($NaO + Aq. = 40$), so entsprechen diese 13,702 CC. 0,54808 Grm. Natronhydrat, oder 548,08 Grm. Natronhydrat in 1 Liter.

3) 50 CC. mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, dann filtrirt und das Filtrat mit Zehntel-Jodlösung titrirt, um das unterschwefligsaure Natron zu bestimmen, erforderten 0,914 CC. Zehntel-Jodlösung. Das wasserleere unterschwefligsaure Natron wiegt 79, und da 2 At. dieses Salzes auf 1 At. Jod kommen (S. 242), so entspricht 1 CC. Zehntel-Jodlösung 0,0158 Grm. wasserleerem unterschwefligsaurem Natron; also obige 0,914 CC. = 0,0144412 Grm. unterschwefligsaurem Natron oder 14,4412 Grm. dieses Salzes im Liter.

4) 10 CC. der ursprünglichen Lauge wurden mit Natronsalpeter geschmolzen, in Wasser gelöst und ein Theil des ätzenden Natrons mit Salzsäure gesättigt, wodurch das Eisenoxyd vollkommen herausfiel. Dieses wurde durch ein Filtrum abgeschieden, in Salzsäure gelöst und nach Reduction mit Zink durch Chamäleon bestimmt. Es wurden 1,6 CC. Chamäleon verbraucht, von welchem 40 CC. = 1 Grm. Eisendoppelsalz waren. Demnach ist 1,6 CC. Chamäleon $= \frac{1,6}{40}$ = 0,04 Grm. Eisensalz = 0,0057 Grm. metallischen Eisens = 0,00896 Grm. Einfach-Schwefeleisen in 10 CC. Rohlauge, also in 1 Liter 0,896 Grm. Schwefeleisen.

5) Die stark verdünnte Lauge gab mit Chlorbaryum eine kaum bemerkbare Trübung, sie enthielt also nur unmerkliche Spuren von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, welche nach bekannten Methoden, so wie auch das Kochsalz bestimmt werden können.

Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodaresten.

Die ausgelaugten Reste der Sodaschmelze enthalten ungefähr 80 Proc. §. 175.
von dem bei der Sodafabrikation verwendeten Schwefel in Gestalt eines basischen Calciumsulfurets. Sie häufen sich in ungeheuren Massen an, da für jede Tonne fabricirter Soda ungefähr anderthalb Tonnen trockner Reste entstehen. Durch ihre Ausdunstung von Schwefelwasserstoffgas verderben sie die umgebende Luft, und die von Regenwasser ausgelaugten löslichen Schwefelverbindungen verderben die Brunnen, Bäche und Flüsse. Ausserdem nehmen sie einen ungeheuren Raum ein, welcher nutzlos verloren geht. Sowohl um den darin enthaltenen Schwefel als den verlorenen Platz wieder zu gewinnen, hat man vielfache Versuche angestellt und dieselben haben zu einem praktischen Resultate geführt.

Die an der Luft aufgehäuften Sodareste gehen in langsame Oxydation mit Erwärmung über und es bildet sich unterschwefligsaurer Kalk und lösliches Schwefelcalcium. Wegen der grossen in den Resten enthaltenen Menge Kalkes kann man nicht unmittelbar mit Säuren darauf wirken, sondern man muss einen Auszug machen, aus welchem der Schwefel gefällt wird. Unterschwefligsaurer Kalk durch überschüssige Salzsäure zersetzt zerfällt nicht, wie das entsprechende Natronsalz, in Schwefel und schweflige Säure, sondern es scheidet sich nur wenig Schwefel und schwefligsaure Säure aus, während sich trithionsaurer Kalk (CaO, S_3O_5) bildet; beim Kochen aber zerfällt dieser in schwefelsauren Kalk, Schwefel und schweflige Säure, nach der Gleichung:

$$CaO, S_3O_5 = CaO, SO_3 + S + SO_2.$$

Da sich nun gleichzeitig aus dem Schwefelcalcium, welches als Doppeltschwefelcalcium angenommen werden kann, Schwefelwasserstoff entwickelt, so tritt die Ausscheidung des Schwefels ein, indem sich schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser umsetzen:

$$SO_2 + 2SH = 3S + 2HO.$$

Es müssen sich also, wenn kein Schwefelwasserstoff und schweflige Säure gasförmig entweichen sollen, gleichzeitig 2 At. Schwefelwasserstoff und 1 Atom schweflige Säure entwickeln. Hier fängt nun die Hülfe der Titrirmethode an. Es muss die langsamere Oxydation der Sodareste so lange fortgesetzt werden, bis sich eine genügende Menge unterschwefligsaurer Kalk gebildet hat, um dieser Bedingung zu genügen. Lässt man die Oxydation weiter gehen, so vermindert sich wieder die Schwefelausbeute, indem sich zuviel unterschwefligsaurer Kalk, schwefligsaurer Kalk, welcher nicht ausgezogen werden kann, und auch Gyps bildet. Es ist also nothwendig, einen Probeauszug zu machen und an diesem titrimetrisch diese Bedingungen und die Menge der zuzusetzenden Salzsäure zu ermitteln.

Der Auszug der oxydirten Sodareste enthält 1) ein Polysulfuret von Calcium, 2) Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und 3) unterschwefligsauren Kalk. Zuerst muss nun die unterschweflige Säure bestimmt werden.

1) Man fällt einen gemessenen Theil der Lösung mit essigsaurem Zinkoxyd, um Schwefelcalcium und Schwefelwasserstoff zu beseitigen, filtrirt, und misst mit $^1/_{10}$ Jodlösung (S. 264).

2) Ein anderer gleicher Theil der Flüssigkeit wird mit Stärkelösung (ohne Zinkchlorid bereitet, also mit Chlorcalcium, oder ohne dieses frisch bereitet) versetzt und mit $^1/_{10}$ Jodlösung auf Blau titrirt. In dieser Zahl ist unterschweflige Säure, Schwefelcalcium und Schwefelwasserstoff enthalten.

Die beiden ersten Körper bleiben bei dieser Zersetzung neutral, dagegen der Schwefelwasserstoff erzeugt mit der Jodlösung eine äquivalente Menge Jodwasserstoff. Die Flüssigkeit wird also sauer, und dies ist auch der Beweis, dass Schwefelwasserstoff vorhanden ist. Um die freie Säure zu messen, wird die blaue Farbe der Jodstärke mit einigen Tropfen unterschwefligsauren Natrons eben weggenommen, Lackmus zugesetzt und

dann mit $^1/_{10}$ Aetznatron auf Blau titrirt. Die Menge des Natrons ist das Aequivalent des vorhandenen Schwefelwasserstoffs; die in 1) verbrauchte Menge Jodlösung ist das Aequivalent der unterschwefligen Säure; die in 2) verbrauchte Menge Jodlösung weniger die in 1) und weniger der Natronlösung giebt den Kalk im Schwefelcalcium. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium gebraucht nur 1 At. Säure zur Zersetzung, um 2 At. Schwefelwasserstoff zu entwickeln, und der unterschwefligsaure Kalk braucht ebenfalls nur 1 At. Säure. Da sich nun 1 At. schweflige Säure (OS_2) mit 2 At. Schwefelwasserstoff ($2SH$) genau in $3S + 2HO$ zersetzt, so hat die Lauge die richtige Mischung, wenn die Jodmenge in 1) ein Drittel von der Jodmenge in 2) beträgt; denn unterschwefligsaurer Kalk giebt zuletzt 1 At. Schwefel + 1 At. schweflige Säure, und 1 At. Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium giebt 2 At. Schwefelwasserstoff; also gerade hinreichend, um 1 At. schweflige Säure zu zersetzen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium erfordert aber 2 At. Jodlösung ($CaS_x + SH + 2J = CaJ + JH + S_x$), es beträgt also die Jodmenge in der zweiten Titrirung das Dreifache von der ersten, weil die unterschweflige Säure mit darin gemessen ist.

Die zu verwendende Menge Salzsäure hängt aber von dem unterschwefligsauren Kalk und dem Schwefelcalcium ab, wird also geringer, wenn viel Schwefelwasserstoff vorhanden ist, weil dieser schon frei wird, wenn das Schwefelcalcium zersetzt ist. Praktisch hat sich herausgestellt, dass man zur vollständigen Zersetzung der Flüssigkeit weniger Salzsäure gebraucht, als die Theorie erfordert, welches mit der oben erwähnten Zersetzung des unterschwefligsauren Kalkes zusammenhängt, wobei etwas schwefelsaurer Kalk gebildet wird. Der Mindergebrauch von Salzsäure wird aber dann durch einen Verlust von Schwefel ausgeglichen. Da der Schwefel bei 111° C. schmilzt, so wird seine Vereinigung in einem geschlossenen Kessel bewirkt, in welchem die Temperatur des Wassers etwas über 111° C. steigen kann. Zuletzt wird er, da er zu unterst liegt, durch eine Oeffnung im tiefsten Punkte des Kessels in Tonnen abgelassen, worin er erstarrt.

Der praktische Theil der Röstung der Sodareste, der Ausziehung und Fällung gehört nicht an diese Stelle.

Unterschwefligsaures Natron aus Sodaresten.

Es schliesst sich diese Untersuchung unmittelbar an das Vorhergehende §. 176.
an. Die langsame Oxydation der Sodareste, wobei sich unterschwefligsaurer Kalk bildet, wird weiter fortgesetzt, weil man keinen Schwefelwasserstoff gebraucht. Die Probeauszüge der Massen werden mit essigsaurem Zinkoxyd gefällt, filtrirt und dann mit $^1/_{10}$ Jodlösung die unterschweflige Säure gemessen. Je mehr Jodlösung man gebraucht, desto

mehr Product hat man zu erwarten; es wird also die Oxydation fortgesetzt, so lange man bei dem erwähnten Titrirverfahren eine Zunahme der Jodlösung für gleiche Mengen gleich starker Lösung bemerkt. Der schliessliche wässrige Auszug wird kochend mit kohlensaurem Natron gefällt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

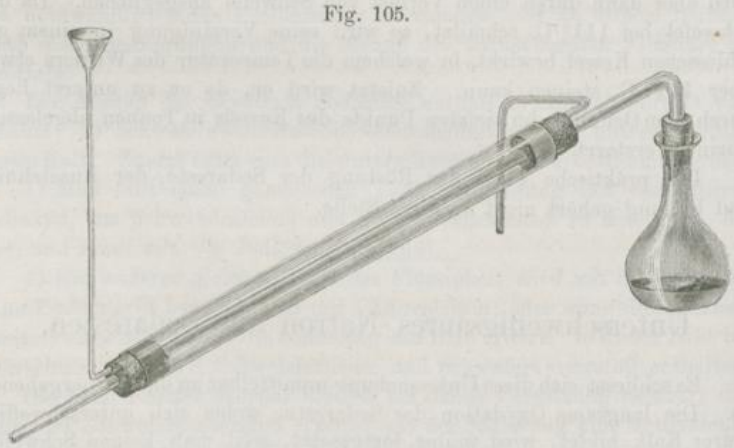
Gaswasser.

§. 177. Das Gaswasser ist eine ammoniakalische stinkende Flüssigkeit von wenig Farbe. Sie enthält als wesentlichen Bestandtheil Ammoniak, worauf sich ihre Verwerthbarkeit gründet, sodann etwas Schwefelammonium und unterschwefligsaures Ammoniak.

Das Ammoniak ist nicht alle in freiem Zustande, sondern ein kleiner Theil ist im gebundenen vorhanden. Das freie Ammoniak bestimmt man alkalimetrisch durch Normal-Salpetersäure. Man pipettirt 100 CC. ab, bringt sie unter die Bürette und sättigt allmälig mit Normal-Salpetersäure. Die Reaction nimmt man durch Bestreichen von empfindlichem Lackmuspapier vor, zunächst mit rothem, bis dies nicht mehr gebläuet wird, dann mit rothem und blauem zugleich, bis beide keine Veränderung mehr erleiden.

Um den ganzen Ammoniakgehalt zu finden, kann man die Destillation oder die Silbermethode anwenden. Zur Destillation kann man sich des Apparates Fig. 105 bedienen. Eine wirkliche Ammoniakbestimmung zeigt das Verfahren am deutlichsten.

Fig. 105.



Röhrenkühler.

75 CC. eines stark gelblichen Gaswassers wurden in einer passenden Kochflasche in dem vorstehenden Apparate mit etwas Kalkmilch ver-

mischt und der Destillation unterworfen. Das Ende der Kühlröhre war durch eine Kautschukröhre mit einem knieförmig gebogenen Glasrohre versehen, welches die Destillate bis nahe an den Boden der Vorlageflasche führte, welche etwas destillirtes Wasser enthielt. Die einzelnen fractionirten Destillate wurden mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalkleesäure roth titrirt.

Es wurden verbraucht für das

erste	Destillat	von	0	— 26	CC.
zweite	„	„	26	— 27,5	„
dritte	„	„	27,5	— 27,6	„
vierte	„	„	27,6	— 27,61	„

Das fünfte Destillat wurde durch den ersten Tropfen Kleesäure roth, folglich war die Austreibung des Ammoniaks beendigt. Da aber mit blauer Lackmustinctur gearbeitet wurde, so mussten die sämmtlichen vereinigten Flüssigkeiten, welche 27,61 CC. Normalkleesäure erhalten hatten, mit Normalkali wieder blau gemacht werden. Dazu wurden 0,2 CC. Normalkali verbraucht, folglich ist das Maass des Ammoniaks, welches durch die vollständige Zersetzung des Gaswassers erhalten wurde, gleich 27,41 CC.; und diese sind gleich 27,41 mal 0,017 = 0,46597 Grm.

100 CC. würden demnach 0,621 Grm. und das Liter Gaswasser 6,21 Grm. Ammoniak enthalten.

Da das Gaswasser nur nach Maass angegeben wird, so war es nicht nothwendig, sein specifisches Gewicht zu bestimmen.

Die Silbermethode wird in der folgenden Art ausgeführt.

Man giebt 10 CC. Gaswasser in ein Porzellanschälchen, übersättigt mit reiner Salzsäure und dampft zur Trockenheit ab, entweder im Wasserbade oder Sandbade, oder in einem heissen Raume. Das trockne Salz kann man auf 120° C. erhitzen. Man löst in destillirtem Wasser, filtrirt in eine 100 oder 200 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an, vermischt durch Schütteln und nimmt mit der Pipette einen beliebigen Theil heraus, den man mit chromsaurem Kali und Silber auf seinen Chlorgehalt prüft (S. 343).

Das Schwefelammonium bestimmt man durch Fällen mit einer alkalischen Zehntel-Zinklösung, bis Nitroprussidnatriumpapier nicht mehr pfirsichblüthroth gefärbt wird.

Das unterschwefligsaure Ammoniak bestimmt man dadurch, dass man das Schwefelammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd fällt, dann filtrirt, und im Filtrat mit Stärkelösung und Jodlösung die unterschweflige Säure bestimmt (S. 103). Der Titer der Jodlösung kann auf reines unterschwefligsaures Natron mit Stärkelösung genommen werden.

Gaswasser der Coblenzer Gasfabrik.

1) 20 CC. Gaswasser erforderten:

10,6 CC. Normal-Salpetersäure.
10,7 „ „ „

Mittel 10,65 CC. = 10,65 mal 0,017 = 0,18105 Grm. Ammoniak = 0,90525 Proc. freien Ammoniaks.

2) 10 CC. Gaswasser mit Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht, dann gelöst und zu 150 CC. verdünnt; davon 25 CC. abpipettirt, erforderten, mit chromsaurem Kali versetzt:

1) 13,5 CC. Zehntel-Silberlösung.
2) 13,5 „ „ „

Dies 6mal giebt 81 CC. Zehntel-Silberlösung = 0,1377 Grm. = 1,377 Proc. Ammoniak im Ganzen, das Schwefelammonium mit eingeschlossen.

3) 20 CC. Gaswasser mit alkalischer Zehntel-Zinklösung ausgefällt, bis Nitroprussidnatriumpapier keine Färbung mehr gab, erforderte:

1) 19 CC. Zehntel-Zinklösung.
2) 19,3 „ „ „
3) 19,4 „ „ „

Mittel 19,23 CC. Das Atomgewicht des Schwefelammoniums zu 34 gesetzt, giebt 19,23 mal 0,0034 = 0,065382 Grm. (und 5mal genommen) = 0,327 Proc. Schwefelammonium.

4) 10 CC. Gaswasser, mit schwefelsaurem Zink gefällt, filtrirt, mit Stärkelösung und Zehntel-Jodlösung austitrirt, erforderten 3 CC. Zehntel-Jodlösung. Da die zehntel-unterschwefligsaure Natronlösung 24,8 Grm. im Liter enthält, also jeder CC. 0,0096 Grm. unterschweflige Säure (s. S. 264, Nr. 91), so entsprechen die 3 CC. Jodlösung 0,0288 Grm. = 0,288 Proc. unterschwefliger Säure.

Kalkstein.

§. 178. In praktischer Beziehung handelt es sich meistens um den Gehalt an Thon und jenen Bestandtheilen, welche beim Brennen den Kalk hydraulisch machen. Die einfachste Methode, die Summe aller fremden Bestandtheile zu finden, besteht in einer Kohlensäurebestimmung nach Gewicht in Apparaten, die zu diesem Zwecke auf Seite 489 und Seite 491 beschrieben sind. 22 Kohlensäure entsprechen 50 kohlensaurem Kalk und der Rest ist eben die Summe von fremden Stoffen. Wägt man 2,27 Grm. Substanz ab, so geben die Centigramme die Procente an kohlensaurem Kalk.

Auch kann man den kohlensauren Kalk in gemessener Menge von Normal-Salpetersäure lösen und die freie Salpetersäure mit Lackmus oder

Cochenilltinctur und Kalilösung zurückmessen. Wenn der Kalkstein dolomitischer Natur ist oder Spatheisen enthält, so passen beide Methoden nicht, und man muss die gewöhnliche Gewichtsanalyse vornehmen.

Dolomit.

§. 179. Gewichtsanalytisch: Kohlensäure mit Salzsäure und Erwärmen austreiben; im Filtrat mit Ammoniak Eisenoxyd fällen; darnach Kalk mit kleesaurem Ammoniak; darnach Bittererde mit phosphorsaurem Natron. Apparat zur Kohlensäurebestimmung Fig. 109 auf S. 491.

Natürliche Soole, gradirte Soole, Mutterlauge.

§. 180. Die Untersuchung der natürlichen Soolen fällt fast mit jener der salinischen Mineralwasser zusammen. Bestimmung des specifischen Gewichtes in bekannter Weise, Summe der Bestandtheile durch Eindampfen unter Zusatz von gewogenen Mengen wasserleeren kohlensauren Natrons, Wiederauflösen in Wasser, wobei kohlensaurer Kalk, Bittererde, Eisenoxyd etc. zurückbleibt, die in bekannter Weise getrennt werden.

Im Filtrat wird die Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt. Das Chlor wird wegen seiner Menge nicht mit Silber bestimmt, oder in einer kleineren frisch abgewogenen Menge. Alle seltenen Bestandtheile, wie Kali, Brom, Jod, findet man nicht in der natürlichen Soole, sondern in der gradirten oder der Mutterlauge.

Bei gradirter Soole verfährt man in gleicher Weise, aber mit kleineren Mengen Substanz. Es giebt übrigens natürliche Soolen, welche gesättigt sind und viel stärker als gradirte Soolen, welche niemals von den Dornen gesättigt herunterkommen. Die Zeit der Dornengradirung ist auch gezählt.

Die eingedickte Mutterlauge der Soolen enthält die Unreinigkeiten der Soole in grosser Menge, aber immer noch mit ansehnlichen Mengen Kochsalz vermischt. Bei der Untersuchung hat man gewöhnlich bestimmte praktische Zwecke vor Augen; die Darstellung von Brom-, Lithion- oder Magnesiasalzen.

Um das Brom zu bestimmen, destillirt man eine gewogene Menge mit Salzsäure und Braunstein, und fängt das übergehende Brom in überschüssigem Ammoniak auf, wodurch es in Bromammonium übergeht. Man dampft zur Trockne ab und fällt mit titrirter Zehntel-Silberlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieses wird ausgewaschen und nach Verbrennung des Filtrums gewogen. Aus seinem Gewichte und dem be-

kannten Gewichte des darin enthaltenen Silbers berechnet man das Brom nach Methoden, die schon oben (S. 356) auseinander gesetzt sind.

Pfannenstein.

§. 181. Er ist ein Gemenge von Kochsalz, Glaubersalz, Gyps, Bittersalz, kohlensaurer Kalkerde und Bittererde.

Von diesen Bestandtheilen hat nur Werth das Glaubersalz und Bittersalz. Man kann beide bestimmen, wenn man die Summe der Schwefelsäure und der Bittererde in den löslichen Bestandtheilen feststellt, wobei man allerdings gegen eine Beimischung von Gyps auf der Hut sein muss.

Man wäge etwa 5 Grm. des fein gepulverten Pfannensteins ab und erhitze gelinde in einem Platintiegel. Man erhält so den Wassergehalt der ganzen Probe.

Man nimmt eine neue Menge Pfannenstein von gleicher Grösse, löst in destillirtem Wasser warm auf, filtrirt, wäscht aus und fällt den Kalk mit kleesaurem Ammoniak. Den kleesauren Kalk wäge man als kohlensauren oder man titrire ihn mit Chamäleon. S. 183.

Im Filtrat fälle die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak und bestimme das Tripelsalz als pyrophosphorsaure Bittererde.

Im ferneren Filtrat fälle bei stark vorwaltender Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Man erhält die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. Es zeigt sich nun sogleich, ob die Schwefelsäure für die Bittererde gerade recht ist, nachdem man die kleine Menge des Kalkes bereits mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure abgezogen hat, und ob noch schwefelsaures Natron im Gemenge vorhanden ist. In dieser Art erfährt man die technisch wichtigen Bestandtheile des Pfannensteins.

Zu einer vollständigen Analyse verfährt man in folgender Weise.

Man bestimmt erst den Wassergehalt durch Glühen in einem Platintiegel.

Eine andere Menge wird fein zerrieben in siedendem Wasser gelöst, wobei kohlensaure Kalk- und Bittererde übrig bleiben, die, in bekannter Weise, durch Lösen in Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak (Eisenoxyd?), Fällen mit kleesaurem Ammoniak und im Filtrat mit phosphorsaurem Natron erhalten werden.

Aus der abfiltrirten Lösung fällt man nach Zusatz von Salmiak den Kalk des Gypses durch kleesaures Ammoniak; im Filtrat davon die Bittererde des Bittersalzes mit phosphorsaurem Natron.

Eine andere Menge Pfannenstein wird in heissem Wasser gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Eine kleinere Menge kocht man mit kohlensaurem Natron, filtrirt, und bestimmt das Chlor mit $^1/_{10}$ Silberlösung. Natron wird aus dem Verlust berechnet.

Salpeter.

Für die directe Bestimmung der Salpetersäure giebt es bis jetzt §. 182.
noch keine zuverlässige und leichte Methode, indem das beschriebene Verfahren der Messung durch Eisenoxydulsalze sowohl nach unseren, als auch nach Abel und Bloxam's *) Versuchen nicht immer gleichbleibende Resultate giebt. Die Werthbestimmung des Salpeters besteht wesentlich in der Bestimmung seiner Verunreinigungen, die in Chlor, Schwefelsäure, Kalk bestehen können.

Vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Salz ganz in Wasser löslich sei, hat man erst seinen Gewichtsverlust durch Schmelzen im Platintiegel zu bestimmen. Man wägt 5 oder 10 Grm. ab, und schmilzt in einem Platin- oder Silbertiegel, auch in einer Platinschale, wobei weder ein Verglimmen von organischen Stoffen, noch ein Verknistern von Kochsalz stattfinden darf.

Die geschmolzene Masse löst man in heissem destillirten Wasser und prüft sie auf ihre Neutralität. Sie muss neutral sein. Man verdünnt sie zu 500 CC. und nimmt zu jedem Versuche 100 CC., die dann gleich 1 oder 2 Grm. Salz.

In einer Portion bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung. Man berechnet auf Kochsalz. Wenn die Reactionen Schwefelsäure nachgewiesen haben, so bestimmt man diese durch die Restmethode mit Chlorbaryum (S. 117), oder gewichtsanalytisch.

Kalk fällt man entweder mit kohlensaurem Natron und bestimmt den ausgewaschenen Niederschlag mit Normalsalpetersäure (S. 98), oder man fällt mit kleesauren Salzen und bestimmt durch Chamäleon (S. 183).

Wenn die Menge sehr klein ist, so kann man auch im kohlensauren Zustande fällen, auswaschen, in Salzsäure lösen, zur Trockne abdampfen, und dann mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmen, welches man dann auf Kalk berechnet.

Wenn Schwefelwasserstoff und kohlensaures Natron keine Niederschläge geben, auch Chlor und Schwefelsäure berücksichtigt und bestimmt sind, so können andere als salpetersaure Alkalien nicht vorhanden sein. Es ist jedoch nicht entschieden, ob salpetersaures Kali oder Natron vorhanden ist. Dies kann aber überhaupt durch eine Bestimmung der Salpetersäure nicht ermittelt werden und es muss eine Kalibestimmung eintreten.

*) Quarterly Journ. of the chemical Society. Vol. IX.

Knochenmehl, Phosphorit, Superphosphat, Koprolith.

§. 183. Bei der Analyse der phosphorsäurehaltigen Stoffe kommt es vorzüglich auf eine rasche und sichere Bestimmung der Phosphorsäure allein an, da diese Natur- und Kunstproducte fast nur zur Düngung der Felder verwendet werden. Alle anderen Beimengungen sind unwesentlich und bewegen sich in allgemein vorkommenden Körpern, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Thonerde. Die beiden letzten Körper kommen vorzüglich in den natürlichen Phosphaten vor, und verwickeln die Analyse in unangenehmer Weise. In Knochen, Knochenmehl und den daraus bereiteten Präparaten ist Eisenoxyd in unbedeutender Menge und Thonerde gar nicht vorhanden. Wir beginnen deshalb die Methoden von den einfacheren zu den verwickelteren aufsteigend.

A. Knochenmehl.

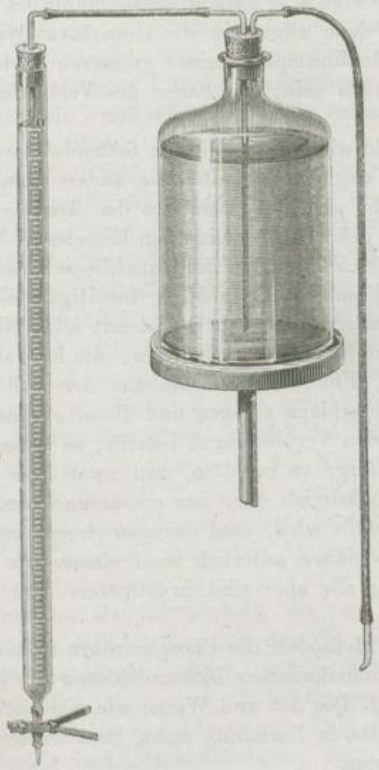
Die Analyse der ganzen Knochen hat hier keine Bedeutung, weil dieselbe schon oft ausgeführt wurde und die Zusammensetzung innerhalb sehr enger Grenzen sich bewegt. Sie können auch nur im gepulverten Zustande zum Ackerbau verwerthet werden und sind in diesem Zustande schon fremden werthlosen Beimengungen ausgesetzt. Die Knochen werden durch heissen Wasserdampf leicht erweicht und in diesem Zustande verkleinert. Die Feinheit des Pulvers berührt mehr den Ackerer als den Chemiker. Sie kann durch die Menge der durch Siebe von bestimmter Maschengrösse durchgehenden Mengen bestimmt werden.

Das Knochenmehl wird bei 100 bis 105° getrocknet gewogen und zuerst die organische Substanz zerstört, weil bei ihrer Gegenwart alle chemische Fällungen verändert werden. Das Weissbrennen geschieht im schief liegenden Platintiegel bei gelinder Hitze und unter öfterem Umrühren mit einer Stricknadel oder Glasstab. Gewichtsverlustbestimmung kann hier vorgenommen werden und giebt die Menge der organischen Substanz annähernd. Soll der Stickstoffgehalt des Knochenmehles bestimmt werden, so geschieht das durch eine Verbrennung mit Natronkalk und Ausmessung des Ammoniaks. Die gebrannte Knochenasche wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, vom Sande abfiltrirt und in eine 200 CC. Flasche aufgenommen, mit freier Essigsäure und essigsaurem Natron versetzt, ohne dass ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk *) erfolgen

*) In concentrirten und wenig sauren Lösungen fällt durch Zusatz von essigsaurem Natron auch phosphorsaurer Kalk nieder. Wenn man über die Menge des Eisenphosphats im Klaren ist, und dasselbe nicht besonders bestimmt, so setzt man besser die Kleesäure unmittelbar zur salpeter- oder salzsauren Lösung und dann erst das essigsaure Natron. Es fällt dann der kleesaure Kalk ohne Phosphorsäure nieder.

darf, dann am raschesten mit Uranlösung titrirt. Für eine Versuchsstation passt dazu am besten die von Dr. Karmrodt erfundene Einrichtung Fig. 106. Man bläst durch das Kautschukrohr in die Flasche, welche die Uranlösung enthält, wodurch sich die Bürette füllt. Sobald man aufhört zu blasen wirkt die Flasche als Heber und saugt alle Flüssigkeit aus der Bürette bis an den Nullpunkt der Theilung zurück. Die durch den Kork der Bürette durchgehende Glasröhre lässt sich nämlich mit leichter Reibung auf diesen Punkt stellen.

Fig. 106.



Für essigsaure Uranlösung.

Die Analyse ergiebt folgende Thatsachen:

Feuchtigkeit, organische Substanz oder deren Stickstoffgehalt, Knochenasche und deren Phosphorsäuregehalt und Sand.

Gewichtsanalytisch kann man eine der Methoden wählen, die gleich unten bei den Phosphoriten beschrieben werden.

B. Natürliche Phosphorite, von der Lahn, Sombrero, Bakerinsel, Estremadura etc.

Die Phosphorite sind natürliche Ausscheidungen aus Kalkgebirgen, in welchen letzteren aus den Schalen der Meeresconchylien kleine Mengen phosphorsauren Kalkes ursprünglich vorhanden sind. Sie enthalten neben phosphorsaurem Kalke noch phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde, Fluor, Jod und gewöhnliche mineralische Bestandtheile. Sie sind ohne Ausnahme so hart, dass sie weder als solche, noch im gepulverten Zustande als Düngerstoff verwendet werden können, sondern sie werden im feingepulverten Zustande mit Schwefelsäure aufgeschlossen und dann als Superphosphate verwendet. Um sie aber zu diesem Zwecke zu gebrauchen, muss der Fabrikant eine genaue Kenntniss von ihrer Zusammensetzung, ins-

besondere von ihrem Gehalte an Phosphorsäure haben, und von demjenigen Antheile der Phosphorsäure, welcher mit Kalk und welcher mit Eisenoxyd verbunden ist. Da es sich hier gewöhnlich um bedeutende Ankäufe von Rohmaterial handelt, so wird eine sehr genaue Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes gefordert, und dazu allgemein die Gewichtsanalyse benutzt. Zunächst muss eine Durchschnittsprobe einer grösseren Partie im feingepulverten Zustande vorhanden sein, was Sache des Verkäufers ist und den Chemiker nicht berührt.

Die Analyse der Phosphorite wird durch die nie fehlende Anwesenheit von Eisenoxyd verwickelt; zugleich enthalten sie andere ganz unwesentliche Beimengungen, welche aber die Resultate der Analyse sehr leicht fehlerhaft machen. Dahin gehören Fluorcalcium, Kieselerde, Thonerde. Es kommt also darauf an, sich gleich bei der Aufschliessung solcher Wege zu bedienen, wodurch diese störenden Stoffe beseitigt, oder in Rechnung gezogen werden. Kieselerde fällt sehr leicht mit allen Niederschlägen nieder, welche in einer Flüssigkeit entstehen, die hydratische oder gelöste Kieselerde enthält. Fluorcalcium kann aus der Auflösung in Salzsäure sich an andere Niederschläge anlegen und dieselben vermehren. Was die hierbei auftretenden Verbindungen betrifft, so haben wir die Eigenschaften derselben im Auge zu behalten, und zwar dass phosphorsaurer Kalk in Essigsäure löslich ist, oder aus saurer und verdünnter essigsaurer Lösung nicht gefällt wird, dass dagegen phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde in Essigsäure unlöslich sind, ebenso wie dreibasisch phosphorsaures Bleioxyd; alle aber sind in Salpeter- oder Salzsäure löslich.

Man hat vorzugsweise zwei Methoden, die Phosphorsäure zu bestimmen: 1) durch Fällung mit ammoniakalischer Bittersalzlösung, 2) durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd. Die Art und Weise, wie man sich des Eisenoxydes entledigt, oder dasselbe in Rechnung zieht, lässt wieder Modificationen des Verfahrens eintreten.

1) Bestimmung der Phosphorsäure durch Bittererde. — Man löse 5 Grm. feingepulverten Phosphorit in überschüssiger Menge verdünnter Salpetersäure auf. Man bringt das Pulver in eine geradwandige Kochflasche, giesst die Salpetersäure hinzu und erhitzt den flachen Boden der Flasche auf einer mit Sand bestreuten Eisenplatte bis fast zur Trockne. Hierbei wird das Fluor entwickelt und meistens die Flasche etwas angeätzt, zugleich aber die Kieselerde mit Fluor verflüchtigt oder als unlöslich ausgeschieden. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse in destillirtem Wasser auf, und giesst auf ein Filtrum, welches auf einer 500 CC. Flasche steht. Den schweren Antheil des Pulvers lässt man in der Flasche zurück, setzt mehrmal etwas Salpetersäure zu und erhitzt wieder fast zur Trockne. Man bringt jetzt alles auf das Filtrum, wäscht aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr ganz reagirt, füllt die Flasche mit Wasser bis an die Marke an, und schüttelt um.

Die Salpetersäure schliesst den Phosphorit vollkommen auf, löst aber

nicht so viel Eisenoxyd als die Salzsäure, was ein Gewinn ist. Die Flüssigkeit ist farblos und enthält in 100 CC. 1 Grm. Phosphorit.

Man pipettire 100 CC. dieser Flüssigkeit heraus in ein Becherglas, verdünnt zu etwa 300 CC. und setzt essigsaures Natron in Krystallen ab. Es entsteht ein hellgrünlicher Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd und Thonerde. Nach einigem Erwärmen setzt er sich besser ab und lässt sich auf einem Filtrum auswaschen. Die Flüssigkeit muss ziemlich verdünnt sein, und viel Essigsäure enthalten, sonst fällt auch phosphorsaurer Kalk nieder.

Dieser nie fehlende Niederschlag würde durch seinen Eisengehalt auf Phosphorsäure titrirt werden können, wenn er keine Thonerde enthielte. Dies aber zu untersuchen ist viel weitläufiger, als es anzunehmen und danach sein Verfahren einzurichten. Der Niederschlag ist viel bedeutender, wenn man mit Salzsäure aufgeschlossen hat, und aus diesem Grunde ist es ganz unwesentlich, ob man seinen Gehalt an Phosphorsäure allein bestimmt, oder mit der ganzen Masse gemeinschaftlich. Ich ziehe das letztere vor und verwandele ihn, nach Otto, in phosphorsaure Ammoniak-Bittererde. Zu diesem Zwecke spritzt man den ziemlich festen Niederschlag in eine Kochflasche, zieht das Filtrum mit einigen Tropfen Salzsäure aus, wäscht dasselbe in den Niederschlag aus, und löst vollständig durch einen Krystall Weinstein- oder Citronensäure mit Hülfe von Wärme. Durch Zusatz von Ammoniak wird jetzt kein Eisenoxyd gefällt, und nachdem die Flüssigkeit stark mit Ammoniak übersättigt ist, setzt man die bekannte Magnesiamixtur zu, und lässt über Nacht stehen.

Aus der Hauptflüssigkeit, die vom phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirt wurde, fällt man nun in der Wärme den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, lässt absetzen, filtrirt, wäscht aus, und kann den ganzen Kalkgehalt aus dem kleesauren als kohlensauren bestimmen, wenn man will. Aus dem Filtrat vom kleesaurem Kalk fällt man die Phosphorsäure mit Ammoniak und Magnesiamixtur, fügt den obigen Niederschlag vom phosphorsauren Eisenoxyd hinzu, wäscht beide mit verdünntem Ammoniak aus und bestimmt das Gewicht nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Bittererde, welche 64 Proc. Phosphorsäure enthält.

Diese Bestimmung ist durch die Gegenwart des Eisenoxydes, welches hier nicht ohne Phosphorsäuregehalt ausgeschieden werden konnte, etwas umständlich geworden.

Wenn es gelingt, das Eisenoxyd in einer in Säuren unlöslichen Verbindung auszuscheiden, so war Aussicht vorhanden, eine Operation ganz zu umgehen. Als eine solche Verbindung war das Berlinerblau bekannt, und indem hierauf hingearbeitet wurde, ergab sich die folgende sehr einfache Bestimmung der Phosphorsäure im Phosphorit.

Man bringt 5 Grm. fein gepulverten Phosphorit in eine Porzellanschale von etwa 100^{mm} Durchmesser, fügt dazu 5 CC. Wasser und 3 CC. concentrirte Schwefelsäure, mengt durcheinander und erhitzt das Gemenge bis zum Verdampfen von Schwefelsäure und bis eine zähe Masse übrig

bleibt. Nach einigem Erkalten nimmt man diese in Wasser auf, rührt um und bringt den leicht schwebenden Antheil auf ein Filtrum, welches auf einer 500 CC. Flasche steht. Was sich in der Schale nicht aufschlämmt, übergiesst man mit etwas Salzsäure, erhitzt zum Lösen, fügt tropfenweise Schwefelsäure hinzu und erhitzt wieder bis zum Verdampfen dieser letzteren. Jetzt lässt sich alles leicht aufschlämmen und auf das Filtrum bringen. Man wäscht mit Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirt, füllt bis an die Marke mit Wasser an und vermischt durch Schütteln. Von dieser Flüssigkeit nimmt man 100 CC. = 1 Grm. Phosphorit mit der Pipette heraus, lässt sie in eine geradwandige Kochflasche, setzt etwas Salmiak in Substanz oder Lösung zu, und tröpfelt nun eine verdünnte Auflösung von Blutlaugensalz hinzu, wodurch Berlinerblau entsteht. Durch den Zusatz von Salmiak und durch gelindes Erwärmen fällt sich das Berlinerblau zu dichten Flocken, über welchen man am Rande eine farblose Flüssigkeit stehen sieht. Man giesst einige Tropfen in ein Uhrglas und setzt hier einen Tropfen Blutlaugensalzlösung zu. Ungeachtet des mitgegangenen Berlinerblaues erkennt man hier sehr leicht, ob sich noch ein blauer Niederschlag bildet. In diesem Falle setzt man Blutlaugensalzlösung der Flüssigkeit zu, bis keine Reaction mehr eintritt. Die Flüssigkeit auf ein Filtrum gebracht fliesst farblos und sehr rasch durch. Beim Ausmessen giebt man immer einige Tropfen Salmiaklösung auf das Filtrum.

Nachdem dieses ausgewaschen ist, folgt die Ausfällung des Kalkes durch kleesaures Ammoniak. Man setzt von diesem eine entsprechende Menge zu und dann essigsaures Natron in Krystallen und lässt die Flüssigkeit warm stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Man prüft die klare überstehende Flüssigkeit, ob sie durch essigsaures Natron noch einen ferneren Niederschlag giebt, dann durch kleesaures Ammoniak. Im Falle beides nicht mehr eintritt, filtrirt man, und fällt aus dem Filtrat durch Ammoniak und Bittererdemixtur die Phosphorsäure, welche in bekannter Weise als pyrophosphorsaure bestimmt wird.

Es sind hier Eisenoxyd und Kalk in zwei Operationen geschieden worden. In einer Operation gelingt es weniger gut, indem die Flüssigkeit zuletzt mit grünlicher Farbe durchläuft. Man fällt dann erst das Eisenoxyd mit Blutlaugensalz, setzt dann kleesaures Ammoniak und essigsaures Natron zu, erwärmt bis zum Absetzen, und bringt auf ein Filtrum. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird jetzt mit Ammoniak und Bittererdemixtur gefällt. Wenn das Ammoniak in der vom kleesauren Kalk abgelaufenen Flüssigkeit einen Niederschlag bewirkt, so kann derselbe nur von phosphorsaurer Thonerde oder von einem natürlichen Gehalt des Phosphorits an Bittererde herrühren. Beide Niederschläge unterscheiden sich durch das Ansehen. Phosphorsaure Thonerde bleibt flockig auch nach längerem Stehen, das Bittererdetripelsalz ist krystallinisch. Die Hauptsache bei dieser Arbeit ist die Abscheidung des

Eisenoxyds als Berlinerblau. Dieser Niederschlag, in saurer Lösung erzeugt, ist eine Colloidsubstanz. Bringt man eine solche blaue Flüssigkeit auf ein nasses Filtrum, so läuft sie mit gleicher Farbe durch, allmälig nimmt die Farbe des Filtrats ab und die Flüssigkeit filtrirt hellblau, aber sehr langsam. Das Filtrum ist fast undurchdringlich geworden, und spritzt man zuletzt den Niederschlag zusammen, so geht er wieder als Ganzes durch. Es ist ganz unmöglich, mit einer solchen Flüssigkeit zu Ende zu kommen. Dagegen scheidet sich in verdünnter Flüssigkeit mit einem Zusatz von Salmiak oder Kochsalz der Niederschlag schön ab, und die Filtration geht so rasch, wie bei den besten Niederschlägen.

Eine von den drei Filtrationen kann man vermeiden, indem man die Aufschliessung und Fällung des Eisenoxyds in der Porzellanschale vornimmt. Man wählt eine etwas grössere Schale von 110^{mm} Durchmesser mit gutem Ausguss, schliesst 1 oder 2 Grm. Phosphorit mit Salzsäure und Schwefelsäure bis zum Verdampfen der letzteren auf, verdünnt mit Wasser und fügt in die trübe Flüssigkeit die Blutlaugensalzlösung, bis der Wasserkranz der blauen Flüssigkeit mit einem Tropfen Blutlaugensalzlösung auf Filtrirpapier nebeneinander aufgesetzt keine blaue Zone mehr bildet. Man filtrirt, wobei die Flüssigkeit mit einem leichten Stich ins Blaue klar und ziemlich rasch durchläuft. Dem vollständigen Filtrat setzt man kleesaures Ammoniak und dann essigsaures Natron zu, lässt absetzen, filirirt vom kleesauren Kalk ab, welcher die letzten Spuren von Berlinerblau mit herunterzieht, und fällt das Filtrat mit Bittererdemixtur, wie oben. Der Niederschlag von Berlinerblau enthält keine Spur Phosphorsäure, wie Versuche ergeben haben, und was bei der vorwaltenden Säure selbstverständlich ist. Gefälltes phosphorsaures Eisenoxyd geht in essigsaurer Flüssigkeit mit Blutlaugensalz allmälig in Berlinerblau über und die Phosphorsäure tritt in die Lösung.

Ein Ueberschuss von Blutlaugensalz ist auf die folgenden Operationen ohne allen Einfluss, und wenn auch die letzte Flüssigkeit von Blutlaugensalz gefärbt ist, so scheidet sich doch das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak rein und weiss ab.

Eine Modification dieses Verfahrens ist folgende: Man schliesst 2 Grm. Phosphorit in einer Porzellanschale mit starker Salzsäure und zuletzt einigen Tropfen Salpetersäure auf, verdampft etwas Säure in einem kleinen Volum und setzt dann eine überschüssige Menge Glaubersalz zu. Es scheidet sich Gyps ab, welcher die Flüssigkeit verdickt. Man verdünnt mit Wasser, fällt das Eisen mit Blutlaugensalz mit Hülfe der Betüpfelung von Filtrirpapier, bis kein blauer Kranz mehr entsteht, setzt in dubio noch etwas Blutlaugensalz zu und filtrirt. Aus dem Filtrat wird die kleine Menge Kalk und dann die Phosphorsäure, wie oben, geschieden.

2) Molybdänsäuremethode. — Diese wird von Fresenius*)

*) Dessen Zeitschrift für anal. Chem. Bd. 6, S. 403.

lebhaft als Normalanalyse empfohlen und giebt auch sehr genaue Resultate. Dagegen ist sie sehr umständlich und dauert etwa 3 Tage. Er löst 0,5 Grm. fein zerriebenen Phosphorit in einer kleinen Kochflasche mit etwa 8 CC. rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade auf, indem er sie 1 Stunde lang stehen lässt. Es erfolgt vollständige Auflösung bis auf einen sandigen Rest. Die gelbe Flüssigkeit verdampft er in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rest mit 2 CC. Salzsäure, fügt nach einiger Zeit 12 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu, verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat und Waschwasser im Wasserbade fast zur Trockne, löst den Rückstand in 5 CC. Salpetersäure und fällt in einem Becherglase mit einer genügenden Menge des sauren molybdänsauren Ammoniaks. Die Flüssigkeit bleibt 12 Stunden an einem etwa 100° C. warmen Orte stehen. Weil in dem gelben Niederschlage 1 Thl. Phosphorsäure auf 30 Thle. Molybdänsäure kommen und ausserdem noch Molybdänlösung in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden sein muss, um den Niederschlag unlöslich zu machen, so muss, da die Phosphorite 25 bis 35 Proc. Phosphorsäure enthalten, von vornherein 150 bis 200 CC. einer 5procentigen Molybdänsäurelösung zugesetzt werden.

Nach vollständigem Absetzen des Niederschlages giesst man etwas von der klaren Flüssigkeit ab und fügt ein gleiches Volumen Molybdänsäurelösung hinzu. Bleibt sie vollkommen klar, so ist die Fällung vollendet; trübt sie sich aber, so setzt man mehr Molybdänsäurelösung zu und muss noch einmal einen Tag absetzen lassen. Auf 1 Theil muthmaasslich vorhandener Phosphorsäure werden im Ganzen etwa 60 Thle. Molybdänsäure verwendet. Der gelbe Niederschlag wird auf ein Filtrum gebracht, und mit einer Flüssigkeit ausgewaschen, welche zu 100 Thln. aus 5 Thln. Molybdänsäurelösung, 20 Thln. Salpetersäure und 80 Thln. Wasser extempore zusammengesetzt wird. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in gewöhnlichem Ammoniak von 0,96 specif. Gewichte; wäscht das Filtrum mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammoniak aus, setzt etwas Salzsäure zu, um das Uebermaass des Ammoniaks wegzunehmen, bis der entstandene gelbe Niederschlag sich nur langsam löst, fällt dann mit der bekannten Bittererdeflüssigkeit aus 1 kryst. Bittersalz, 1 Salmiak, 8 Wasser und 4 Ammoniak. Dieser Niederschlag bleibt wieder 12 Stunden stehen und wird dann in bekannter Weise weiter behandelt und als pyrophosphorsaure Bittererde gewogen.

Diese Methode hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der vorher beschriebenen Blutlaugensalzmethode.

Bei der erst beschriebenen wird das Eisenoxyd in einer in Säuren unlöslichen Verbindung, bei der Molybdänsäuremethode die Phosphorsäure in einer solchen ausgeschieden. Das Eisenoxyd ist die eigentliche Ursache, weswegen die Molybdänsäure zur Ausfällung genommen wurde, denn wäre bloss Kalk und Bittererde vorhanden, so würde man dieses Umweges nicht bedürfen. Da beide Methoden mit derselben Verbindung,

dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak, endigen, so ist eigentlich das Princip richtiger, die fremden Stoffe auszufällen. Nach Fresenius wird die Phosphorsäure mit grosser Vorsicht ausgefällt und wieder in die Analyse hineingebracht. Alles, was nicht gefällt wurde, oder beim Auswaschen sich auflöste, ist Verlust. Nach meiner Methode bleibt die Phosphorsäure bis zur letzten Fällung, die bei beiden Methoden dieselbe ist, unberührt und ein Verlust ist in den sauren Flüssigkeiten ganz unmöglich. Verlängertes Auswaschen kann nur immer der Wahrheit näher führen, aber keinen Verlust bedingen, ausser im letzten Auswaschen, was bei beiden gleich ist. Der einzige entschiedene Vorzug der Molybdänsäuremethode ist der, dass sie von der Gegenwart der Thonerde unabhängig macht; alle anderen Beimengungen lassen sich auf andere Weisen leichter beseitigen. Dagegen hat sie ganz entschiedene Nachtheile. Zunächst ist die ganze Ausscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure nur eine vorbereitende, eine Zwischenoperation. Wäre der gelbe Niederschlag von constanter Zusammensetzung und leicht im wägbaren Zustande herzustellen, so wäre die grosse Menge der verbrauchten Molybdänsäure ein Vortheil, ein Mittel zu grösserer Genauigkeit; in der vorbereitenden Arbeit ist aber die grosse Menge ein Nachtheil, ein Hinderniss, welches grössere Filter und mehr Waschflüssigkeit erfordert. Ein anderer Nachtheil liegt in der langsamen Abscheidung des Niederschlags und in der Unsicherheit, ob er vollständig abgeschieden ist. Von einem Fällungsmittel verlangt man mit Recht, dass ein Ueberschuss desselben im Filtrat durch den zu fällenden Stoff wieder angezeigt werde; das findet aber hier nicht statt, oder erst nach Stunden, und jede Prüfung dauert eben so lange, als die Hauptfällung selbst. Schliesslich kommt auch die ökonomische Rücksicht bei dem Preise von 5 Thaler für das Pfund Molybdänsäure zur Beachtung, und bewirkt, dass man mit kleinen Mengen arbeitet. Ein halbes Gramm ist eine zu kleine Menge zu einer genauen Analyse und das Resultat muss entschieden schärfer werden, wenn man 2 Grm. zu demselben Endpunkte führt. Die Filterflasche macht für 0,5 Grm. Phosphorit und die darin enthaltenen 0,125 bis 0,150 Grm. Phosphorsäure einen viel bedeutenderen Fehler, als für die vierfache Menge, und bekanntlich brennen sich die Filtra von dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak sehr leicht schwarz und sehr schwierig zu vollkommener Asche.

Die Molybdänsäuremethode wird also dann vorzugsweise zur Anwendung kommen, wenn beim Aufschliessen erhebliche Mengen von Thonerde in Lösung gehen.

3) Bestimmung durch Bleisalze.

Das phosphorsaure Bleioxyd ist in Essigsäure so gut wie unlöslich, und hat immer die constante Zusammensetzung PO_5, 3 PbO. Es hat ein hohes Atomgewicht, und giebt dadurch eine sehr scharfe Bestimmung. Der Niederschlag lässt sich im Platintiegel ohne Verlust glühen, und das

Filtrum leicht in Asche verwandeln. Ein Hauptvorzug der Methode besteht darin, dass man den Kalk nicht abzuscheiden braucht, dagegen dürfen schwefelsaure Salze und Chlormetalle nicht vorhanden sein, die aber, ausser in den Superphosphaten, wirklich nicht vorkommen. Wenn der Eisengehalt so unbedeutend ist, dass er vernachlässigt werden kann, so ist die Methode sehr bequem, rasch und sicher.

Man löst den Phosphorit in Salpetersäure auf, indem man in einer Porzellanschale einen grossen Theil derselben wieder verdampft. Man verdünnt mit Wasser, setzt essigsaures Natron zu, und filtrirt in eine Flasche. Das Filtrat versetzt man mit einer Auflösung von Bleizucker in kleinem Ueberschusse, erwärmt und lässt absetzen. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum ausgewaschen, und nach dem Trocknen erst das Filter verbrannt, dann der Niederschlag zugefügt und bis zur dunkeln Glühhitze gebracht.

Die Belege des Verfahrens sind oben (S. 424) gegeben worden.

Das dreibasisch phosphorsaure Bleioxyd enthält 17,57 Proc. Phosphorsäure, dagegen die pyrophosphorsaure Bittererde enthält 64 Procent, und darin liegt der Grund der grösseren Genauigkeit.

Bei mehreren Versuchen gab die Bestimmung mit Blei etwas mehr als jene mit Bittererde, 1 Grm. Phosphorit von der Lahn gab, das Eisen mit Blutlaugensalz ausgeschieden, 1) 0,466 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 29,824 Proc. Phosphorsäure; 2) 0,462 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 29,568 Proc. Phosphorsäure; derselbe Phosphorit gab mit Blei gefällt:

1) 1,756 Grm. phosphorsaures Bleioxyd = 30,85 Procent PO_5
2) 1,723 „ „ „ = 30,27 „ „

4) Scheidung durch Weingeist.

Um die fremden Beimengungen des Phosphorits auszuscheiden, kann man sich auch mit Vortheil des Weingeistes bedienen.

Man löst 1 oder 2 Grm. Phosphorit in einer Porzellanschale in einer genügenden Menge Salzsäure durch Kochen auf, wodurch eine gelbe eisenchloridfarbige Lösung entsteht. Nach einigem Erkalten setzt man Schwefelsäure zu, wodurch sich die Masse unter Bildung von zweifach gewässertem Gyps verdickt. Erhitzt man sie nun, so wird sie wieder dünnflüssig, indem sich der Gyps wasserleer abscheidet. Beim Erhitzen verflüchtigt sich erst Wasser, dann Salzsäure, wobei die gelbe Farbe in die weisse übergeht, weil schwefelsaures Eisenoxyd farblos ist.

Man erhitzt bis zum Wegfliegen von dicken Schwefelsäuredämpfen, aber nicht bis zur vollständigen Trockne. Nach dem Erkalten giesst man 90procentigen Weingeist auf die Masse, bedeckt mit einer Glasscheibe und lässt eine Zeitlang stehen. Man bringt den aufgeschlämmten Gyps auf ein Filtrum, welches auf einem Destillirkölbchen steht und süsst Schale und Filtrum mit Weingeist unter Bedeckung des Trichters aus, bis die ablaufende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Den Alkohol destillirt man aus dem Kölbchen ab, wozu man sich bei öfterer Wiederholung der Arbeit einen kleinen Röhrenkühler zurecht macht.

Zu dem Rückstand setzt man Wasser, dann Ammoniak und fällt die Phosphorsäure mit der Bittererdemixtur. Von nun an verfährt man wie oben.

Wendet man 90procentigen Weingeist an, so löst sich keine Spur Kalk, oder Eisenoxyd, oder Thonerde auf, da die schwefelsauren Salze in Weingeist unlöslich sind. Man hat hier in einer Operation alle die Analyse störenden Stoffe ausgeschieden und nur Phosphorsäure und den Ueberschuss der Schwefelsäure gelöst, welche letztere nicht störend wirkt, wenn man mit Bittererde bestimmt. Die Destillation des Weingeistes, wobei man etwa $^3/_4$ desselben wieder erlangt, ist die einzige neue Arbeit, die aber auch in einer Viertelstunde beendigt sein kann.

Eine Modification dieser Methode besteht darin, dass man in die weingeistige Lösung Ammoniak leitet, oder mit Ammoniak gesättigten Weingeist (*Liquor Dzondi*) hinzufügt, wodurch sich phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak abscheidet. Nach Absetzen der Salze giesst man den Weingeist ab, löst die Salze in Wasser und kann nun mit Uranlösung titriren, oder mit Bittererde fällen und wägen.

C. Superphosphat.

Die natürlichen Phosphorite werden mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei sie durch Bildung von hydratischem Gyps erstarren und trocken werden. Da es hier wesentlich auf die Menge der in Freiheit gesetzten Phosphorsäure ankommt, so wird die kalte Auslaugungsmethode allgemein angenommen.

Man zerreibt 10 Grm. Superphosphat in einem Mörser mit Wasser und schlämmt die feine trübe Masse in eine Literflasche, bis der Mörser leer ist, oder nur Sandkörner enthält. Man füllt bis zur Marke an, schüttelt um, und lässt absetzen. 100 CC. dieser Flüssigkeit enthalten den in Wasser löslichen Theil von 1 Grm. Superphosphat. Es werden 100 oder 200 CC. herausgenommen und aus diesen das Eisen mit Blutlaugensalz gefällt, wie oben, oder wenn solches in unerheblicher Menge vorhanden ist, sogleich mit essigsaurem Natron und kleesaurem Ammoniak der Kalk gefällt, warm absetzen gelassen, und im Filtrat die Phosphorsäure mit Bittererdemixtur in bekannter Weise bestimmt.

Will man auch den in Wasser unlöslichen Antheil der Phosphorsäure bestimmen, so nimmt man den Schlamm in der Literflasche auf ein Filtrum, wäscht ihn ein wenig aus, und bestimmt die Phosphorsäure wie bei natürlichen Phosphoriten.

D. Koprolithe.

Es sind dies Excremente vorweltlicher Thiere, welche durch mannigfache Infiltration sehr verändert sind. Sie enthalten vielfach noch organische Stoffe, welche Blasenwerfen und Aufschäumen der Flüssigkeiten bewirken; ebenfalls Fluorverbindungen. Es ist deshalb zweckmässig, sie vor der Analyse in einem Platintiegel schwach zu glühen. Die gewogene und dann geglühte Masse wird mit Salzsäure und Schwefelsäure bis zum Verdampfen letzterer aufgeschlossen, vom Gyps in eine 300 oder 500 CC. Flasche filtrirt und dann weiter verfahren. Wenn das Filtrat mit essigsaurem Natron einen sehr reichlichen und hellen Niederschlag bildet, so ist Thonerde zu vermuthen, und es wird sich dann die Ausscheidung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak, nach Fresenius (S. 474), empfehlen. Im anderen Falle würde man das Eisen mit Blutlaugensalz fällen, den Kalk mit kleesaurem Ammoniak und dann im Filtrat die Bittererde.

Ausser den beschriebenen Methoden sind noch andere in Vorschlag und Anwendung gebracht, welche aber keine allgemeine Aufnahme gefunden haben. Eine leichte Methode wäre die Auflösung des Phosphorits in Salpetersäure und Knochenerde, Fällung mit Ammoniak. Es würde dadurch der phosphorsaure Kalk als solcher gerade wieder gefällt werden und eine sehr einfache Berechnung geben. Ein Eisengehalt würde hier wenig schaden, da das Atomgewicht des dreibasisch phosphorsauren Kalkes 155,36 ist, und des phosphorsauren Eisenoxydes 151,36. Das Kalksalz enthält 45,932 Proc. Phosphorsäure, das Eisensalz 47,152 Proc. Da nun in die salpetersaure Lösung überhaupt weniger Eisenoxyd eingeht, so kommt diese Differenz nur auf diesen Antheil. Der Unterschied im Phosphorsäuregehalt beträgt 1,22 Proc. oder 0,0122. Betrüge nun das phosphorsaure Eisenoxyd 2 Proc. vom Phosphorit, so wäre der dadurch entstandene Fehler gleich $0{,}0122 \times 0{,}02 = 0{,}000244$, die man an Phosphorsäure zu wenig berechnete. Bei 5 Proc. phosphorsaurem Eisenoxyd betrüge der Fehler 0,00061 und bei 10 Proc. 0,001980, im letzten Falle, der aber selten vorkommt und bei Aufschliessen mit Salpetersäure niemals, nur $^2/_5$ Proc. Dagegen hat die Methode den anderen Fehler, dass die Zusammensetzung des Niederschlags nicht constant ist, und dass, wenn noch andere Körper in der Lösung sind, fast regelmässig zuviel erhalten wird. Trotz der Einfachheit lässt sich die Methode nicht empfehlen.

Die Urantitrirung gehört nicht zu den schärfsten und lässt am Ende eine gewisse Willkür in der Beurtheilung zu. Die Reaction auf der Porzellanplatte mit Blutlaugensalz geht nicht rasch genug vor sich, und

wenn man nicht bei jeder Probe eine Zeit lang wartet, so hat man die unangenehme Beobachtung zu machen, dass zwei oder drei Tropfen rückwärts nach einiger Zeit eine braune Färbung zeigen und dadurch eine Unsicherheit erregen. Die Uebereinstimmung geht nicht über ein halbes Procent. Die Uranmethode empfiehlt sich durch ihre Kürze bei Knochenmehl, weil sie die Fällung des Kalkes umgeht, allein zu genauen Bestimmungen ist sie nicht geeignet.

Eine Phosphorsäurebestimmung kann danach allerdings in einer Stunde beendigt werden.

Es bleibt überhaupt zu einer guten Bestimmung bis jetzt nur das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak nach längerem Absetzen übrig.

Guano.

Zur Beurtheilung des Düngwerthes des Guanos genügt die Bestimmung der wesentlichsten Bestandtheile desselben, des Stickstoffs, der phosphorsauren Salze und des Kalis. §. 184.

Zunächst hat man eine richtige Probe zu ziehen. Enthält der Guano Steine, Holzspäne und dergl., so scheidet man dieselben aus einer grösseren Menge durch ein etwas grobes Sieb und bestimmt die Steine dem Gewichte nach. Aus der durchgesiebten Masse, nachdem sie richtig gemengt ist, nimmt man eine grössere Probe, die man feiner pulvert, und aus diesem Pulver die zu untersuchenden Mengen. Die Feuchtigkeit bestimmt man, indem man eine gewogene Menge (2 bis 4 Grm.) in einem flachen Porzellanschälchen ausgebreitet über Chlorcalcium stehen lässt oder im Wasserbade austrocknet.

Hierbei entweicht allerdings etwas Ammoniak. Wenn man dasselbe bestimmen will, so muss man die Guanoprobe mit einem Schiffchen in eine Röhre einsetzen, die von Wasserdampf von aussen erwärmt wird, den Luftzug durch einen Aspirator bewirken und die durchgesaugte Luft durch einen Varrentrapp-Will'schen Apparat gehen lassen, welcher eine gemessene Menge titrirter und mit Lackmus gerötheter Säure enthält. Ein dazu passender Apparat ist von Stohmann *) angegeben.

Den Gehalt an feuerbeständigen Substanzen ermittelt man durch eine Glühung im offenen Platintiegel und Wägung des Restes. Guter Guano enthält bis zu 35 Proc. feuerbeständige Stoffe. Aus diesem geglühten Reste bestimmt man auch die unorganischen Bestandtheile, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kalk, Schwefelsäure, und was man sonst noch darin sucht.

---

*) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 198.

Beim Auflösen des Restes in Säuren darf kein starkes Brausen erfolgen, in welchem Falle der Guano mit Kalksteinpulver verfälscht wäre. Wäre dies der Fall, so könnte man den kohlensauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali bestimmen. Ist das Aufbrausen nur gering, so rührt es von der gewöhnlich vorhandenen kleinen Menge kohlensauren Kalkes her, dessen Bestimmung kein Interesse hat. Die fast weisse Asche löst man in Salzsäure auf und filtrirt. Durch Ammoniak oder Kali fällt sich ganz weisser phosphorsaurer Kalk, den man am sichersten durch Filtriren, Auswaschen und Glühen bestimmt. Man erhält sein Gewicht ohne alle Berechnung. Bei den Unvollkommenheiten der bisherigen maassanalytischen Bestimmungen der Phosphorsäure dürfte diese Methode hier als die sicherste zuerst genannt werden (vgl. S. 478). Maassanalytisch löst man den geglühten Rückstand in erwärmter Salpetersäure, unter Zusatz von etwas salpetersaurem Baryt, filtrirt, setzt essigsaures Natron zu, und bestimmt die Phosphorsäure durch sorgfältiges Ausfällen mit $^3/_{10}$ essigsaurem Bleioxyd oder mit Uran.

Der Stickstoffgehalt ist in zweierlei Form im Guano enthalten: 1) als Ammoniaksalz, 2) als unzersetzte organische Substanz (Harnsäure, Guanin etc.). Das Ammoniak bestimmt man durch Destillation mit Aetzkali in dem S. 96 beschriebenen Apparate, indem man eine gemessene Menge Normalsalpetersäure vorlegt und den nicht gesättigten Rest mit Normalkali zurücktitrirt.

Schärfer bestimmt man das Ammoniak, wenn man es mit reiner Salzsäure auffängt, die im Ueberschusse vorhanden, aber nicht gemessen sein muss, die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und den gebildeten Salmiak durch Titriren mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung bestimmt (S. 390).

Den ganzen Stickstoffgehalt findet man, indem man den Guano mit Natronkalk in einer Röhre nach Varrentrapp und Will erhitzt, das Ammoniak mit Salzsäure auffängt und, wie oben, mit Silber bestimmt. Durch Abziehen des aus dem vorigen Versuche bekannten Ammoniaks erhält man den Stickstoff, der in unorganischen Verbindungen enthalten ist. Gewöhnlich bestimmt man nur das Ammoniak allein.

Die Schwefelsäure kann aus dem unveränderten Guano durch reines kohlensaures Natron ausgezogen werden. Aus der filtrirten Lösung kann man nach Uebersättigung mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen und nach dem Gewichte bestimmen, oder man bestimmt sie maassanalytisch durch die S. 117 beschriebene Restmethode, indem phosphorsaure Salze in die Natronlösung nicht eingehen können.

Der Kaligehalt kann durch Glühen des feuerbeständigen Rückstandes mit Chlorbaryum, Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen zur Trockne und Glühen in einer Platinschale, dann mit Chlorplatin als Chlorplatinkalium gefällt und dem Gewichte nach bestimmt werden.

Eine vollständige und durch Addition controlirbare Analyse des Guanos ist fast unmöglich, weil Harnsäure, Kleesäure, Guanin und noch

andere extractive Stoffe vorhanden sind. Sie ist aber auch für praktische Zwecke nicht nöthig *).

Bei Untersuchung von menschlichen Excrementen und den daraus fabrikmässig dargestellten Düngerpräparaten, welche unter dem Namen Poudrette, Urat, Urinat etc. im Handel vorkommen und welche sehr stark Verfälschungen ausgesetzt sind, kommt es immer auf eine Bestimmung der Phosphorsäure und des Ammoniaks an, wozu bereits genügende Anleitung gegeben ist. Wären die Dünger zu besonderen Zwecken, wie zum Weinbau, empfohlen, so muss jedenfalls eine Bestimmung des Kalis hineingezogen werden.

G y p s.

Wenn man fein geriebenen Gyps mit kohlensaurem Natron digerirt, so wird derselbe zersetzt und es bildet sich kohlensaurer Kalk. Das kohlensaure Natron hat so viel an Alkalität verloren, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Auf 86 wasserhaltigen Gyps kommen genau 53 kohlensaures Natron. Man hat also nur den nicht zersetzten Theil des kohlensauren Natrons alkalimetrisch zu bestimmen. §. 185.

a. Restmethode.

Man wäge 3 Grm. Gyps ab, füge dazu 2,65 Grm. ausgetrocknetes, frisch erhitztes und chemisch reines kohlensaures Natron, digerire längere Zeit, fülle das Ganze in eine 300 CC. Flasche und lasse absetzen. Von der klaren Flüssigkeit messe man 100 CC. ab und bestimme den alkalimetrischen Werth mit Normalkleesäure (oder Salpetersäure) und Kali.

2,65 Grm. kohlensaures Natron sind im Systeme = 50 CC. Normal. Die dreifache Menge der auf 100 CC. Flüssigkeit verbrauchten CC. ziehe man von 50 CC. ab und berechne den Rest auf Gyps, indem die CC. mit 0,086 multiplicirt werden, oder auf wasserleeren schwefelsauren Kalk, indem mit 0,068 multiplicirt wird, oder auf Schwefelsäure, indem mit 0,040 multiplicirt wird.

---

*) 1) 5 Grm. Guano verloren Feuchtigkeit 0,5495 Grm. = 10,990 Proc.; 2) hinterliessen unverbrennliche Stoffe 2,027 Grm. = 40,54 Proc.; 3) in Säuren unlösliche 0,3905 Grm. = 7,81 Proc.; 4) das phosphorsaure Eisen = 3 CC. $^1/_{10}$ S_2O_3, NaO = 0,01784 Grm. PO_5; 5) der geglühte kleesaure Kalk = 0,941 Grm. = 0,52696 Grm. CO_2, CaO = 10,5392 Proc.; 6) die phosphorsaure Bittererde = 0,756 Grm. = 0,4843 Grm. PO_5, dazu aus 4) 0,01784 Grm. giebt 0,50216 Grm. PO_5 = 10,0432 Proc. PO_5; 7) 2 Grm. Guano mit Natronkalk verbrannt gaben 0,813 Grm. Salmiak = 0,213 Grm. Stickstoff = 10,65 Proc. Stickstoff; der Salmiak titrirt mit $^1/_{10}$ Arg. verbrauchte 152,4 CC. $^1/_{10}$ Arg. = 152,4 × 0,0014 = 0,21336 Grm. = 10,668 Proc. Stickstoff.

b. Directe Bestimmung.

Digerire eine gewogene Menge Gyps mit überschüssigem kohlensauren Natron, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlensauren Kalk alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Aus dem Filtrat kann mit Salzsäure und Chlorbaryum die Schwefelsäure nach Gewicht bestimmt werden, oder maassanalytisch: Sättige das kohlensaure Natron mit Salpetersäure, fälle die Schwefelsäure mit salpetersaurem Bleioxyd. Das durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mehrmals abgewaschene schwefelsaure Bleioxyd zersetze mit reinem und kohlensaurem Ammoniak und bestimme das abgewaschene kohlensaure Bleioxyd alkalimetrisch.

Sulfat.

§. 186. Unter diesem Namen erscheint das rohe calcinirte schwefelsaure Natron im Handel, welches zur Fabrikation von Glas verwendet wird. Das zur Soda verwendete wird vom Fabrikanten selbst erzeugt und die Beimengungen, welche dem Glasfabrikanten unangenehm sind, haben für den Sodafabrikanten keine Bedeutung. Zum Zweck der grösseren Wohlfeilheit wird es durch einmalige Behandlung von Kochsalz mit Kammersäure hergestellt.

Es kommt vorzüglich auf folgende Punkte an:

1) Unlösliche Stoffe, gewöhnlich abgekratzte Theile der Heerdsohle. Man löst 5 bis 10 Grm. in warmem Wasser und filtrirt. Die Stoffe bleiben auf dem Filtrum.
2) Freie Säure. Das Filtrat aus 1) wird mit Zehntel-Aetzkali und Lackmus oder Cochenille gemessen.
3) Chlorgehalt. Aus der Flüssigkeit von 2) wird durch chromsaures Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmt und als Kochsalz in Ansatz gebracht.
4) Eisenoxyd. Die durch Salzsäure etwas angeschärfte Lösung fällt man mit Ammoniak. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in verdünnter Schwefelsäure, reducirt in einer Platinschale mit Zink und misst mit Chamäleon aus. Diese Bestimmung will der Glasfabrikant mit der grössten Schärfe haben. Es ist deshalb die Abscheidung des Eisenoxydes und getrennte Bestimmung dem einfacheren Verfahren vorzuziehen, wonach man das Eisenoxyd in der Salzlösung bestimmen würde.

Chlorkalium und Chlornatrium.

Das im Handel vorkommende Chlorkalium enthält immer Beimengungen von Chlornatrium, welche seinen Werth vermindern. Eine Bestimmung beider auf analytischem Wege ist sehr umständlich und es würde sich als sicherstes Verfahren die Ausscheidung des Kalis als doppelt weinsaures Kali und alkalimetrische Bestimmung (nach S. 144) empfehlen. Anthon (Dingler's polyt. Journal 71, 286) hat vorgeschlagen, einfach den Chlorgehalt durch Silberlösung und chromsaures Kali zu bestimmen und danach den Gehalt an Chlornatrium zu berechnen. Er hat zu diesem Zwecke eine Tafel aufgestellt, welche das Berechnen nach den Formeln der indirecten Analyse ersetzen soll. Wägt man nämlich 2,71 Grm. des gelinde geglühten Salzgemenges ab, löst zu 40 CC. und pipettirt von diesen 4 CC. heraus, um in denselben das Chlor in angeführter Weise zu bestimmen, so hat man folgende Verhältnisse: §. 187.

Verbrauchte Zehntel-Silberlösung in CC.	Procentgehalt an Chlornatrium.	Verbrauchte Zehntel-Silberlösung in CC.	Procentgehalt an Chlornatrium.
36,3	0	39,3	30
36,4	1	39,8	35
36,5	2	40,3	40
31,6	3	40,8	45
36,7	4	41,3	50
36,8	5	41,8	55
37,3	10	42,3	60
37,8	15	42,8	65
38,3	20	43,8	70
38,8	25		

Aus dieser Tafel ersieht man schon, dass bei dieser Methode nicht viel Segen ist, da $^1/_{10}$ CC. Silberlösung über ein ganzes Procent Chlornatrium entscheidet. $^1/_{10}$ CC. ist aber an sich schon eine nicht mehr scharf zu bestimmende Grösse. Ausserdem dürfen keine fremde Salze, keine Sulfate vorhanden sein, weil man dann die Summe der Chloride nicht kennt. Das Ausfällen der Schwefelsäure mit einem Barytsalz nutzt auch nichts, da die Schwefelsäure an sich nicht hindert, sondern nur die Summe der Chloride unsicher macht. So hat auch Fresenius (dessen Zeitschrift f.

analyt. Chemie I, 110) dies Verfahren schon verworfen, indem er berechnete, dass eine Beimengung von 2 Proc. schwefelsaurer oder salpetersaurer Salze einen Fehler von 7 Proc. im Chlornatriumgehalt bedingt. Es bleibt also doch nichts übrig, als eine der oben erwähnten Kalibestimmungen.

Schiesspulver.

§. 188. Analysen von Schiesspulver haben fast allen Werth verloren, nachdem sich durch Untersuchungen herausgestellt hat, dass alle unsere Voraussetzungen über die Zusammensetzung und den Vorgang bei der Explosion falsch sind. Man nahm die theoretische Zusammensetzung des Schiesspulvers zu 1 At. Salpeter, 1 At. Schwefel und 3 At. Kohlenstoff an und rechnete auf dem Papiere aus, dass daraus 3 At. Kohlensäure, 1 At. Stickstoff als Gase und 1 At. Schwefelkalium (KS) als Rückstand, Pulverschleim, bleiben müsse, und dass 1 Grm. dieses normalen Pulvers 330,9 CC. Gase bei 0° und 760 Mm. Druck geben müssten. Statt dessen enthalten die Pulvergase neben Kohlensäure eine ansehnliche Menge Kohlenoxydgas; ein Theil Kohle bleibt unverbrannt und der Rückstand enthält nur Spuren von Schwefelkalium, dagegen viel schwefelsaures Kali und ungefähr die Hälfte desselben kohlensaures Kali, und die Pulvergase nehmen nicht einen Raum von 330,9 CC., sondern von 226,5 CC. ein. Die Verbrennungsproducte sind innerhalb gewisser Grenzen ganz unabhängig von der Körnung des Pulvers, und die Explosion übt eine nivellirende Wirkung aus, wodurch Pulversorten von sehr ungleicher Zusammensetzung gleiche Producte und auch gleiche Wirkung geben *). Es ist also mit einer noch so genauen Analyse nichts gewonnen, weil man keine Schlüsse darauf gründen kann.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht in einem Wasserbade bei 60 bis 70° C., um keine Verflüchtigung von Schwefel zu veranlassen; oder noch einfacher unter einer Glocke mit Chlorcalcium, worin man das gewogene Schiesspulver in eine grössere Menge Sand oder Eisenfeile, die bis 70° C. erwärmt sind, mit seiner Schale einsenkt und erkalten lässt. Das Pulver bringt man, ohne es zerrieben zu haben, sondern gekörnt, auf ein gewogenes Filtrum, welches unter derselben Glocke ausgetrocknet wurde. Aus einer Spritzflasche, worin das Wasser bis zum Kochen erhitzt ist, lässt man einen Strahl des kochenden Wassers auf das Pulver gehen und fängt das Filtrat in einer kleinen Platin- oder Porzellanschale

*) Vergl. Bunsen und Schischkoff, Poggend. 102, 321; Linck in Annal. d. Chem. u. Pharm. 109, 53; Fresenius, Anleitung etc. 5. Aufl. S. 765, und besonders: Theodor Poleck über die chemische Natur der Minengase, Berlin 1867, bei Mittler.

auf. Das Mundstück der Spritzflasche ist mit einer Kautschukröhre versehen, welche man beim Aufhören des Blasens mit der Hand zudrückt, damit das kochende Wasser den Mund nicht verbrühe. Man süsst vollständig aus, dampft die Salpeterlösung ein und bestimmt das Gewicht, nachdem man den trocknen Salpeter bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt hat. Die Differenz giebt Kohle + Schwefel.

Nachdem das Filtrum getrocknet ist, zieht man den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff oder Schwefelammonium aus und erhält als Rest die Kohle bei 100° getrocknet nach Abzug des Filtrums. Der Schwefel kann durch Verdampfen der Lösung oder aus der Differenz erhalten werden.

Oder nach Linck: Man zieht zuerst den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff aus, dann den Salpeter durch Wasser und bestimmt beide einzeln; die Kohle als Rest oder durch eine Verbrennungsanalyse, welche wohl kaum die Mühe lohnt.

Der ausgezogene Salpeter kann auf Chlor und Schwefelsäure geprüft werden.

Zeolithe.

§. 189. Es sind dies natürliche Silicate, welche Wasser als Bestandtheil enthalten, und ausserdem Thonerde, Alkalien und Erden. Das Wasser spielt die Rolle einer Basis und sie sind im natürlichen Zustande sehr basische Silicate, welche sich sämmtlich im gepulverten Zustande durch blosse Behandlung mit Salzsäure zersetzen lassen, einige kalt, die anderen in der Wärme. Die Kieselerde scheidet sich in denjenigen, welche wenig Kieselerde enthalten, gallertartig aus oder bleibt bei verdünnten Säuren gelöst; bei jenen, welche mehr Kieselerde enthalten, im sandigen Zustande.

Das Wasser kann selbst aus den ganzen Krystallen durch Hitze ausgetrieben werden, weil es in chemischer Verbindung enthalten ist und weil von aussen nach innen durch Entweichen des Wassers Canäle entstehen, durch welche das nachrückende Wasser entweichen kann. Es unterscheidet sich also wesentlich von dem kleinen Wassergehalt der Augite, Hornblenden, Feldspathe, Granite, Grünsteine etc., welches als flüssiges Wasser in engen vollkommen umschlossenen Hohlräumen, Poren, enthalten ist und nur durch Sprengen derselben, durch Hitze oder durch Schmelzen ausgetrieben werden kann. Um zu begreifen, wie der Granit bei der Schmelzhitze des Feldspathes noch $1^1/_2$ Proc. Wasser zurückhalten könne, oder wie in Phonolithen der Feldspath innig gemengt mit Zeolithen, welche 10 bis 14 Proc. chemisch gebundenes Wasser enthalten, bestehen könne, muss man Plutonist sein. Durch Austreiben des Wassers aus den Zeolithen ist ihre ganze Zusammensetzung geändert. Die Kiesel-

erde bleibt nun mit dem vorhandenen Antheil feuerbeständiger Basen zurück und bildet damit höhere Silicate, welche durch Salzsäure nicht mehr zersetzt werden. Aus diesem Grunde muss man zur Wasserbestimmung und zur Analyse der Zeolithe verschiedene Mengen Substanz verwenden. Die Wasserbestimmung geschieht gewöhnlich durch Gewichtsverlust gewogener Mengen im bedeckten Platintiegel, kann aber auch direct geschehen durch Absorption in einer Chlorcalciumröhre, in welchem Falle die Wasseraustreibung aus grobem Pulver im Schiffchen in einer Verbrennungsröhre stattfindet, und wo durch einen Aspirator zuletzt ein Strom trockner Luft über die Substanz nach der Chlorcalciumröhre hingeführt wird.

Zur Analyse wird feines Pulver angewendet und dasselbe mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne gebracht, dann aber eine Zeit lang etwas höher erhitzt, um allen Gehalt an Wasser auszutreiben. Ohne diese Vorsicht löst sich immer etwas Kieselerde und findet sich dann in allen Niederschlägen. Die mit Salzsäure aufgeweichte Kieselerde wird in bekannter Weise ausgewaschen, getrocknet und nach vorsichtigem Glühen erst bei bedecktem, dann bei offenem Tiegel nach dem Erkalten gewogen.

Aus dem Filtrat wird Thonerde und Eisenoxyd kochend durch Ammoniak gefällt, beide in bekannter Weise getrennt und bestimmt.

Aus dem Filtrat von der Thonerde wird Kalk mit kleesaurem Ammoniak, aus diesem Filtrat Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak gefällt, wenn keine Alkalien vorhanden sind.

Sind Alkalien aber keine Erden vorhanden (Mesotyp), so wird das Filtrat von der Thonerde eingedampft und als Chlormetall, nach Verflüchtigung des Salmiaks, nach Gewicht bestimmt. Hierin ist nur durch Chlorplatin das Kali zu bestimmen, wenn solches vorhanden.

Sind Alkalien und Erden zugleich vorhanden, so wird das Filtrat von der Thonerde zur Trockne gebracht, der Salmiak verflüchtigt und der Rest mit festem kohlensaurem Ammoniak und flüssigem Ammoniak behandelt. Dadurch werden Kalk und Bittererde, letztere als Doppelsalz, gefällt und nur die Alkalien lösen sich auf. Das Auswaschen geschieht mit gesättigter Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak. Die beiden Erden werden durch kleesaures Ammoniak getrennt, die Chloralkalimetalle durch Glühen bestimmt.

Augit, Hornblende.

Beide sind annähernd Monosilicate von Eisenoxydul, Kalk, Bitter- §. 190.
erde mit oder ohne Thonerde. Ueber ihre atomistische Formel ist man sehr unsicher, weil der oft vorhandene, oft fehlende Gehalt an Thonerde sich jeder Berechnung entzieht. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser, aber wohl in Poren eingeschlossenes. Vor dem Schmelzen lassen sie sich nicht durch Digestion mit Salzsäure zersetzen, obschon etwas Eisen als Oxyd und Oxydul ausgezogen wird; ob sie nach dem Schmelzen sich ganz in Salzsäure aufschliessen lassen, ist nicht genügend festgestellt. Durch Schmelzen nimmt ihr specifisches Gewicht, wie aller Silicate, bedeutend ab.

Da sie keine Alkalien enthalten, wenn kein Feldspath eingemengt ist, so können sie mit Alkalien aufgeschlossen werden. Dies geschieht im Platintiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, dessen Schmelzbarkeit man noch durch einen Zusatz von Chlorkalium und Chlornatrium erhöhen kann.

Die Analyse ist dann wegen Abwesenheit der Alkalien sehr einfach. Nach Abscheiden der Kieselerde fällt man mit Ammoniak, trennt Eisenoxyd und Thonerde durch Kali und bestimmt im Filtrat Kalk und Bittererde in bekannter Weise.

Feldspath.

Unter diesem Namen versteht man im Allgemeinen den eisenfreien Be- §. 191.
standtheil der krystallinischen Silicat-Felsarten, wie Granit, Syenit, Basalt, Dolerit etc. Unter den Feldspathen finden wir die höchste in der Natur vorkommende Kieselungsstufe, nämlich das Trisilicat, im Orthoklas und Albit, dann aber auch unsichere aber jedenfalls niedrigere Kieselungsstufen im Labrador, Oligoklas. Was der Anorthit als Monosilicat in dieser Gruppe zu schaffen habe, ist noch nicht ermittelt. Alle höheren Feldspathe lassen sich wegen ihres hohen Gehaltes an Kieselerde durch Säuren nicht aufschliessen, der Labrador wohl in einigen Modificationen. Da die Feldspathe immer Alkalien enthalten, so wird ihre Analyse sehr verwickelt, weil man zwei Aufschliessungen nöthig hat, eine mit Fluorwasserstoff, um die Alkalien zu bestimmen, und eine mit Alkalien, um alle Bestandtheile ausser den Alkalien zu bestimmen, oder um alle Bestandtheile

in einer Arbeit zu erhalten, eine Aufschliessung mit kohlensaurem Baryt und etwas Chlorbaryum.

Da in den meisten Fällen Kali und Natron zugleich vorkommen, so tritt auch immer noch eine Trennung bei den Alkalien oder eine Bestimmung des Kalis allein hinzu.

Die Aufschliessung mit kohlensaurem Kali und Natron geschieht in bekannter Weise: Abscheidung der Kieselerde, Fällung der Thonerde mit wenig Eisenoxyd, Bestimmung des Eisenoxyds in dem gewogenen Gemenge, um die Thonerde durch Abzug zu erhalten.

Die Aufschliessung zum Bestimmen der Alkalien und der Thonerde geschieht mit flüssiger Flusssäure, Fluorammonium oder Fluorbaryum unter Zuziehung von Schwefelsäure in Platinschalen. Jedes Silicat, welches durch Fluorverbindungen aufgeschlossen werden soll, muss vorher im feingepulverten Zustande einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden sein. Man bringt das gewogene Pulver in einen kleinen aber dickwandigen Platintiegel, setzt diesen mit Magnesia oder Asbest in einen hessischen Tiegel ein, verschmiert den Deckel des letzteren und setzt das Ganze einer sehr lange dauernden Kirschrothglühhitze in einem Windofen aus, ohne dass das Pulver gerade zum Schmelzen kommt. Es geht durch dieses Glühen die krystallinische Form der Kieselerde im Feldspath in die amorphe über, und das specifische Gewicht des Feldspathes nimmt um 0,250 ab, indem das Volumen um das gleiche Verhältniss zunimmt. Ich habe diesen Gegenstand ausführlich in Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chem. Bd. 7, S. 291, besprochen. Der Grund warum so viele Aufschliessungen krystallinischer Silicate, des Granats, Idocrases, Turmalins, Axinits und anderer durch Flusssäure unvollkommen blieben, lag eben in der dichten Beschaffenheit dieser Kieselverbindungen, welche durch anhaltendes schwächeres Glühen in gleicher Weise gebrochen wird, wie durch kürzeres aber stärkeres Glühen. Vollständiges Schmelzen wirkt natürlich noch kräftiger, allein man kann dann die Masse nicht mehr ohne Verlust aus dem Tiegel loslösen und hat oft grosse Mühe, sie überhaupt wieder herauszubringen; jedenfalls ist die erste Wägung verloren, oder man kann nur den Gewichtsverlust durch die Erhitzung, welche von dem ausgetriebenen Wasser herrührt, bestimmen. Diese Bestimmung kann man jedenfalls machen und davon das Resultat notiren. Gewöhnlich beträgt der Wassergehalt zwischen 1 und 2 Proc. Das aneinander gefrittete Pulver wird noch einmal zerrieben und dann der Behandlung mit Flusssäure ausgesetzt, die jetzt sehr leicht und kräftig wirkt, und es bleiben keine durch Rühren mit Glasstäben fühlbare Körner zurück. Die Zersetzung mit Flusssäure oder Fluorammonium bewirkt man in der Platinschale, womöglich im Freien, oder unter dem Abzugskasten, dessen Scheiben aber dadurch auch leicht angegriffen und getrübt werden. Nachdem man mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft hat, um alle Flusssäure zu vertreiben, wird wieder in Wasser mit Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak Thonerde und kleine Mengen Eisenoxyd gefällt,

und das Filtrat eingedampft und jetzt schwefelsaures Kali und Natron erhalten. Um hieraus Kali und Natron zu bestimmen, wendet man gewöhnlich die indirecte Analyse an, indem man die Salze durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak neutral macht und die Schwefelsäure mit Barytsalzen bestimmt.

Wenn der Feldspath Kalk enthält, so entsteht durch Schwefelsäure Gyps, welcher sich theilweise löst, grösstentheils aber zurückbleibt. In diesem Falle zersetzt man den Rückstand mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, wodurch nur die Alkalien ausgezogen werden, sammt der Schwefelsäure, alles übrige bleibt zurück; dieser Rest wird dann in Salzsäure gelöst und Thonerde, Kalk werden in bekannter Weise getrennt.

Viel einfacher geht die Arbeit, wenn man die Schwefelsäure vermeidet und die Fluorverbindungen mit Salzsäure zersetzt, oder wenn man gleich, nach Al. Mitscherlich, das geglühte Pulver mit Flusssäure und Salzsäure zersetzt, zur Trockne verdampft, mit kohlensaurem und reinem Ammoniak die Alkalien auszieht, die als Chloride gewonnen werden, und den Rest wie oben behandelt.

In ganz gleicher Weise wie die Feldspathe werden die krystallinischen Silicatfelsarten, die Granite, die Melaphyre und Phonolithe, analysirt. Diese en bloc Analysen haben zwar keinen wissenschaftlichen Werth, weil man drei bis sechs Mineralien in unbekannten Mengen darin hat, weil einzelne Bestandtheile, wie Kalk, Eisenoxydul, oft von zwei bis drei Mineralien herrühren. Dagegen ist oft der Gehalt an Kali von Interesse, um zu wissen, ob ein solches Gestein durch seine Verwitterung dem Boden Stoffe abgeben könne, die beim Ackerbau nützlich sind. In diesem Falle kann man die Analyse auch auf diesen Bestandtheil beschränken und wählt dazu auch die einfachste Methode: Schmelzen mit Kalkhydrat und Chlorcalcium, Ausziehen mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, Abscheiden der Kieselerde und Bestimmung des Kalis durch Chlorplatin.

---

§. 192. Kohlensäure.

I.		II.	
Gramme Kohlensäure	sind gleich Cubikcentimeter bei 0° C. u. 760mm.	Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung	sind gleich Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0° C. u. 760mm.
1	508,48	1	1,119
2	1016,96	2	2,237
3	1525,45	3	3,356
4	2033,92	4	4,475
5	2542,40	5	5,593
6	3050,88	6	6,712
7	3559,36	7	7,830
8	4067,84	8	8,949
9	4576,32	9	10,068

a. Gebundene.

1) Nach Gewicht.

In den chemischen Laboratorien werden zwei im Princip verschiedene Methoden der Kohlensäurebestimmung nach Gewicht angewendet:

1) Durch Entwickelung derselben und Vertreibung im wasserleeren Zustande: Gewichtsverlustmethode.
2) Durch Absorption im wasserleeren Zustande in einem passenden Körper: Gewichtszunahme oder directe Methode.

Beide Methoden haben gewisse Vorzüge und Nachtheile. Die Gewichtsverlustmethode ist am leichtesten in der Ausführung, und die Erfindung von einigen Dutzend dazu dienlicher Apparate beweist, dass sie sich der bedeutendsten Anwendung erfreut. Die dazu gehörigen Apparate sind etwas schwerer als die bei der zweiten Methode und haben grössere Oberflächen.

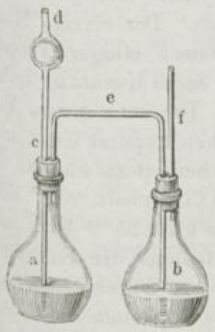
Die Absorptionsmethode gestattet den ganzen Entwicklungsapparat abzutrennen und nur die Absorptionsröhren zu wägen. Letztere Methode wurde von Kolbe wieder hervorgezogen und von Fresenius in gleichem Sinne befürwortet.

Es ist nicht zu leugnen, dass beide Methoden gleich richtige Resultate geben können und auch bei den Beleganalysen gegeben haben; dagegen bietet die Verlustmethode eine viel grössere Sicherheit dar, dass kein grosser Fehler begangen worden ist. Es ist nämlich viel leichter und sicherer, die ganze Menge der vorhandenen Kohlensäure aus einem Gefässe herauszutreiben, als sie in ein bestimmtes Gefäss hineinzutreiben. Wenn durch Diffusion oder kleine Undichtheiten Kohlensäure an einer unrichtigen Stelle entweicht, so beträgt bei dem ersten Verfahren der Fehler nur die Menge der mitgenommenen Feuchtigkeit, bei dem zweiten aber die ganze Summe der entwichenen Kohlensäure. Ebenso wenn Kohlensäure in dem Luftraume des Entwicklungsgefässes zurückbleibt, so ist beim ersten Verfahren der Fehler nur der Unterschied des specifischen Gewichtes der Kohlensäure und der atmosphärischen Luft, im zweiten Falle aber die ganze Summe der zurückgebliebenen Kohlensäure. Wenn man bedenkt, dass die Gewichtsverlustmethode, in der rohesten Art ausgeführt, in einem offenen Becherglase mit daneben stehender Säure *) und ohne alle Wassercorrection ganz erträgliche Resultate giebt, so ist keine Frage, dass sie die grössten Garantien der Richtigkeit in sich trägt, und nachdem die Technik auch Wagen hergestellt hat, welche bei ansehnlicher Belastung noch kleine Gewichte anzeigen, so möchte diese Methode das bisher behauptete Uebergewicht auch ferner bewahren.

Von den dazu verwendeten Apparaten, welche alle auf die Austrocknung der Kohlensäure vor dem Entweichen Bedacht nehmen, sollen hier nur die zweckmässigsten aufgeführt werden.

Der Fresenius-Will'sche Apparat hat eine grosse Verbreitung gefunden. Seine Construction erhellt aus Fig. 107. In die Flasche *a* kommt die kohlensäurehaltige Substanz mit Wasser, und die Flasche *b* ist mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Im ursprünglichen Plane war die Kugel bei *d* nicht vorhanden, sondern die kurz abgeschnittene Glasröhre mit einem Wachspfropf geschlossen. Es wurde an dem Ende *d* gesaugt, wodurch Schwefelsäure aus *b* in *a* überstieg und hier die Zersetzung bewirkte. Wurde nun gleich die Mündung bei *d* mit dem Wachspfropf geschlossen, so musste die Kohlensäure durch die Schwefelsäure in *b* eintreten, hier ihren Wassergehalt abgeben und bei *f* entweichen. Die Anwendung der Schwefelsäure war nur bei Soda und Pottasche passend, aber auch hier die Entwicklung der Kohlensäure durch die Erhitzung

Fig. 107.



Fresenius-Will'scher Kohlensäureapparat.

*) 4 Grm. carrarischer Marmor entwickelte in dieser Weise mit Gläsern, die man in jedem Laboratorium zur Hand hat, 1,771 Grm. CO_2 statt 1,760 Grm., welche die Formel erfordert.

der Flüssigkeit in *a* sehr stürmisch, so dass sie zu rasch durch *b* entweichen musste. Es ist deshalb zweckmässiger, die Kugel bei *d* anzubringen, dies Ende mit einem Stückchen Kautschukrohr zu versehen und dies mit einem kleinen Glasstabe oder Quetschhahn zu schliessen. Man saugt vorher gewöhnliche reine Salzsäure in diese Kugel, verschliesst die Oeffnung und sieht zu, ob keine Tropfen Salzsäure von selbst ausfliessen. Umfasst man die Kugel mit der warmen Hand, so treten einige Tropfen Salzsäure aus, und nach dem Erkalten zieht sich eine Luftblase in das untere Ende der Röhre, wodurch ein unfreiwilliges Tropfen vor dem Abwägen verhindert wird. Man tarirt nun den ganzen Apparat. Wenn man die den schliessenden Glasstab umgebende Kautschukröhre seitwärts quetscht, so bildet sich eine Falte, durch welche Luft eintreten kann, und der entsprechend fliesst unten Salzsäure in den Apparat. Man kann in dieser Weise die Säure sehr langsam einfliessen lassen, wodurch die Austrocknung des Gases um so sicherer vor sich geht. Nachdem alle Säure eingeflossen ist, saugt man nach Oeffnung der Kautschukröhre bei *d* an dem Ende *f*, um alle Kohlensäure herauszuziehen und wägt nun den Gewichtsverlust.

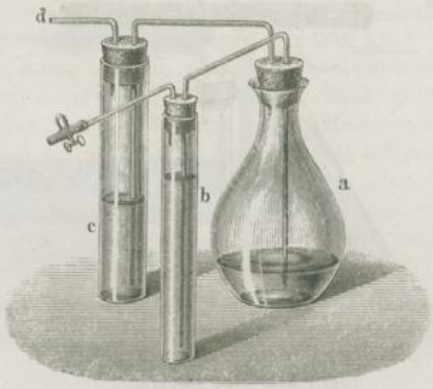
Bei Analysen von Dolomit, Galmei, Spatheisenstein, Braunspath muss die Flüssigkeit in *a* erwärmt werden, und das Wägen darf nicht vor dem vollständigen Erkalten auf die Zimmertemperatur stattfinden. Man saugt nach dem Wägen nochmal Luft durch, um zu sehen, ob sich das Gewicht nicht mehr verändert. Der Apparat ist im Ganzen etwas schwer wegen der grossen Menge Schwefelsäure, und man kann ihn dadurch leichter machen, dass man die Schwefelsäure in eine dünne und lange Flasche bringt, oder dass man sie durch ein Chlorcalciumrohr ersetzt, wie in Fig. 108 dargestellt ist. Auch ist die Kugelröhre durch einen Quetschhahn hier geschlossen. Dieser Apparat ist sehr leicht und giebt sehr genaue Resultate, wenn nicht gekocht werden muss. Der einzige Nachtheil besteht in dem möglichen zufälligen Ausfliessen einiger Tropfen Säure, ehe man gewogen hat, und wovon man auch keine Kenntniss haben kann, wenn man es nicht zufällig beobachtet hat. Um auch diesen Vorwurf zu vermeiden, habe ich folgenden sehr einfachen Apparat construirt, welcher gestattet, mit der grössten Ruhe und Sicherheit zu wägen. In Fig. 109 ist *a* die Zersetzungsflasche von etwa 100 CC. Inhalt, 95^{mm} hoch und etwa 55^{mm} Dicke im Bauche. Die Glasröhre *b* ist 95^{mm} hoch und 15^{mm} im äusseren Durchmesser und dient zur Aufnahme der Salzsäure. Die Glasröhre *c* ist 95^{mm} hoch und 20^{mm} im äusseren Durchmesser und dient zur Aufnahme der concentrirten Schwefelsäure, womit die Röhre nur etwa zur halben Höhe angefüllt wird. Die Röhre zwischen *a* und *b* geht in beiden Gefässen bis nahe an den Boden, dagegen die Röhre zwischen *a* und *c* geht bloss in der Schwefelsäure, *c*, bis nahe an den Boden und endigt in *a* dicht unter dem Stopfen. Es ist zweckmässig, sich vorher doppelt gebohrte Kautschukstopfen auszusuchen und danach die Röhren und ihre Verbindungen zu richten. Nachdem die gewogene Substanz

mit etwas Wasser in *a* eingefüllt ist und die Röhre *b* mit Salzsäure, die Röhre *c* zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, tarirt man den Apparat. Um die Entwickelung einzuleiten, saugt man mit einer aufgesteckten Kautschukröhre an dem Ende *a* und öffnet gleichzeitig den

Fig. 108.

Compendiöser Kohlensäureapparat des Verfassers.

Fig. 109.



Kohlensäurebestimmungsapparat.

Quetschhahn an *b* durch Druck. Es steigt dann Salzsäure aus *b* in *a* über. So lange die Röhre zwischen *a* und *b* noch ganz mit Salzsäure gefüllt ist, wirkt sie nicht als Sicherheitsröhre in *a*, weil in *b* der Zug abwärts geht. Man lässt deshalb den Quetschhahn sogleich wieder los, wodurch *b* ganz geschlossen ist. Die Kohlensäure muss nun durch die Schwefelsäure in *c* entweichen. Nachdem alle Säure aus *b* herausgezogen und die Zersetzung in *a* vollendet ist, saugt man an *d* alle Kohlensäure aus und macht dann die Wägung. Um sich von der wirklichen Natur der Kohlensäure zu überzeugen, kann man an *d* ein Absorptionsgefäss mit Barytwasser anlegen, in welchem der weisse Niederschlag von kohlensaurem Baryt über die Natur des Gases entscheidet.

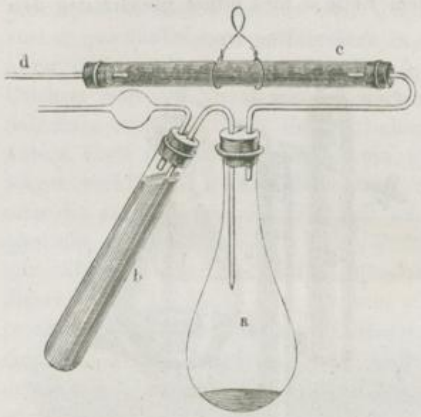
Ich habe auch schon den Versuch gemacht, an *d* ein Rohr mit Natronkalk anzulegen, wo dann der Gewichtsverlust am Verlustapparate ebenso gross sein muss als die Zunahme am Absorptionsapparat, während die Summe beider ungeändert bleiben muss, was dann die Gewähr giebt, dass nichts nach aussen entwichen ist.

Der Versuch ist jedoch in dieser Form sehr umständlich, erfordert drei Wägungen, und das Resultat ist nicht genauer und sicherer als bei dem Verlustapparate allein.

Von allen Kohlensäureapparaten scheint keiner mehr Vortheile zu vereinigen als der zuletzt beschriebene, wozu noch der fernere kommt, dass er auf seinen drei Füssen sehr fest steht, während manche andere Apparate entweder gar nicht stehen, wie jener von Rose (Fig. 110 a. f. S.), oder einer Unterstützung bedürfen, wie jene beiden von Rogers,

Fig. 111 und Fig. 112. Um die Kohlensäure direct zu bestimmen, kann man sich des Apparates von Fig. 113 bedienen. Entwicklungsflasche

Fig. 110.



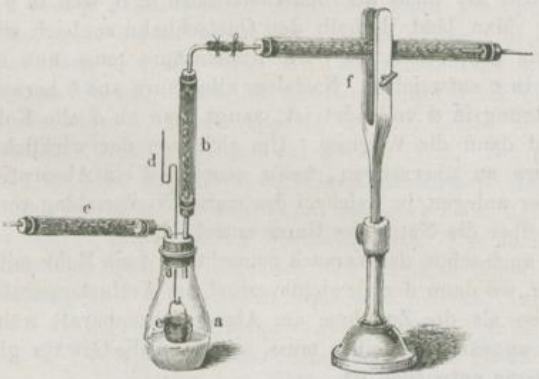
Rose's Kohlensäureapparat.

Fig. 111.

Roger's Kohlensäureapparat.

und Kugel mit Salzsäure wie oben, dann folgt eine Chlorcalciumröhre und zuletzt eine Röhre mit Natronkalk. Dieser Apparat darf nach Aus-

Fig. 112.



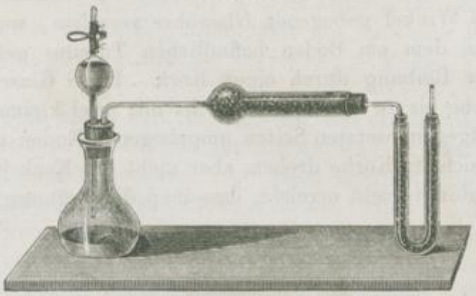
Roger's Kohlensäureapparat.

führung des Versuches und Abkühlung nichts an Gewicht verloren und gewonnen haben. Die Gewichtszunahme der Natronkalkröhre giebt das Gewicht der absorbirten Kohlensäure.

Nach allem erscheint die Kohlensäurebestimmung in fester Verbindung nach dem Gewichte grosse Vorzüge der Einfachheit und Schnelligkeit gegen alle titrimetrischen Methoden zu gewähren. Um sie mit

grösster Sicherheit zu gebrauchen, macht man Probeversuche mit 3 bis 4 Grm. reinem kohlensaurem Kalk, isländischem Doppelspath oder krystal-

Fig. 113.



Directe Wägung der Kohlensäure.

linischem carrarischen Marmor und beobachtet Zeit und Bedingungen, wo die Wägung genau das richtige Quantum von 44 Proc. Kohlensäure anzeigt.

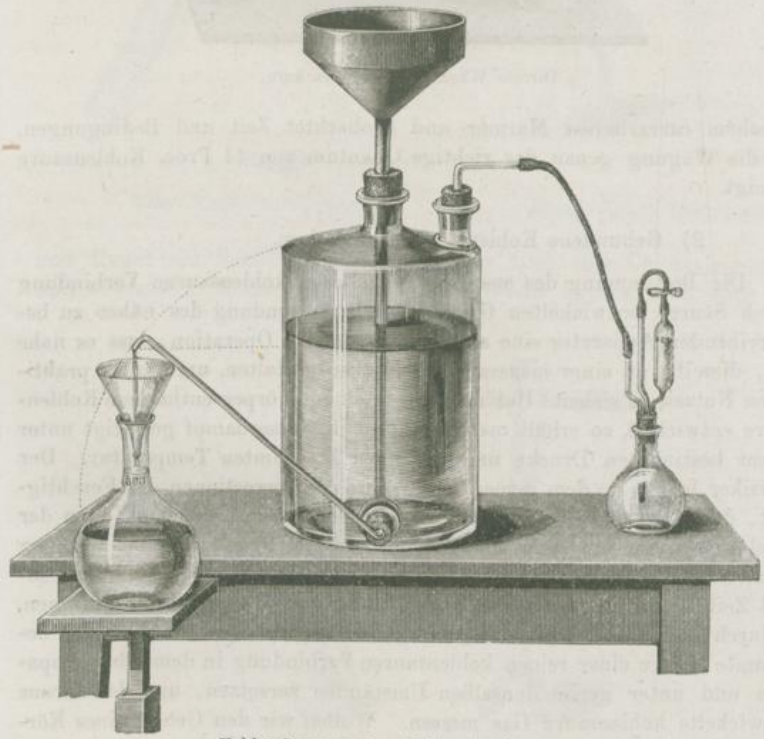
2) Gebundene Kohlensäure nach Volum.

Die Bestimmung des aus einer gegebenen kohlensauren Verbindung durch Säuren entwickelten Gases ist mit Anwendung des näher zu beschreibenden Apparates eine so ungemein leichte Operation, dass es nahe lag, dieselbe zu einer maassanalytischen zu gestalten, um daraus praktischen Nutzen zu ziehen. Hat man die in einem Körper enthaltene Kohlensäure entwickelt, so erhält man dieselbe mit Wasserdampf gesättigt unter einem bestimmten Drucke und von einer bestimmten Temperatur. Der Physiker bringt an dem gemessenen Volum die Correctionen der Feuchtigkeit, des Barometerstandes und der Temperatur an, um das Volum der Kohlensäure im trocknen Zustande bei 760^{mm} Druck und bei 0^0 C. zu erhalten. Wir suchen uns von diesen Correctionen, welche zehnmal soviel Zeit als die Operation der Entwicklung und Messung hinwegnehmen, dadurch frei zu machen, dass wir gleich vorher oder nachher eine bestimmte Menge einer reinen kohlensauren Verbindung in demselben Apparate und unter genau denselben Umständen zersetzen, und das daraus entwickelte kohlensaure Gas messen. Wollen wir den Gehalt eines Körpers an Kohlensäure bestimmen, so nehmen wir zum Gegenversuch und als Titersubstanz eine solche Menge reines kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt, welche genau 1 Grm. Kohlensäure enthalten. Wollen wir aus der Kohlensäure sogleich die kohlensaure Verbindung berechnen, so wägen wir von der reinen kohlensauren Verbindung 1 Grm. ab, und messen die ausgetriebene Kohlensäure.

Wir haben nun zunächst den Zersetzungs- und Messapparat Fig. 114 a. f. S. genauer zu betrachten. Eine Woulf'sche Flasche von 2 bis 3 Liter

Inhalt, welche nahe an dem Boden einen Tubulus hat, ist in einem ihrer Hälse mit einem Eingusstrichter versehen, dessen gläserne Röhre bis nahe an den Boden der Flasche führt. Der zweite seitliche Hals ist mit einer im rechten Winkel gebogenen Glasröhre versehen, welche das Gas zuleiten soll. In dem am Boden befindlichen Tubulus geht eine Glasröhre mit harter Reibung durch einen Kork. Diese Glasröhre hat die Länge der Flasche bis an den Kork, und ist mit zwei kleinen im rechten Winkel nach entgegengesetzten Seiten umgebogenen Enden versehen. Die Glasröhre lässt sich im Korke drehen, aber nicht der Kork in dem Tubulus, was man dadurch leicht erreicht, dass man die Oeffnung im Korke so

Fig. 114.



Kohlensäure aus dem Volum bestimmt.

weit macht, dass der Kork fester in dem Tubulus, als die Glasröhre im Korke sitzt. Das Entwicklungsgefäss ist eine gewöhnliche etwas weithalsige Kochflasche, deren Hals mit einem sehr guten Korke versehen ist. In diesem Korke sind drei Bohrungen. Durch die eine entweicht das entwickelte Gas in die Woulf'sche Flasche, durch die zweite geht die mit Salzsäure angefüllte und oben durch einen Quetschhahn verschlossene Röhre, und die dritte dünne Glasröhre hat den Zweck, soviel Luft aus

dem Apparate in die Salzsäureröhre zu lassen, als aus dieser Salzsäure ausfliesst. Es wird dadurch das innere Volum des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Salzsäure nicht im geringsten geändert. Die Bedeutung des Apparates ist hieraus schon klar: es fliesst aus der gebogenen Röhre ebensoviel Flüssigkeit aus, als sich Kohlensäure entwickelt hat, und man hat nur die ausgeflossene Menge Flüssigkeit genau zu messen.

Der Versuch selbst wird in folgender Art angestellt. Erst muss der Apparat auf luftdichten Schluss geprüft werden; zu diesem Zwecke neigt man die Ausflussröhre, während der ganze Apparat zusammensteht, tief herab. Es fliesst dann etwas Flüssigkeit aus. Hört das Ausfliessen plötzlich auf und kommen keine Tropfen nach, so ist der Apparat dicht. Fliessen immer Tropfen aus, so ist eine Undichtheit vorhanden. Man kneift nun die verbindende Kautschukröhre fest zusammen. War die Undichtheit im Entwickelungsgefässe, so hört nun das Tröpfeln auf; im Gegentheile war sie an den beiden Korken der Woulf'schen Flasche. Da diese niemals gelüftet zu werden brauchen, so kann man sich durch jedes Mittel, Kitt und Blase, ihrer Dichtheit versichern. Schliesst der Apparat gut, so kann man zum Versuche übergehen. Man löst die Entwicklungsflasche ab, indem man sie aus der Kautschukröhre zieht, und neigt die Ausflussröhre an der Woulf'schen Flasche, bis sie auf dem Niveau der Wasserfläche steht und einige Tropfen Wasser ausfliessen. Die Luft in der Flasche hat nun atmosphärischen Druck; die Ausflussröhre ist vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt. Das eigentliche Maass des Druckes ist das Niveau des Wassers in der Trichterröhre. Da diese inmitten des ganzen Wasserspiegels steht, so kann man sehr scharf ablesen. Die Empfindlichkeit des Apparates ist so gross, dass wenn man bei gehörigem Schlusse die Hand nur in die Nähe der Flasche hält, schon einige Tropfen Wasser nach kurzer Zeit ausfliessen. Zur Entwicklung der Kohlensäure nimmt man eine mit soviel Wasser verdünnte Salzsäure, dass sie nicht mehr raucht. Man löst die gekrümmte Kautschukröhre und saugt bei offen gehaltenem Quetschhahne die Salzsäure in die dazu bestimmte Röhre, und zuletzt noch etwas Luft, dass die Spitze der Röhre im Glase nicht mit Salzsäure, sondern mit Luft gefüllt ist. In die Kochflasche bringt man jetzt den gewogenen Körper, welcher untersucht werden soll. Man verbindet die Kautschukröhre wieder mit der in die Entwickelungsflasche hineinreichenden Luftröhre, setzt den Kork mit Wasser befeuchtet fest auf, verbindet den Apparat mit dem Gasbehälter und lässt nun die Salzsäure durch kurzes Oeffnen des Quetschhahns allmälig auf die Substanz fliessen. Es fliesst nun sogleich Wasser aus der Woulf'schen Flasche aus, welches man in Literflaschen oder 500 oder 300 CC. Flaschen auffängt. Nachdem die Gasentwicklung beendigt ist, was man daran erkennt, dass beim Zulassen von Salzsäure und Schütteln kein Wasser mehr ausfliesst, stellt man den Druck der Luft im Gasbehälter wieder auf atmosphärischen, indem man die äussere Röhre so lange neigt, bis die Flüssig-

keit der inneren Röhre wieder genau im Horizont der Flüssigkeit der Flasche steht. Als Messflüssigkeit kann man eine concentrirte Lösung von Kochsalz, Chlorcalcium oder Chlorzink nehmen, oder noch besser reines Wasser mit einer dünnen Schichte Petroleum bedeckt.

Es kommt nun auf die genaueste Messung des ausgeflossenen Wassers an. Zu diesem Zwecke lässt man aus einer gut getheilten Quetschhahnbürette Wasser in die geaichte Flasche fliessen, bis diese bis zur Marke im Halse gefüllt ist. Das aus der Bürette ausgeflossene Wasser zieht man vom Gehalte der gemessenen Flasche ab, um das Volum des ausgeflossenen Wassers zu erhalten. In diesem ist eine kleine Menge enthalten, welche nicht dazugehört, nämlich diejenige, welche das innere Trichterrohr auf die Höhe füllte, um welche der Wasserspiegel in der Woulf'schen Flasche gesunken ist. Dieser Fehler ist sehr klein, und nur bei absoluten Messungen zu beachten. Bei allen Messungen nach Art des Titrirverfahrens ist er proportional der Menge des ausgeflossenen Wassers und also in beiden Angaben gleichmässig enthalten. Man kann ihn corrigiren, wenn man sich ein Stück der inneren Röhre zur Seite gelegt hat, und dies ebenso hoch von dem ausgeflossenen Wasser füllt, als der Wasserspiegel gesunken ist, und nun erst zur Messung des ausgeflossenen Wassers schreitet.

Es kam nun darauf an, den Grad der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode durch Versuche zu ermitteln, denn in Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung wird sie kaum von einer reinen Titriranalyse übertroffen.

Gesetzt, wir wollten kohlensauren Kalk (in einem Mergel, Dammerde) bestimmen. Es wurden 2 Grm. reiner gefällter kohlensaurer Kalk abgewogen und in dem Apparate zersetzt. Es flossen 475 CC. Wasser aus. Nun wurde 1 Grm. kohlensaurer Kalk abgewogen und nach obiger Titerstellung zu bestimmen gesucht. Es flossen 238,6 CC. Wasser aus. Wir haben nun $475 : 2 = 238{,}6 : x$.

Wir finden 1,004 Grm. statt 1 Grm.

Es ist hier absichtlich nur ein Versuch von jeder Art genommen, um zu sehen, wie genau die Resultate, die dicht hinter einander gewonnen werden, mit einander stimmen; denn wenn man mehrere Titerbestimmungen als Bedingung setzte, so würde die Arbeit zu zeitraubend werden. Es wurden nun zum Vergleich der einzelnen Zahlen die folgenden Versuche angestellt.

2 Grm. kohlensaurer Kalk.		1 Grm. kohlensaurer Kalk.	
1.	465 CC.	1.	238,6 CC.
2.	475	2.	238,3
3.	481,2	3.	240,4
4.	482,4	4.	240,6
5.	473,3	5.	238,6
6.	475,7	Mittel	239,3 CC.
7.	480,4		
Mittel	476,1 CC.		

Berechnen wir das eine Gramm aus der Mittelzahl der zwei Gramm, so erhalten wir wieder 1,004 Grm. statt 1 Grm. Lassen wir aus der ersten Reihe den ersten Versuch, als zu weit vom Mittel entfernt, weg, so ist das neue Mittel der sechs übrigen Versuche 478 CC., und danach berechnet sich das eine Gramm kohlensaurer Kalk zu 1,0016 Grm., und nehmen wir die am weitesten auseinander stehenden Resultate beider Reihen, nämlich aus der ersten Reihe den fünften, aus der zweiten den vierten Versuch, so berechnet sich daraus 0,9974 Grm. kohlensaurer Kalk statt 1 Grm. Es ist also in den zwei ungünstigsten Fällen der Fehler $^1/_4$ Proc., im günstigsten nur $^{16}/_{100}$ Proc.

Um den Gehalt einer Ackererde an kohlensaurem Kalk zu ermitteln, wurden jedesmal 10 Grm. der getrockneten Erde in dem Apparate zersetzt. Das ausgeflossene Wasser betrug

1. 160 CC.
2. 160,5 „

Nach dem obigen Ansatze von 476,1 CC. Kohlensäure = 2 Grm. kohlensaurer Kalk geben:

160 CC. CO_2 0,672 Grm. = 6,72 Proc. kohlensaurer Kalk,
und 160,5 „ „ 0,674 „ = 6,74 „ „ „

Es solle der Kohlensäuregehalt einer Magnesia carbonica bestimmt werden.

Zur Titerstellung wurde 1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk, welcher 0,44 Grm. Kohlensäure enthält, im Apparate zersetzt. Das ausfliessende Wasser wurde in einer 300 CC. Flasche aufgefangen, und es mussten noch 58 CC. Wasser hinzugelassen werden, um die Flasche zu füllen. Es waren also 242 CC. Wasser ausgeflossen.

Wurde nun 1 Grm. Magnesia carbonica zersetzt, so flossen unter denselben Verhältnissen 187 CC. Wasser aus, indem noch 113 CC. Wasser in die 300 CC. Flasche mussten zugelassen werden. Wir haben nun:

$$242 \text{ CC.} : 0{,}44 \text{ Grm. } CO_2 = 187 \text{ CC.} : x \text{ Grm. } CO_2,$$

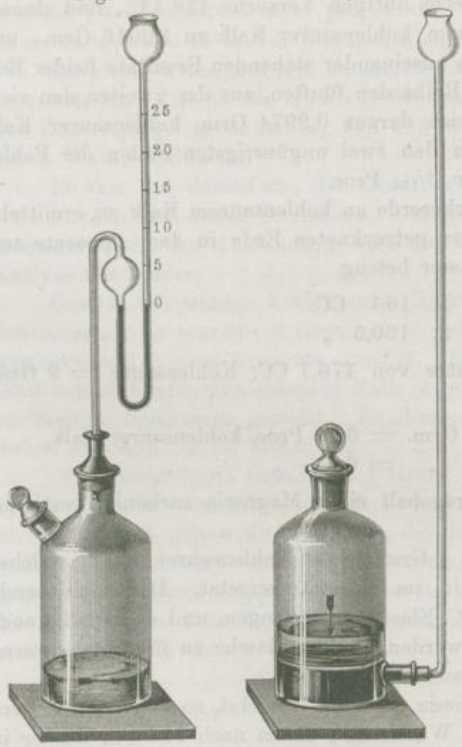
woraus $x = \frac{187 \,.\, 0{,}44}{242} = 0{,}34$ Grm. CO_2 = 34 Proc.,

was mit den bekannten Analysen dieses Körpers sehr gut stimmt.

Nimmt man ein Gramm chemisch reines kohlensaures Natron als Ausgangspunkt, so kann man mit der daraus gewonnenen Zahl den Gehalt an kohlensaurem Natron in einer Soda ermitteln. Die Antwort hat alsdann die besondere Bedeutung, dass die gewonnene Zahl nur das Natron angiebt, welches im einfach kohlensauren Zustande vorhanden ist, denn reines Natron entwickelt keine Kohlensäure. Wäre Bicarbonat darin enthalten, so wäre die Antwort falsch, wenn man auf ein einfaches Carbonat berechnete. Es liesse sich so die Kohlensäure einer ätzenden Lauge ermitteln; allein dazu haben wir weit genauere Mittel in der Maassanalyse kennen gelernt, und die Methode findet ihre eigentliche Anwendung, wenn viele Analysen derselben Art vorkommen, bei denen man sich mit einer sogenannten praktischen Genauigkeit begnügt.

Ein ähnliches Princip zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Kalksteinen, Erden, Mergel und dergl. ist von Dr. Pinkus vorgeschlagen worden. Er misst die Spannung der entwickelten Kohlensäure durch eine gehobene Quecksilbersäule bei gleichbleibendem Volum, während in dem vorhin beschriebenen Apparate dies Volum bei gleichbleibender Spannung gemessen wird.

Fig. 115. Fig. 116.



Dr. Pinkus' Apparat.

Der Apparat von Pinkus besteht aus einer zweihalsigen Flasche (Fig. 115), von denen der eine fast horizontal steht und mit einem sehr gut schliessenden Glasstöpsel geschlossen ist. Auf dem geraden Halse sitzt mittelst einer eingekitteten Hülse mit Ueberwurfschraube und Konus ein an beiden Seiten offenes Barometerrohr mit Glaskugel in der Mitte. Die herabreichenden Schenkel dieser Glasröhre sind mit Quecksilber bis über die Kugel gefüllt. An der Flasche befindet sich eine horizontale Marke, bis zu welcher die Flasche

mit Salzsäure oder Salpetersäure gefüllt ist. Sie ist dann für 15 bis 20 Versuche in Ordnung.

Eine denselben Zweck erreichende Construction ist in Fig. 116 abgebildet. Die grosse Flasche enthält selbst das Quecksilber, und dies wird durch den Druck des entwickelten Gases in die Glasröhre hineingetrieben. Auf dem Quecksilber liegt eine Schicht starker aber nicht rauchender Salzsäure bis zu einem Striche. Man misst die Quecksilbersäule von dem Niveau in der Flasche bis zu der Höhe in der Glasröhre nach Millimetern aus, und erhält so den Druck des Gases. Der Versuch wird in der Art angestellt, dass man die zu untersuchende abgewogene Probe in Filtrirpapier einwickelt, in den Hals der Flasche einsteckt, und dann mit einer Bewegung sowohl das Papierconvolut herunterschiebt, als auch zugleich die Flasche schliesst. Das Quecksilber beginnt sogleich zu steigen, und steigt bis alle kohlensauren Salze zersetzt sind. Es erreicht dann die höchste Höhe und sinkt nachher wegen eintretender Absorption etwas herunter. Die Operation ist ungemein einfach und leicht auszuführen, sowie auch die Zahlen sehr gut abzulesen. Eine Unsicherheit entsteht durch die zunehmende Absorption, für die man wegen der sich ändernden Zusammensetzung der Flüssigkeit keine Rechnung tragen kann. Pinkus empfiehlt, um die Absorption zu vermindern, die Säure mit quarzigem Sande zu vermischen.

Die gehobene Quecksilbersäule ist das Maass des Druckes der Luft im Apparate. Da die Quecksilberröhre gegen den Inhalt der Flasche sehr klein ist, so nimmt man an, das Volum bliebe constant. Unter dieser Voraussetzung ist die Druckhöhe gleich der Spannung der Luft im Apparate. Dieser Druck entsteht aus dem einfachen Barometerdrucke, den die Luft bei Schliessung des Apparates hatte, und dem in demselben Raum comprimirten kohlensauren Gase. Gesetzt, das Luftvolum in der Flasche betrüge 200 CC. und es entwickelten sich aus dem kohlensauren Salze auch 200 CC., so ist der innere Druck gleich 2 Atmosphären, und das Quecksilber muss in der senkrechten Röhre um eine Barometerhöhe steigen. Entwickeln sich nur 100 CC. kohlensaures Gas, so ist der innere Druck 300, wenn der äussere 200 ist. Es verhält sich alsdann $200 : 300 = 760^{mm} : 1140^{mm}$, d. h. der innere Druck ist 1140^{mm}. Ziehen wir davon 760^{mm} ab, so bleiben 380^{mm} als die Steighöhe des Quecksilbers in der Röhre, welche 100 CC. kohlensaures Gas anzeigt. Man ersieht also, dass je kleiner die Flasche ist, desto höher das Quecksilber für eine gleiche Menge kohlensaurer Verbindungen steigen müsste; und dass man bei einem grossen Luftraume in der Flasche durch Vermehrung des Gewichtes der Probe jede beliebige Höhe erreichen kann.

Es sollte nun scheinen, als ob man die Scala sowohl theoretisch aus den eben entwickelten Sätzen, als auch praktisch durch Anwendung verschiedener gewogener Mengen einer kohlensauren Verbindung aufstellen könne. Es lässt sich die Scala jedoch nicht theoretisch feststellen, weil die Absorption ein Hinderniss in den Weg stellt.

Ich habe dieserhalb mehrere Versuche angestellt. 0,5 Grm. reiner kohlensaurer Kalk hob in drei Versuchen die Quecksilbersäule auf 357, 358 und 359^{mm}, also im Mittel auf 358^{mm}. Das Thermometer zeigte 20,3° C. und das Barometer 763^{mm}. Der leere Inhalt der Flasche war 236 CC. Obige 0,5 Grm. kohlensaurer Kalk enthalten 0,22 Grm. Kohlensäure, und diese nehmen bei 0° C. und 760^{mm} einen Raum von 111,86 CC. ein, nach Rose's Tafeln. Corrigirt man erst auf 20,3° Cent.,

so erhält man	118	CC.
Dann auf 763^{mm} corrigirt =	116,3	„
und endlich auf Feuchtigkeit	118,89	„

Der Druck im Apparate verhält sich also zum äusseren = 236 : 236 + 118,89 oder 236 : 354,89 = 763 : 1147.

Ziehen wir 763^{mm} von 1147^{mm} ab, so bleiben Ueberdruck 386^{mm}, während der Versuch 358^{mm} gegeben hat. Es fehlen also 28^{mm}, die auf Rechnung der Absorption und des grösseren Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure gegen Luft kommen.

In ganz gleicher Art fehlten bei 1 Grm. kohlensaurem Kalk 71^{mm} Quecksilberhöhe. Daraus folgt, dass man die Scala nicht theoretisch anfertigen könne. Es bleibt also nur eine praktische Aufstellung übrig.

6. Freie Kohlensäure.

1) In der atmosphärischen Luft.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft hat man bisher nur zwei Methoden angewendet, nämlich die von Saussure und Brunner, und eigentliche Zahlenresultate existiren nur von Saussure*). Seine Methode besteht darin, dass man einen Ballon von ungefähr 20 Liter Inhalt luftleer pumpt, dann die zu untersuchende Luft eintreten lässt, Barytwasser hinzubringt, und nun entweder Stunden lang schüttelt oder unter öfterem Schwenken mehrere Tage lang stehen lässt. Der kohlensaure Baryt wird gesammelt, der an den Wänden haftende mit Salzsäure aufgelöst, und nachdem der erste ausgewaschen und in Salzsäure gelöst ist, beide mit schwefelsaurem Natron gefällt und der schwefelsaure Baryt nach dem Gewichte bestimmt, aus welchem man die Kohlensäure berechnet. Beobachtungen und Correctionen über Temperatur und Luftdruck dürfen nicht fehlen.

Die überaus zahlreichen Versuche, die Saussure nach diesem Verfahren angestellt und veröffentlicht hat, sind so übereinstimmend, wie nicht viele, die seitdem gemacht worden sind, und zeugen mindestens für

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 19, S. 391.

dessen Verlässlichkeit. Als später Brunner*) seine Methode beschrieb, mittelst des Aspirators Luft durch eine Anzahl Röhren zu leiten, welche Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure enthalten, hat man sich allgemein dieser letzteren zugewendet.

Das Verfahren von Saussure wird in den ausgezeichnetsten Lehrbüchern der Chemie kaum mehr beschrieben, und es finden sich auch keine Zahlenresultate ausser seinen eigenen vor, die nach demselben erhalten worden wären. Die Unbequemlichkeit, einen 20 Liter fassenden Ballon leer zu pumpen, Stunden lang zu schütteln, und noch viele Tage die Absorption abzuwarten, endlich der sehr kostspielige Apparat hatten dieser Methode keinen Eingang verschafft. Gleichwohl existirten auch keine Analysen nach dem mit so vielem Beifalle aufgenommenen Brunner'schen Verfahren, und als Hlasiwetz im Jahre 1856 das Brunner'sche Verfahren zu einer Reihe von Untersuchungen anwenden wollte, fand er die Zahlenresultate unter sich so schwankend und so wenig mit den anerkannten Thatsachen der Wissenschaft in Uebereinstimmung, dass er es als vollkommen unbrauchbar verwerfen musste. Bei genauer Prüfung der einzelnen Theile des Apparates fand er als Hauptfehlerquellen:

1. Dass die Schwefelsäure der Trockenapparate Kohlensäure absorbirt.

2. Dass die Kalilauge, welche die Kohlensäure aufzunehmen bestimmt ist, Sauerstoff absorbirt.

3. Dass die Menge der Kohlensäure viel zu gering ist, um die Wägungen so vieler Glasgefässe, die zusammen eine Oberfläche von 7 Quadratdecimeter haben mögen, sicher erscheinen zu lassen.

Als er an die Stelle der Schwefelsäure Chlorcalcium zur Austrocknung der Luft anwandte, fand er, dass der ozonisirte Sauerstoff der Luft häufig Chlor aus dem Chlorcalcium austrieb, und dass das Gewicht der Chlorcalciumröhren nach dem Versuche oft leichter als vor demselben war, weil eben das Aequivalent des Chlors $4^1/_2$mal so gross als das des Sauerstoffs ist. Als Hlasiwetz mir privatim von diesen Thatsachen Kenntniss gab, theilte ich ihm ein Verfahren mit, was ich eben ausgeführt hatte, mit der Aufforderung, dasselbe zu seinen Zwecken zu gebrauchen. Dies ist denn auch durch Dr. Hugo von Gilm unter Leitung von Hlasiwetz geschehen und in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften (Bd. 24, S. 279) mitgetheilt worden.

Das Verfahren besteht darin, dass man atmosphärische Luft vermittelst ausfliessenden Wassers durch eine lange, etwas geneigte Glasröhre, welche ein Gemenge von Aetzkali und Barythydrat im klar filtrirten Zustande enthält, hindurchsaugt, den gebildeten kohlensauren Baryt, ausgewaschen, mit Salzsäure löst, das Chlorbaryum zur Trockne bringt und dann das Chlor nach Zusatz von Glaubersalz mit Zehntel-Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

---

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 24, S. 569.

Der Absorptionsapparat ist in Fig. 117 dargestellt. Das Rohr hat zwei ungleiche Schenkel, welche jedoch so gestellt sind, dass ihre oberen Enden in einer horizontalen Linie liegen.

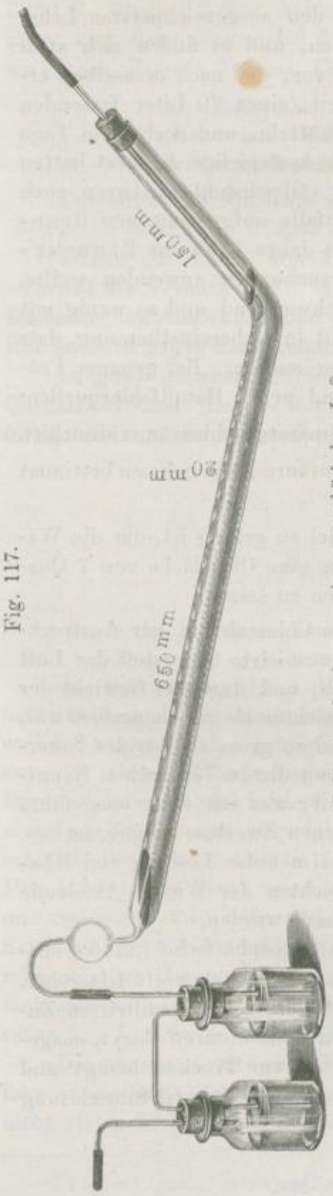


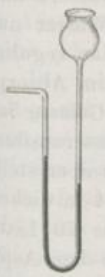
Fig. 117. Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft.

Die Luft kommt von der rechten Seite durch eine enge Glasröhre, welche mit ihrer nach oben aufgebogenen Spitze bis in den langen Schenkel reicht. Es steigt die Luft in kleinen Blasen, welche wie eine Perlenschnur ganz regelmässig hintereinander folgen, an dem wenig geneigten Schenkel in die Höhe, so dass die Zeit des Aufsteigens fast eine ganze Minute dauert. Bei der Kleinheit der Blasen ist diese Zeit hinreichend, ihr vollkommen alle Kohlensäure zu entziehen. Aus der Absorptionsröhre tritt die Luft in zwei vorgelegte kleine Woulf'sche Flaschen, welche dieselbe Flüssigkeit wie die Hauptröhre enthalten. Von diesen Flaschen wird bei ruhiger Leitung keine getrübt. Sollte aber auch die der Absorptionsröhre zunächst liegende eine Trübung zeigen, so ist der Versuch doch noch brauchbar, wenn nur die zweite Flasche sich klar hält. An die zweite Flasche ist ein beliebiger Gasometer oder geschlossenes Metallgefäss, welches mit Wasser gefüllt wird, durch eine Kautschukröhre befestigt. Durch Ausfliessen des Wassers entsteht im Inneren des Apparates ein verminderter Druck und die Luft tritt durch die enge Röhre rechter Hand ein. Steht der Apparat in einem Zimmer, so kann man die Luft von aussen durch eine lange Kautschukröhre in das Zimmer leiten und so ohne alle Störung den Versuch zu Ende führen. Das ausfliessende Wasser wird durch eine 5-Literflasche aufgefangen und dadurch sehr genau gemessen, weil diese die Marke als einen Kreisstrich am engen Theile des

Halses tragen. Wenn die Literflasche beinahe voll ist, kann man das Wasser gerade bis an die Marke anlaufen lassen. In jedem Falle kann eine geringere Menge Wasser in der Flasche durch kleinere Messflaschen ausgemessen werden. An den Gasometer bringt man ein kleines Quecksilbermanometer an, welches den inneren negativen Druck gegen den atmosphärischen Druck anzeigt.

Ein solches Manometer (Fig. 118) besteht aus einer zweischenkeligen Glasröhre, deren eines Ende mit dem Inneren des Gasometers, das äussere mit der Luft in Verbindung steht. Man misst den Unterschied der beiden Niveaus in Millimetern aus, und corrigirt damit das Volum des ausgeflossenen Wassers auf den vorhandenen Barometerstand. Ausser der Temperatur wäre noch eine Correction auf Feuchtigkeit zu machen. Die atmosphärische Luft ist nicht mit Wasser gesättigt; sie wird es aber, indem sie in den Apparat tritt, wobei sie sich ausdehnt. Würde man die atmosphärische Luft als ganz trocken annehmen, so würde man zu stark corrigiren. Bis jetzt ist diese Correction noch nicht angebracht worden, weil sie eben sehr schwierig ist. Man könnte die Luft durch eine vorgelegte Chlorcalciumröhre ganz austrocknen und dann die vollständige Feuchtigkeitscorrection anbringen.

Fig. 118.



Manometer.

Die Absorptionsflüssigkeit bereitet man sich in der Art, dass man in ein dünnes Aetzkali Barytkrystalle*) bringt, durch Erwärmen löst, und nun sogleich filtrirt. Da das Aetzkali immer etwas kohlensaures Kali enthält, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher den Vortheil hat, die Flüssigkeiten mit diesem Körper zu sättigen, so dass jede neu gebildete Menge kohlensauren Baryts sich ausscheiden muss.

Nachdem man den Aspirator oder Gasometer mit Wasser, die Röhren und Flaschen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt hat, versucht man die Dichtigkeit des Apparates, indem man das Kautschukrohr rechter Hand mit einem Quetschhahne schliesst, und Wasser aus dem Aspirator ausfliessen lässt. Es tritt jedenfalls ein Wasserstrahl aus, theils von der Ausdehnung der im Apparate enthaltenen Luft, theils von einem geringen Zusammenschlagen der Wände des Aspirators. Allein dieser Wasserstrahl

*) Die Krystalle des Barythydrats bereitet man sich am leichtesten dadurch, dass man aus möglichst reinem kohlensauren Natron sich Aetznatron verschafft, und dies ohne weitere Concentration mit Glashebern in Flaschen abzieht. Von diesem Aetznatron kann man den alkalimetrischen Werth durch Titriren ermitteln und nun das Aequivalent krystallisirtes Chlorbaryum dafür berechnen. Man bringt eine beliebige Menge dieses Aetznatrons in einem gusseisernen Grapen zum Kochen, setzt dann die berechnete Menge Chlorbaryum zu und kocht auf. Man entfernt das Gefäss vom Feuer und lässt bedeckt absetzen, ohne vollständig abkühlen zu lassen. Sobald die Flüssigkeit klar genug ist, zieht man sie vorsichtig mit reinen Glashebern in weithalsige Flaschen ab. Nach vollständigem Abkühlen setzt die Flüssigkeit eine verhältnissmässig grosse Menge Aetzbaryt ab, welche man auf Trichtern sammelt, etwas abspritzt und dann, wenn eine solche vorhanden ist, auf der Centrifugalmaschine trocken schwingt.

muss bald schwächer werden, dann in Tröpfeln übergehen und auf einmal aufhören. Fliesst ununterbrochen Wasser aus, so ist der Apparat undicht. Man sucht diese Stelle, indem man vom Aspirator aus die einzelnen Kautschukröhren von aussen zukneift, wodurch der weitere Theil des Apparates abgeschnitten wird. Man findet so, ob die Undichtheit an den Korken der Flaschen, an den Kautschukröhrenverbindungen oder im Aspirator selbst liegt. Sobald der Apparat dicht ist, bemerkt man die Zeit des Anfangs des Versuches, den Barometerstand und später die Temperatur des ausfliessenden Wassers. Die Temperatur der Luft hat keinen Einfluss, weil sie sich im Apparate mit der Temperatur des Wassers und der Wände ins Gleichgewicht stellt, und das ausfliessende Wasser nur von dem Volum der Luft im Aspirator selbst abhängig ist. Man regulirt den Ausfluss des Wassers so, dass nur einzelne kleine Blasen im Absorptionsrohre aufsteigen, und dass keine Flüssigkeit aus einem Gefässe ins andere übergerissen werde. Bei den ersten 2 bis 3 Litern Wasserausfluss bemerkt man kaum eine Trübung in der Barytflüssigkeit, dann aber stellt sie sich ein und nimmt rasch zu, so dass der kohlensaure Baryt in dicken Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Man lässt mindestens 20 Liter Luft durchgehen, ehe man den Versuch beendigt. Wenn die dem Aspirator zunächst stehende kleine Flasche ganz klar geblieben ist, so kann man sicher sein, dass alle Kohlensäure in der Röhre absorbirt worden ist. Man bereitet sich nun ein kleines Filtrum aus gut durchlassendem Papiere vor, und befreit etwas destillirtes Wasser durch Kochen von aller Kohlensäure. Auch ist es zweckmässig, dieses Waschwasser durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt mit diesem Körper zu sättigen, um jede Lösungskraft auf diesen Körper zu beseitigen. Man löst nun den Absorptionsapparat ab, giesst erst den Inhalt der ersten Flasche, wenn sie trübe ist (sonst nicht), auf das Filtrum, dann den Inhalt der Absorptionsröhre aus dem schwanenhalsartig gebogenen Ende. Die Gefässe spült man mit dem ausgekochten noch heissen Wasser aus und bringt die Waschflüssigkeiten auf das Filtrum. Den Niederschlag wäscht man ebenfalls mit heissem Wasser rasch aus, indem man den Trichter in den Zwischenzeiten mit einer Glasplatte bedeckt hält. Wenn dies zur Genüge geschehen ist, giesst man eine sehr dünne und erwärmte Salzsäure, welche beim Verdunsten in einem Platintiegel nichts hinterlässt, in die Absorptionsröhre, um den noch festhaftenden kohlensauren Baryt zu lösen; diese Waschflüssigkeit giesst man auf dasselbe Filtrum, nachdem man eine Platin- oder Porzellanschale unter den Trichter gesetzt hat. Der kohlensaure Baryt löst sich leicht unter Aufbrausen auf und filtrirt als Chlorbaryum in die untergesetzte Schale. Man süsst mit heissem Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit mit Silberlösung keine Reaction mehr giebt. Das saure Chlorbaryum verdampft man zur Trockne, wobei jeder Verlust durch Spritzen sorgfältig zu vermeiden ist. Wasserbad ist das sicherste. Auch kann man mit einem Nürnberger Nachtlicht diese Operation sehr sicher ausführen, wobei die Flamme etwas entfernt sein muss. Stellt man die

Platinschale auf ein enges und dickes Drahtnetz, so entsteht ebenfalls bei einer kleinen Weingeistflamme kein Kochen. Die eingetrocknete Masse muss etwas stärker erhitzt werden, um jede Spur freier Säure auszutreiben. Man löst nun das Chlorbaryum in einem Becherglase auf, zersetzt es durch tropfenweise zugesetzte Lösung von reinem schwefelsauren Natron, bis dies in einem kleinen Ueberschusse vorhanden ist. Man setzt nun chromsaures Kali zu, und titrirt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung. Wenn man das Chlorbaryum nicht durch schwefelsaures Natron zersetzt, so müsste man es ganz durch chromsaures Kali zersetzen, wobei sich hellgelber chromsaurer Baryt bildet, der zwar auch die Austitrirung nicht verhindert, aber doch mehr stört, als der ganz weisse schwefelsaure Baryt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung mit 0,0022 multiplicirt geben die Kohlensäure in Grammen. Diese verwandelt man nach der ersten vorgedruckten Tafel (Seite 490) in Cubikcentimeter von normalen Constanten, d. h. 0^0 Cent. und 760^{mm} Druck. Um diese Operation abzukürzen, ist in der zweiten, diesem Paragraphen vorgedruckten Tafel diese Verwandlung schon für die ersten neun ganzen Zahlen des Zahlensystems voraus ausgeführt. Man berechnet also damit die Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung direct in Cubikcentimeter kohlensaures Gas von 0^0 Cent. und 760^{mm} Luftdruck. Die durchgesaugte Luft ist ebenfalls auf diese Constanten reducirt worden, und indem man das Volum der Kohlensäure in das der Luft + Kohlensäure dividirt, erhält man das procentische Volumverhältniss der Kohlensäure in der Luft selbst.

Nach diesem Verfahren wurden von Herrn Hugo von Gilm 19 Kohlensäurebestimmungen gemacht, welche zwischen 3,82 bis zu 4,58 Volumtheilen auf 10000 Volumtheile Luft sich bewegen, und im Mittel 4,15 Volum CO_2 auf 10000 Luft ergaben, eine Zahl, die mitten in den Saussure'schen Angaben liegt. Die Uebereinstimmung dicht hintereinander vorgenommener Versuche ist wirklich überraschend, und es scheint hiermit ein sehr leichtes und ganz zuverlässiges Verfahren gegeben.

Es sei mir erlaubt, zwei von mir nach demselben Principe ausgeführte Versuche anzuführen, von denen der erste im Juli 1856 stattfand.

In acht Messungen waren 40294 CC. Wasser ausgeflossen. Der mittlere Druck im Aspirator betrug $761,7^{mm}$ Barometerstand weniger $25,7^{mm}$ des Manometers, also 736^{mm}; die mittlere Temperatur betrug $14,4^0$ Cent.

Das aus dem kohlensauren Baryt erhaltene Chlorbaryum war = 18,9 CC. Zehntel-Silberlösung gefunden worden.

Die Berechnung stellt sich nun so:

Die 40294 CC. Luft auf 760^{mm} corrigirt sind $= \frac{40294 . 736}{760} = 39021$ CC.

Diese von $14,4^0$ Cent. auf 0^0 corrigirt sind = 37068 CC. von normalen Constanten.

Die 18,9 CC. Zehntel-Silberlösung sind $= 18{,}9 \times 0{,}0022 = 0{,}04158$ Grm. Kohlensäure und diese nehmen ein Volum von 21,142 CC. von normalen Constanten ein. Da diese Kohlensäure in der Luft enthalten war, so muss sie noch dazu addirt werden, und die Luft betrug 37089,142 CC. Wollen wir nun die Volumen CO_2 in 10000 messen, so haben wir:

$$37089{,}142 : 21{,}142 = 10000 : x$$

$$x = \frac{211420}{37089{,}142} = 5{,}7.$$

Demnach enthielt die Luft 5,7 Volum Kohlensäure in 10000 Volumen, eine Zahl, die ebenfalls bei Saussure vorkommt, jedoch schon zu den höheren gehört. Die Luft war nicht vom freien Felde genommen, sondern der Versuch in einem Hofe mitten in der Stadt Coblenz angestellt.

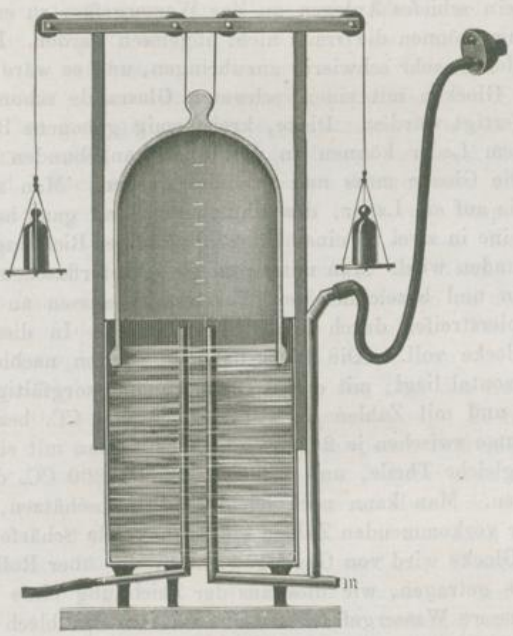
Bei einem zweiten, einen Monat später angestellten Versuche wurden für 20000 CC. Luft von normalen Constanten 9 CC. Zehntel-Silberlösung = 10,068 CC. Kohlensäure erhalten. Dies giebt 5,03 Theile auf 10000.

2) In ausgeathmeter Luft.

Die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure kann leicht in den Kreis maassanalytischer Operationen gezogen werden, da man eine sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Silbermethode hat. Es kann hier vorausgeschickt werden, dass die Respirationsliteratur ungemein reich und vollständig ist, und dass die Versuche von Scharling, Andral und Gavarret, Regnault und Reiset, Vierordt, Valentin und Anderen in wissenschaftlicher Beziehung fast nichts zu wünschen übrig lassen. Sie bestimmen ebensowohl die ganze Menge der in einer gewissen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure, als auch den procentischen Antheil dieser Luft an Kohlensäure. Alle diese Beobachter arbeiten mit sehr complicirten und kostspieligen Apparaten. Es kommt jedoch hierauf gar nichts an, wenn es sich darum handelt, feststehende unbezweifelte Thatsachen für die Wissenschaft zu gewinnen. Anders stellt sich jedoch die Frage, wenn in einzelnen Fällen zu physiologischen oder pathologischen Zwecken aus der Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure Nutzen gezogen werden soll. Es kann nicht jedem Arzte, welcher solche Fragen stellen will, zugemuthet werden, solche kostbare Apparate anzuschaffen, und es schien wünschenswerth, einfache, leicht zu handhabende und doch sicher arbeitende Instrumente zu solchen Zwecken zu besitzen. Bei den hierüber angestellten Versuchen stellte es sich vorerst als unzweifelhaft heraus, dass es nicht möglich ist, die Luft, sowie sie aus den Lungen kommt, ohne Weiteres durch die Absorptionsapparate circuliren zu lassen. Der durch den Widerstand der Flüssigkeit veranlasste Druck bringt bei dem Ausathmenden ein so unnatürliches und unbehagliches Gefühl hervor, dass

man diesen Versuchen, wenigstens in Rücksicht auf die Menge der ausgeathmeten Luft, nicht das geringste Zutrauen schenken könnte. Sodann ist die Absorption der mit einem permanenten Gas stark verdünnten Kohlensäure so langsam, dass bei der grossen Menge der ausgeathmeten Luft dieselbe nicht lange genug in den Apparaten verweilen kann, sondern von der nachfolgenden fortgedrängt wird, ehe sie ihre Kohlensäure abgegeben hat. Als vier mit Kali-Baryt gefüllte Absorptionsflaschen hintereinander gestellt wurden, zeigte die letzte noch bedeutende Fällungen. Bei einer noch grösseren Anzahl war der Widerstand gar nicht mehr zu überwinden. In einem im Gleichgewichte schwebenden Respirometer (Fig. 119)

Fig. 119.



Respirometer.

athmete ich in einem Zuge 3300 bis 3600 CC. Luft aus, und füllte bei ruhigem Athmen einen Gasometer von 47 Liter Inhalt in vier Minuten. Es würde dies auf die Stunde 705 Liter Luft betragen. Solche Mengen können allerdings nicht binnen einer Stunde durch Apparate von noch handlichen Dimensionen durchgetrieben werden. Es stellte sich also als nothwendig heraus, die Messung der ausgeathmeten Luft und ihre Analyse zu trennen. Was nun die Messung betrifft, so könnten wir diesen Theil den Physiologen und Aerzten überlassen. Da jedoch diese Apparate sehr selten vorkommen, so dürfte eine Anleitung zu ihrer

Construction und ihrem Gebrauch nicht ungern von Manchem gesehen werden. Ein solches Instrument, welches auch den Namen Respirometer trägt, weil man die Capacität der Lungen damit messen kann, ist ein im Gleichgewicht schwebender Gasometer (Fig. 119) mit graduirter Glocke. Der Haupttheil ist eine möglichst cylindrische Glocke von Glas mit einem starken Knopf an der Spitze. Sie muss stark von Glas sein. Erst wenn man diese Glocke besitzt, beginnt man mit der Zurichtung des Apparates, da alle anderen Theile sich nach Maass herstellen lassen. Der Durchmesser der Glocke kann 220 bis 250^{mm} sein, und ihre Höhe 400 bis 450^{mm}. Diese Glocke muss an ihrem unteren Rande mit Blei beschwert werden, weil sie sonst nicht stabil schwimmt, sondern umzuschlagen droht, was sich durch ein schiefes Anlegen an das Wassergefäss zu erkennen giebt. In dieser Lage können die Grade nicht abgelesen werden. Diese Beschwerung mit Blei ist sehr schwierig anzubringen, und es wäre zu wünschen, dass solche Glocken mit einem schweren Glasrande schon in der Glashütte angefertigt würden. Dicke, kreisförmig gebogene Bleiplatten mit untergelegtem Leder können an die Glocke angebunden oder gekittet werden. Die Glocke muss nun graduirt werden. Man stürzt sie um, und setzt sie auf ein Lager, dass ihr oberer Rand ganz horizontal liegt, was durch eine in zwei zu einander rechtwinkligen Richtungen aufgelegte Libelle gefunden wird. Man misst nun ganze Literflaschen Wasser sorgfältig hinein und bezeichnet den Wasserstand aussen an einem aufgeklebten Papierstreifen durch einen Bleistiftstrich. In dieser Art misst man die Glocke voll. Die Bleistiftstriche werden nachher, wenn die Glocke horizontal liegt, mit einem Diamantgriffel sorgfältig auf das Glas übertragen und mit Zahlen nach Tausenden von CC. bezeichnet. Die Zwischenräume zwischen je 2 Tausenden theilt man mit einem Zirkel in 10 oder 5 gleiche Theile, und hat so 100 oder 200 CC. direct auf der Glocke stehen. Man kann noch leicht 10 CC. abschätzen, was bei den grossen hier vorkommenden Zahlen eine genügende Schärfe giebt.

Diese Glocke wird von Gegengewichten, die über Rollen gehen, in dem Gerüste getragen, wie dies aus der Zeichnung ohne Weiteres klar ist. Das äussere Wassergefäss wird aus starkem Zinkblech gemacht, und hat an der vorderen und hinteren Seite ein eingekittetes schmales, aber so langes Fenster als das Gefäss selbst hoch ist, um den Stand des Wassers in der Glocke beobachten zu können. Da die Glocke an zwei Schnüren hängt, so kann sie sich nicht drehen, und die darauf geschriebenen Striche und Zahlen bleiben immer zwischen den Glasfenstern. Die Zu- und Ableitungsröhren gehen in der Mitte durch den Boden. Die Einathmungsröhre soll mindestens 20^{mm} weit sein. Der unter dem Boden befindliche Theil neigt sich nach aussen, und ist bei *m* mit einem Korke oder einer aufgeschraubten Kappe geschlossen, um übergetretenes und durch Einathmen condensirtes Wasser, so wie auch nach jedem Versuche die Luft selbst wieder herauslassen zu können, ohne das Mundstück abzulösen. Die zweite oder Auslassröhre kann 10^{mm} Durchmesser haben. Sie

wird gebraucht, wenn man die im Gasometer enthaltene Luft durch einen Absorptionsapparat gehen lassen will; sonst ist diese Röhre verschlossen.

Wenn man den Stopfen bei *m* löst, so sinkt die Glocke herunter, falls sie noch ein kleines Uebergewicht über die Gegengewichte hat. Dies soll jedoch nur sehr klein sein, um dem Ausathmenden keinen Widerstand zu leisten. An dem weiten Rohre ist ein langes Stück Kautschukrohr von gleichem Durchmesser befestigt, an dessen Ende sich ein Mundstück mit zwei Ventilen befindet. Die Ventile bestehen aus schief liegenden Kautschukplättchen, und der lichte Durchmesser der Ventile ist mindestens dem der ganzen Röhre gleich. Das eine Ventil lässt Luft ein, das andere aus, so dass wenn eine Person das Mundstück in den Mund nimmt und die Nase mit den Fingern schliesst, sie nothwendig alle ausgeathmete Luft in den Gasometer treiben muss. Um hier jeden Widerstand zu beseitigen, kann man auch im Augenblick des Einathmens in den Respirometer die Gegengewichte etwas vermehren, wodurch die Glocke etwas Steigkraft erhält, und die ausgeathmete Luft vom Munde weggenommen wird. Zunächst wird mit diesem Instrumente die Grösse der Lungenbewegung gemessen, indem man 4 bis 5 volle Inspirationen mit aller Kraft in den Gasometer austreibt. Beim Ablesen des Gasometers muss das sperrende Wasser in und ausserhalb der Glocke gleich hoch stehen. Man kann dies jedesmal leicht durch Ziehen an den Gewichten oder Drücken auf den Knopf der Glocke erreichen. Die innere Luft hat alsdann atmosphärische Spannung. Dividirt man die Summe der ausgeathmeten Cubikcentimeter Luft durch die Zahl der Athemzüge, so erhält man die Grösse der cubischen Lungenbewegung. Es ist auffallend, wie sich schon durch diese Zahlen die verschiedenen Individuen nach Geschlecht, Alter, Musculatur unterscheiden, und zwar ganz entsprechend der Ansicht, die man von der Körperkraft eines Menschen durch äussere Anschauung und Umgang gewonnen hat. Es soll nun auch die Quantität der normal ausgeathmeten Luft ermittelt werden. Hierbei muss der Ausathmende sich einige Uebung verschaffen, damit er den ganz ungezwungenen Rhythmus seiner Athembewegungen beihalte, und man notire die ersten Versuche lieber gar nicht. Wenn er diese Uebung erlangt hat, nimmt er das Mundstück in den Mund, eine andere Person notirt den Stand einer Secundenuhr und giebt dem Athmenden ein Zeichen, dass er beginnen soll. Er hält nun die Nase zu, und athmet ganz ruhig, was am besten erreicht wird, wenn er nicht an den Versuch, sondern an ganz andere Dinge denkt. Sobald der Gasometer beinahe ganz gefüllt ist, unterbricht die leitende Person den Versuch mit einem Zeichen und mit Notirung der Zeit. Die Anzahl der Athemzüge kann die leitende Person ebenfalls zählen, indem der Gasometer bei jedem Athemzuge ruckweise aufsteigt. Man lässt nun den Gasometer wieder heruntersinken, indem man den Stopfen bei *m* löst und die Schalen etwas erleichtert, und der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Man erfährt so

die ganze Quantität der Luft, welche ein Mensch in einer gegebenen Zeit ausathmet.

Um den Kohlensäuregehalt dieser Luft zu bestimmen, schliesst man die Einathmungsröhre durch eine Klemme ab, oder man knickt das elastische Rohr scharf um, wodurch es sich von selbst luftdicht schliesst, und befestigt den Absorptionsapparat (Fig. 117, S. 502) an die dünnere Röhre des Gasometers, beschwert den Kopf der Glocke mit Gewichten und drückt die Luft durch den Absorptionsapparat hindurch. Die Spannung der inneren Luft erkennt man an dem Unterschiede der beiden Wasserniveaus. Es lässt sich auch das kleine Manometer (Fig. 118) auf dieser Ausblasungsröhre anbringen, wodurch man die Spannung der inneren Luft über die äussere in Millimetern von Quecksilber ablesen kann. Die Ablesung der durchgetriebenen Luft geschieht an der Glocke selbst, und die Bestimmung des kohlensauren Baryts durch Silber wie oben bei der atmosphärischen Luft beschrieben worden ist. Damit die Flüssigkeit im Gasometer selbst keine Luft absorbire, ist es zweckmässig, den Gasometer vorher mit ausgeathmeter Luft gefüllt stehen zu lassen. Auch wendet man als sperrende Flüssigkeit eine Salzlösung an, etwa von Kochsalz, Chlorcalcium, Chlorzink, welche Salzlösungen wenig Kohlensäure absorbiren.

Wenn man auf die Messung der ganzen Summe der ausgeathmeten Luft verzichtet, und nur den procentischen Gehalt an Kohlensäure ermitteln will, so kann man mit einem viel kleineren Apparate zum Ziele kommen.

Fig. 120.

Für ausgeathmete Luft.

Man bediene sich zu diesem Zwecke einer Literflasche, welche mit ausgeathmeter Luft gefüllt wird. Diese Flasche ist leer (Fig. 120) und wird durch eine weite Glasröhre mit Luft gefüllt. Man sorge dafür, dass der neben der Einathmungsröhre befindliche freie Raum des Halses der Flasche keinen grösseren Querschnitt als die Röhre selbst habe, indem man diese dick genug wählt. Man nimmt das freie Ende der Röhre in den Mund und athmet stark in die Flasche, während man beim Einathmen die Röhre einen Augenblick aus dem Munde nimmt. Die ausgeathmete Luft verdrängt die in der Flasche enthaltene Luft vom Boden anfangend nach oben, und wenn gleich hier eine Vermischung stattfindet, so muss doch bald, da die neu hinzukommende Luft wieder ausgeathmet

ist, die Flasche mit dieser Luft vollkommen gefüllt sein. Zweckmässig ist es, die Flasche verkehrt, mit der Oeffnung nach unten, zu halten, weil alsdann das condensirte Wasser von selbst abfliesst. Während man die Einathmungsröhre auszieht, bläst man noch stark in die Flasche, so dass beständig ein Strom Luft zum Halse hinaus geht. Im selben Augenblicke, wo man die Einathmungsröhre entfernt, setzt man die mit Kali-Baryt gefüllte Glasröhre (Fig. 121), die mit einem die Flasche genau schliessenden Korkstopfen und am anderen Ende mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist, auf die Flasche und schliesst so die innere Luft vollkommen ab. Oeffnet man nun den Quetschhahn an dieser Röhre, so fliesst etwas Absorptionsflüssigkeit in die Flasche und trübt sich im Augenblick. Durch diese Absorption entsteht in der Flasche eine Luftverdünnung, und bei einer zweiten Oeffnung des Quetschhahns strömt die Absorptionsflüssigkeit im Strahle in die Flasche. Durch Umschwenken und Stehenlassen bewirkt man in kurzer Zeit eine vollständige Absorption der Kohlensäure, und da die Flasche hermetisch verschlossen ist, kann man den Versuch jede beliebige Zeit stehen lassen. Bei genügendem Schütteln ist die Absorption in $^1/_4$ Stunde zuverlässig beendigt, und man kann zur Bestimmung des kohlensauren Baryts übergehen. Man bereitet sich ein kleines Filtrum auf einem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter vor, giesst den Inhalt der Flasche auf dieses Filtrum, spült mit heissem, frisch ausgekochtem Wasser nach und süsst vollständig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit rothes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Man löst nun den kohlensauren Baryt in Salzsäure auf, filtrirt und verfährt wie oben bei der atmosphärischen Luft. Es ist nun wohl der Mühe werth, bei einem neuen und so sehr abgekürzten Verfahren einige wirkliche Versuche zu registriren.

Fig. 121.

Kali-Barytröhre.

Eine vollgeathmete Flasche fasste 970 CC. und zeigte beim Abschliessen 19° Cent. bei 752 Millim. Barometerstand. Corrigiren wir die 970 CC. von 19° C. auf 0° C., so geben sie 906,5 CC. und von 752 Millim. auf 760 Millim. 897 CC.

Der kohlensaure Baryt in Chlorbaryum verwandelt und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschusse zersetzt, gebrauchte 27,4 CC. Zehntel-Silberlösung. Diese entsprechen $27{,}4 \times 0{,}0022 = 0{,}06028$ Grm. Kohlensäure, und diese nehmen ein Volum von 30,651 CC. ein.

Nun ist $897 : 30{,}65 = 100 : 3{,}42$.

Die ausgeathmete Luft enthielt also 3,42 Proc. kohlensaures Gas.

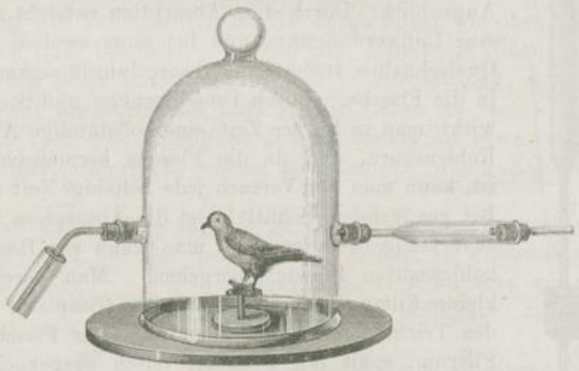
Bei einem zweiten Versuche mit derselben Flasche wurden 27,3 CC. Zehntel-Silberlösung, also fast ganz dieselbe Menge, gebraucht.

Eine Flasche, welche genau bis an den Stopfen 1000 CC. enthielt, gab bei 750^{mm} Bar. und 20° Cent. eine Menge kohlensauren Baryt, wel-

cher durch 30,15 CC. Zehntel-Silberlösung gemessen war. Nach Anbringung aller Correctionen berechnet sich die Kohlensäure zu 3,67 Proc. des Volums der Luft, sehr nahe mit den ersten Versuchen übereinstimmend.

Wenn man die ausgeathmete Kohlensäure kleiner Thiere bestimmen will, so kann man sich dazu leicht einen passenden Apparat verschaffen. Es giebt Luftpumpen-Glocken mit zwei gegenüberstehenden Tubuli, deren man sich zum Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Gasarten und das Vacuum bedient. Eine solche auf einem geschliffenen Glasteller stehende Glocke (Fig. 122) nimmt das Thier sammt seiner Nahrung auf. An den einen Tubulus (rechts) befestigt man eine mit Kalk-Glaubersalz

Fig. 122.



Respiration kleiner Thiere.

gefüllte Glasröhre, um alle Kohlensäure der atmosphärischen Luft aufzunehmen. An die andere Seite befestigt man den unter Fig. 117 beschriebenen Absorptionsapparat, und diesen setzt man mit einem Aspirator in Verbindung. Man kann zu diesem Zwecke den Respirometer aus Fig. 119 anwenden, indem man das engere Kautschukrohr anlegt, das weitere aber verschliesst, und die Schalen mit schwereren Gewichten belastet, wodurch er zum Aspirator wird.

Da die Bestimmung der Kohlensäure nach diesen Methoden so ungemein scharf ist, so liessen sich eine Menge interessanter Fragen noch einmal an dieselben stellen, z. B. die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure von Insecten, Larven, von reifen Früchten, von Pflanzen bei Nacht etc., und es dürfte nicht schwer fallen, mit Beibehaltung des Princips leicht die Apparate zu den einzelnen Zwecken passend zu machen.

Pettenkofer's Verfahren.

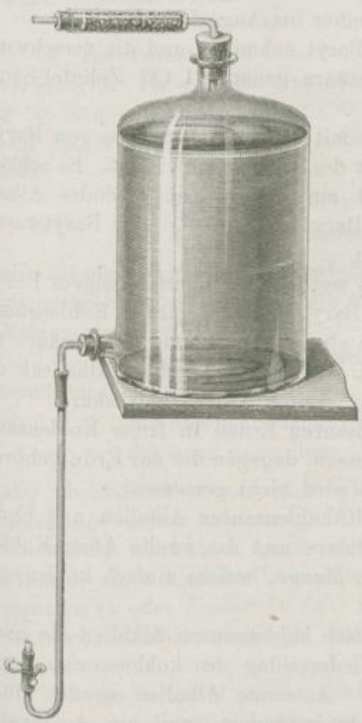
Wenn man die Absorption durch gemessene Mengen eines titrirten Barytwassers ausgeführt hat, so kann man auch den Rest des Baryts nach **Pettenkofer** mit $^1/_{10}$ Kleesäure zurückmessen.

Das Eigenthümliche an Pettenkofer's Methode ist die Art der Rückmessung des nicht gesättigten Baryts. Er bedient sich dazu des Curcumapapieres, welches in folgender Weise dargestellt wird.

Ganze Curcumaknollen werden mit einem reinen aber nicht starken Weingeist warm ausgezogen und die klare Flüssigkeit abgegossen. Sie kann ziemlich concentrirt sein. Man schneidet nun sehr weisses und etwas dickes Filtrirpapier in lange Streifen von 100^{mm} Breite und zieht diese, mit einer Pincette gefasst, durch die auf einen flachen Teller ausgegossene Curcumatinctur, lässt etwas abtropfen, und hängt zum Trocknen auf vorher aufgespannte Bindfäden auf. Es soll dies in einem dunklen Raume geschehen, weil der Farbstoff am Lichte verändert wird. Man kann diese Arbeit am Abend vornehmen. Die getrockneten Papierstreifen zerschneidet man in kleinere Stücke und bewahrt sie in einer flachen Blechdose auf, um sie zugleich gegen Licht und ammoniakalische Dämpfe zu schützen.

Die Rückmessung geschieht nun in folgender Weise.

Fig. 123.



Aufbewahrung von Barytwasser zum Füllen von Pipetten.

Man stellt sich eine $^1/_{10}$ Oxalsäure, aus 6,3 Grm. krystallisirter Säure zum Liter gelöst, dar und bewahrt diese ebenfalls in undurchsichtigen Gefässen. Zuerst hat man den Werth der Barytlösung festzustellen. Man lässt 5 oder 10 CC. Barytwasser aus der Flasche, Fig. 123, in eine Pipette aufsteigen, dann $^1/_{10}$ Oxalsäure aus der Bürette zufliessen und beobachtet, ob ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf dem Curcumapapier noch einen braunen Flecken macht. Wenn die Sättigung schon weit vorgeschritten ist, so entsteht nur mehr ein bräunlich gefärbter Ring um die erste Grenze des Tropfens. Der Farbstoff der Curcuma ist etwas harziger Natur und dadurch nicht sogleich in der Flüssigkeit löslich. Es wird durch den Tropfen eine Filtration in das umstehende Papier bewirkt, und aller noch gelöster Baryt geht durch den Rand des Tropfens hindurch. Dadurch wird die Wirkung auf einen sehr schmalen Ring con-

centrirt und ungemein verstärkt, und hierauf gründet sich die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode. Die Uebereinstimmung der Zahlen ist sehr gross. Sobald der aufgesetzte Tropfen keinen bräunlichen Rand mehr auf dem Curcumapapiere erzeugt, ist die Messung vollendet.

Man gebraucht nur eine Pipette und immer dieselbe und giebt nur mehrere Füllungen derselben Pipette, wenn man grössere Mengen Barytwasser nöthig hat.

Bei der ersten Prüfung des Barytwassers hat man öfter tüpfeln müssen und dadurch etwas von der Substanz verbraucht. Um nun den Titer schärfer zu haben, pipettirt man noch einmal dieselbe Menge Barytwasser ab, lässt gleich nahezu dieselbe Menge Säure, die ermittelt worden ist, einfliessen und kann dann den letzten halben Cubikcentimeter mit der grössten Schärfe anwenden. Den gefundenen Titer bemerkt man auf der Flasche und kann den ganzen Inhalt danach verbrauchen, weil Zutritt von Kohlensäure nicht stattfinden kann.

Wir müssen nun die Beziehungen des Barytwassers zu den möglicherweise vorkommenden Fällen genauer ins Auge fassen.

1) Freie Kohlensäure wird vom Baryt gebunden und die verschwundene Alkalität entspricht der Kohlensäure genau. 1 CC. Zehntel-Säure = 0,0022 Grm. CO_2.

2) Einfach kohlensaure Alkalien mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt verändern die Alkalität des Barytwassers nicht. Es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder und ein Aequivalent ätzendes Alkali, welches ebenso stark wirkt wie der Baryt, wird frei. Das Barytwasser muss im Ueberschusse vorhanden sein.

3) Doppelt kohlensaure Alkalien werden von überschüssigem Barytwasser in der Art zersetzt, dass der Baryt mit dem ganzen Kohlensäuregehalte niederfällt, aber nur für die einfach gebundene Kohlensäure ein Aequivalent Alkali in Freiheit setzt. Die verschwundene Alkalität des Barytwassers entspricht also nur dem zweiten Atom Kohlensäure.

4) In einer Lösung von kohlensauren Erden in freier Kohlensäure wird letztere durch Barytwasser gemessen, dagegen die zur Erde gehörige Kohlensäure fällt mit ihr nieder und wird nicht gemessen.

5) In einer Lösung von doppelt kohlensauren Alkalien und Erden in freier Kohlensäure wird diese letztere und das zweite Atom Kohlensäure gemessen, aber nicht diejenige Menge, welche einfach kohlensaure Verbindungen bildet.

6) Chlorbaryum nimmt bei einfach kohlensauren Alkalien die ganze Alkalität weg, indem sie an den Niederschlag des kohlensauren Baryts übergeht, welcher nicht löslich ist. Aetzende Alkalien werden durch Chlorbaryum in ihrer Alkalität nicht verändert, weil ein Aequivalent Baryt in Freiheit gesetzt wird. Da nun aber auch einfach kohlensaure Alkalien durch Barytwasser nicht gemessen werden, so kann man in allen Fällen, wo kohlensaure Alkalien vorhanden sind, dieselben durch

Chlorbaryum wegnehmen, und muss das auch thun, weil man nur die Kohlensäure bestimmen will; ätzende Alkalien können überhaupt nicht vorhanden sein, wo freie Kohlensäure gemessen werden soll.

Der Beweis für obige Sätze wird durch die Versuche gegeben.

10 CC. Barytwasser, welche = 30,8 CC. $^1/_{10}$-Salpetersäure waren, erhielten einen Zusatz von 10 CC. $^1/_{10}$-kohlensaurem Natron, und zeigten nun 30,85 CC. $^1/_{10}$ NO_5.

0,2 Grm. krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden in kaltem Wasser gelöst und dazu 10 CC. Barytwasser (= 30,8 CC. $^1/_{10}$ NO_5) und Chlorbaryum gesetzt, dann der Ueberschuss des Barytwassers = 7,2 CC. $^1/_{10}$-NO_5 gefunden. Es war also eine Menge an Baryt durch Kohlensäure gesättigt worden, welche durch 30,8 — 7,2 = 23,6 CC. $^1/_{10}$-NO_5 gemessen ist. Diese mit 0,0084 (= $^1/_{10000}$ At. doppelt kohlensaures Natron) multiplicirt geben 0,19824 Grm. dieses Salzes, statt 0,2 Grm

Nun wurden 0,2 Grm. desselben Salzes alkalimetrisch mit $^1/_{10}$-NO_5 gemessen und dazu 23,8 CC. verbraucht. Die nahe Gleichheit der beiden Zahlen 23,6 und 23,8 zeigt, dass wir es hier mit einem Bicarbonat zu thun haben, und dass von dem Barytwasser nur die Hälfte der Kohlensäure gemessen wird.

Bei Anwendung von 0,4 Grm. doppelt kohlensauren Natrons und 20 CC. Barytwasser mit Chlorbaryum wurden 15,2 CC. $^1/_{10}$-NO_5 dagegen verbraucht. Es war also eine Menge Barytwasser gesättigt, welche durch 2 × 30,8 — 15,2 = 46,4 CC. $^1/_{10}$-NO_5 gemessen ist. 0,4 Grm. desselben Salzes direct gemessen erforderten 47,5 CC. $^1/_{10}$-NO_5. Wir haben also

für die halbgebundene CO_2	46,4 CC. $^1/_{10}$-NO_5
für die ganz gebundene „	47,5 „ „

also ebenfalls wieder das Bicarbonat. Die erste Zahl mit 0,0084 multiplicirt giebt 0,38976 Grm., die zweite 0,399 Grm. doppelt kohlensaures Natron statt 0,400 Grm.

In ganz gleicher Weise wurden bei 0,4 Grm. doppelt kohlensaurem Kali

für halbgebundene CO_2 . .	39,8 CC. $^1/_{10}$-NO_5
für ganz gebundene „ . .	39,6 „ „

also ebenfalls übereinstimmend mit der Voraussetzung gefunden. Da überhaupt einfach kohlensaure Alkalien mit Curcumapapier nicht gemessen werden können, so hat man in allen Fällen, wo solche vorhanden sein können, einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum, dann so viel Vollpipetten (1 oder 5 oder 10 CC.) Barytwasser zuzusetzen, bis eine starke alkalische Reaction entsteht, welche dann durch Zehntel-Säure zurückgemessen wird.

Einige Beispiele werden die Leichtigkeit der Kohlensäurebestimmung in Brunnen- und Mineralwässern zeigen.

5 CC. Barytwasser waren = 16,3 CC. $^1/_{10}$-NO_5.

100 CC. Brunnenwasser mit Chlorbaryum und 5 CC. Barytwasser versetzt erforderten in zwei Versuchen

1)	11,4	CC. $^1/_{10}$-NO_5
2)	11,5	„ „
Mittel	11,45	CC. $^1/_{10}$ NO_5

Es waren also gesättigt

16,3 — 11,45 = 4,85 CC. $^1/_{10}$ NO_5, und diese geben
4,85 × 0,0022 = 0,01067 Grm. CO_2 oder 0,1067 Grm. CO_2 im Liter.

50 CC. Roisdorfer Mineralwasser wurden aus einer Pipette in ein Gemenge von Chlorbaryum und 4 Pipetten Barytwasser hineingelassen, etwas erhitzt und dann zurückgemessen. Es wurden 12,1 CC. $^1/_{10}$ NO_5 verbraucht; diese von 4 × 16,3 = 65,2 CC abgezogen lassen 53,1 CC. $^1/_{10}$ NO_5, welche 0,11682 Grm. CO_2 entsprechen, oder 1,1682 Grm. freie und halbgebundene Kohlensäure im Liter dieses Wassers, wie es in Krügen verschickt wird.

Statt der von Pettenkofer empfohlenen Kleesäure ziehe ich in vielen Fällen eine gleich starke Salpetersäure vor, und zwar aus den Gründen, weil kein Niederschlag von der Säure entsteht, der Tropfen also nur die zu messende Kohlensäure als kohlensauren Baryt enthält und dadurch viel durchsichtiger ist, weil die Salpetersäure durch Licht nicht verändert wird, wie die Kleesäure, und endlich weil die austitrirte Flüssigkeit noch gewichtsanalytisch verwendet werden kann, wenn man den Niederschlag auf einem Filtrum sammelt, heiss auswäscht und nach dem Verbrennen des Filtrums zu Asche wägt. Der gewogene kohlensaure Baryt giebt wegen seines hohen Atomgewichtes eine genaue Bestimmung der Kohlensäure, und in jedem Falle eine mögliche Controle der Maassanalyse.

Die Zehntel-Salpetersäure stellt man auf richtig bereitete Zehntel-Kleesäure, indem man dieselbe Menge Barytwasser mit beiden Säuren ausmisst und nun entweder die Salpetersäure gleich stellt, oder durch Anwendung eines Factors in Zehntel-Säure umrechnet.

3) Bestimmung der freien Kohlensäure in einer Flüssigkeit mit Spannung.

Hat man die Aufgabe, die ganze Menge der Kohlensäure in einer mit Druck übersättigten Flüssigkeit zu bestimmen, so darf man den Stopfen nicht lösen, weil sonst ein Theil der Kohlensäure entweichen würde. Dieser Fall kann vorkommen bei künstlichen Mineralwassern, bei Champagner, bei gegohrenem Bier, Sodawasser etc. Man muss in diesem Falle den Kork, womit die Flasche verschlossen ist, in einer Weise durchbohren, dass keine Spur des Gases entweichen kann.

Es giebt im Handel solche Hähne, welche dazu dienen, den Champagner aus liegender Flasche ohne Verlust von Kohlensäure bis zu Ende auslaufen zu lassen. Sie bestehen aus einer unten spitz auslaufenden und geschlossenen Messingröhre, welche oben mit einem gewöhnlichen Hahn versehen ist, und deren unteres hohles Ende aussen mit einem darüber gelötheten Drahte in Gestalt eines Stopfenziehers eine steil steigende Schraube vorstellt. Man bohrt die etwas befettete Röhre mit starkem Druck durch den Kork, bis die am unteren Ende zwischen den Schraubengängen befindlichen kleinen Löcher in den Hohlraum der Flasche durchgedrungen sind. Der Hahn bleibt bis dahin geschlossen und wird erst langsam geöffnet, wenn derselbe mit der Absorptionsvorrichtung in Verbindung gesetzt ist. Durch sehr vorsichtiges Drehen kann man die Gasentwickelung soweit mässigen, dass vollkommene Verschluckung stattfindet. Bei den hier ansehnlich grossen Mengen von Kohlensäure würde sich die Absorption in Chlorcalcium-Ammoniak, Kochen und Bestimmen des kohlensauren Kalkes, nach Gewicht oder alkalimetrisch, empfehlen, weil dabei keine Austrocknung des Gases nothwendig ist. Man kann hierbei die sich freiwillig entwickelnde Kohlensäure getrennt von der durch Kochen entwickelten bestimmen, indem man nach Aufhören der freiwilligen Entwicklung den Hahn schliesst und eine neue Absorptionsflasche vorlegt und dann durch Kochen die Entwicklung vollendet. Man erhält so zwei Portionen von kohlensaurem Kalk, deren blosse Gewichtsbestimmung nach Verbrennen des Filters das Resultat giebt. Es ist für einen überflüssigen Umweg zu halten, aus diesem kohlensauren Kalk die Kohlensäure durch die Verlustmethode zu bestimmen oder denselben in Chlorcalcium zu verwandeln und das Chlor mit Silber zu bestimmen.

Fig. 124.

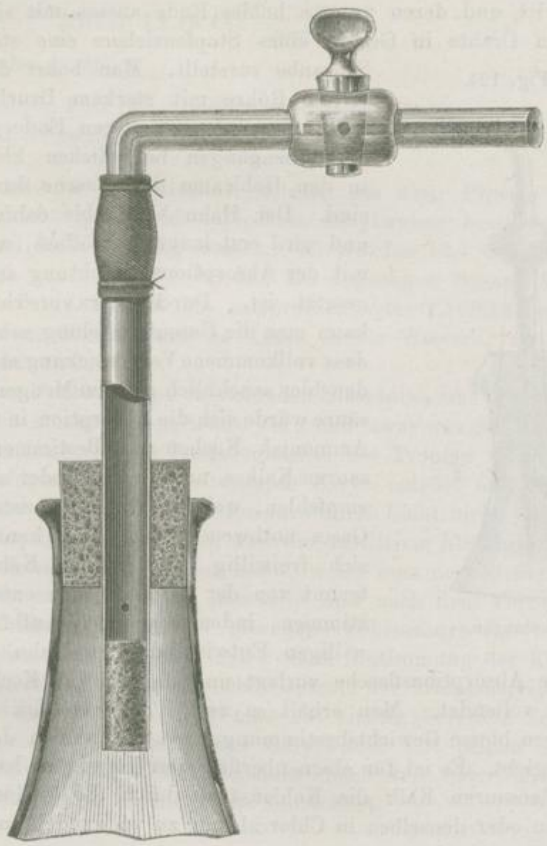
Einbohrhahn.

Eine denselben Dienst leistende Vorrichtung ist von Rochleder*) angegeben worden. Sie besteht in einem aussen und innen recht cylindrischen Korkbohrer, der sehr scharf geschliffen und etwas eingefettet sein muss, um ein cylindrisches Stück Kork herauszubohren, was aber dicht schliessend im Bohrer stecken bleibt. Etwas höher von unten als der Kork lang ist, befindet sich eine Oeffnung in dem Korkbohrer, und sobald diese in den Hohlraum der Flasche eintritt, kann das Gas durch dieselbe entweichen. Es würde hier eine sehr stürmische Gasentwick-

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 20.

lung eintreten, wenn man dieselbe nicht durch einen Glashahn mässigte, der bei Rochleder nicht angebracht ist. Im Falle man keinen Hahn

Fig. 125.



Korkbohrer zur Kohlensäurebestimmung.

mit hohler Schraube besitzt, kann man jeden Korkbohrer zu diesem Zwecke, obwohl weniger sicher, anwenden.

Analyse der Mineralwasser.

Sehr grosse Hülfe bietet die Maassanalyse bei den Gewichtsbestimmungen der Bestandtheile der Mineralwasser. Der Zweck einer Mineralwasser-Analyse besteht wesentlich darin, dass man aus der Zusammensetzung desselben seine muthmaassliche Wirkung auf den Körper erschliessen könne. Es ist unzweifelhaft, dass von den vielen Bestandtheilen der natürlichen Mineralwasser nur eine gewisse Anzahl zur Beurtheilung dient, und dass in den vollständigen Analysen eine grosse Menge Stoffe, die nur in unendlich kleinen Mengen oder gar als Spuren aufgeführt werden, durchaus ohne allen Werth für den Arzt sind. Es kommt noch hinzu, dass mehrere derselben in den Mineralwassern selbst gar nicht und auch in den Sintern und Mutterlaugen nur in kleinen Mengen aufgefunden werden, und dass ihre Mengen aus einem anderen daneben vorkommenden Stoffe erschlossen werden. Wenn man erwägt, dass die nachherige Entdeckung von Arsenik in den Quellen von Rippoldsau, Wiesbaden und anderen weder auf die Beurtheilung des Wassers durch den Arzt, noch selbst auf die Aengstlichkeit des Patienten den allergeringsten Einfluss gehabt hat, so wird man zugeben, dass die Aufführung und Bestimmung von so wirkungslosen Stoffen wie Kieselerde, Thonerde, Fluor, Bor, Phosphorsäure und ähnlichen sowohl für den Arzt als den Patienten ohne alle Bedeutung sind. Die Quellen bringen eben Spuren von allen Stoffen mit sich, die sie bei ihrem Laufe in der Erde zu berühren Gelegenheit hatten. Man kann deshalb die Mineralwasser-Analyse unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten auffassen, erstlich aus dem praktischen, wenn die wichtigen und wesentlichen Bestandtheile derselben dem Gewichte nach bestimmt werden, und zweitens aus dem chemischen, wenn, wie dies bisher zu geschehen pflegte, alle Bestandtheile bestimmt und die unbestimmbaren nur als Spuren aufgeführt werden. Ein wissenschaftliches Interesse ist selbst hieran nicht geknüpft, denn es ist eben gar nichts daran gelegen, ob zu den vielen als Seltenheiten vorkommenden Stoffen noch ein neuer, bisher noch nicht aufgefundener kam, selbst wenn es Platin oder Palladium wäre. Man pflegt deshalb auch jetzt schon bei der vollständigen Analyse die Aufsuchung der unbestimmbaren Stoffe einer ganz besondern von der Analyse getrennten Arbeit zu überweisen. Diese Aufsuchung der Minima ist zwar eine sehr mühsame, den ganzen Scharfsinn des Chemikers in Anspruch nehmende, aber nichtsdestoweniger fast immer eine ganz nutzlose Arbeit, wenn in der Analyse neben den Gewichtsbestimmungen ein ganzer Schweif von „Spuren“ zum Prunke aufgeführt werden kann. §. 193.

Die natürlichen Mineralwasser zerfallen ihrer Zusammensetzung nach in zwei grosse Classen, nämlich 1) die alkalischen und 2) die salinischen. Der bezeichnende Bestandtheil der ersten Classe ist kohlensaures Natron,

der der zweiten Classe Kochsalz ohne kohlensaures Natron. Die alkalischen Mineralwasser enthalten neben dem kohlensauren Natron noch schwefelsaures Natron und Kochsalz und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul.

Die salinischen Mineralwasser enthalten neben Kochsalz noch Chlorcalcium, Chlormagnesium und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul, wie die ersten. Die Bitterwasser enthalten als wesentlichen Bestandtheil schwefelsaure Bittererde.

Kieselerde, Thonerde, Kali, Fluorcalcium, schwefelsaurer Baryt und Strontian und andere sind im Wasser gelöst, kommen in beiden Classen vor und bedingen weder einen Unterschied noch eine Qualität des Mineralwassers.

Die Analyse beider Arten von Mineralwasser ist verschieden, wenn man sie ohne Weiteres als solche angreift. Die alkalischen sind leichter zu analysiren, weil durch blosses Vertreiben der Kohlensäure die Alkalisalze und Erdsalze von einander getrennt werden. Es scheiden sich nämlich die in Wasser löslichen drei Natronsalze von den unlöslichen kohlensauren Erdsalzen.

Bei den salinischen findet dies durch Kochen nicht statt. Ich habe jedoch schon vor vielen Jahren (s. Rose's analytische Chemie. 3. Aufl. 1834. 2. Thl. S. 563) die Methode eingeführt, die salinischen Mineralwasser durch einen gewogenen Zusatz von reinem kohlensauren Natron in alkalische zu verwandeln. Alsdann ist der Gang der Analyse für beide vollkommen gleich.

Bevor wir in das Einzelne eingehen, will ich noch anführen, dass sämmtliche Bestandtheile des Mineralwassers am besten auf Volum von Wasser und nicht auf Gewicht reducirt werden. Es erleichtert dies die Arbeit wesentlich. Ganze- und Halbe-Liter-Flaschen und Pipetten wird jeder Chemiker jetzt sicher besitzen. Mit welcher Leichtigkeit man ein ganzes oder halbes Liter Mineralwasser abmessen kann gegen eine Wägung, wird jeder mit diesen Arbeiten Vertraute gern zugeben. Da man ausserdem das specifische Gewicht des Wassers einmal bestimmt, so ist dadurch auch das absolute Gewicht gegeben. Die meisten Mineralwasser unterscheiden sich jedoch in ihrem specifischen Gewichte nur sehr unbedeutend von destillirtem Wasser, so dass ein Cubikcentimeter und ein Gramm fast gleichbedeutend sind. Wären sie es jedoch auch nicht, sondern das Volum vom Gewicht so verschieden, wie ein Liter Meerwasser von einem Kilogramm Meerwasser, so bleibt die Volumbestimmung eine vollkommene und absolute Bestimmung einer messbaren Grösse. Zudem werden ja auch die Mineralwasser nur dem Volum nach genossen und niemals gewogen, wodurch auch dieser Grund nicht Platz greifen kann. Bei sehr concentrirten Flüssigkeiten, wie Mutterlaugen, mag die Gewichtsbestimmung beibehalten werden.

Man pflegt die Bestandtheile der Mineralwasser ziemlich allgemein auf 10000 Thle. Mineralwasser zu reduciren. Als solche Theile nehmen

wir Cubikcentimeter und nicht Grammen, aus den eben entwickelten Gründen. Die Zahl 10000 hat sich als sehr bequem herausgestellt, weil dabei die Hauptbestandtheile, wie Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Natron, kohlensaurer Kalk, als ganze Zahlen auftreten, welche sich dem Gedächtniss leichter als Decimalen einprägen. Sonst hat man auch vielfach die Analysen in Granen im Pfunde ausgedrückt, und es sind sogar in Liebig's Handwörterbuch der Chemie alle Analysen in dieser Art aufgeführt. Wie unzweckmässig dieses Verfahren ist, geht schon daraus hervor, dass bei der Einführung des Zollpfundes zu 500 Grammen, wobei das Verhältniss des Granes zum Pfunde ein ganz anderes geworden ist, alle diese Analysen umgerechnet werden müssen, wenn sie nicht geradezu als falsch erscheinen sollen. Die auf 10000 Thle. berechneten Analysen behalten immer ihr richtiges Verständniss und beziehen die Gramme auf 20 Zollpfund. Um die auf das Pfund in Granen berechneten Analysen auf 10000 Theile zu reduciren, damit sie mit anderen Analysen vergleichbar werden, kann man sich der folgenden kleinen Tafel bedienen. Das alte Pfund zu 16 Unzen enthält $16 \times 480 = 7680$ Grane; 1 Gran ist also $^1/_{7680}$ Pfund. Nach dem Satze $^1/_{7680} = \frac{x}{10000}$ ist $x = \frac{10000}{7680} = 1{,}302$.

Wir haben also:

Grane im Pfund.	Gramme in 10000 CC.
1	1,302
2	2,604
3	3,906
4	5,208
5	6,510
6	7,812
7	9,114
8	10,416
9	11,718

und umgekehrt für Liebhaber des alten Systems sind:

Gramme in 10000 CC.	Grane im Pfund.
1	0,768
2	1,536
3	2,304
4	3,072
5	3,840
6	4,608
7	5,376
8	6,144
9	6,912

1) Bestimmung der gesammten, der gebundenen und freien Kohlensäure.

Diese Bestimmung geschieht nach den im vorigen Capitel gegebenen Darstellungen. Die ganze Menge der Kohlensäure wird am besten nach Gewicht bestimmt, indem man 150 bis 200 CC. Mineralwasser in eine mit kohlensäurefreiem Ammoniak und Chlorcalcium bereits versehene Flasche einfliessen lässt, zum Kochen erhitzt, vom Niederschlag abfiltrirt, und den ausgewaschenen Niederschlag sammt Filtrum in einen Kohlensäurebestimmungsapparat (z. B. Fig. 109 S. 493) bringt, und mit Salzsäure die Kohlensäure austreibt und ihr Gewicht bestimmt. Das Verfahren ist einfacher, als wenn man den kohlensauren Kalk mit titrirter Salpetersäure und Kali ausmisst. Eine Wägung giebt das Gewicht der gesammten Kohlensäure. Die Summe der freien und halb gebundenen Kohlensäure wird am besten nach Pettenkofer's Verfahren (S. 514) bestimmt. Die Differenz beider Zahlen giebt die ganz gebundene Kohlensäure, und da diese gleich der halb gebundenen ist, so findet man die freie, wenn man die ganz gebundene zweimal von der Gesammtsumme abzieht. Die Summe der gebundenen Kohlensäure kann man auch direct mit einer neuen Portion des Mineralwassers, etwa 250 CC., durch Titriren bestimmen. Man setzt Lackmustinctur zu und übersättigt etwas mit Zehntel-Salpetersäure aus der Bürette, kocht dann alle Kohlensäure weg und bestimmt die nicht gesättigte Säure mit Zehntel-Kalilösung. 1 CC. Zehntel-Salpetersäure = 0,0022 Grm. CO_2.

Es wäre nun noch über das Fassen des Mineralwassers an der Quelle zu sagen.

Ich bediene mich zu dieser Operation des nebenstehenden Apparates, Fig. 126. Eine kugelförmige Pipette, welche bis an eine Marke 300 bis 500 CC. fasst und mit destillirtem Wasser ausgewogen ist, wird mit dem Daumen oben geschlossen und unter die Oberfläche des Mineralwassers geführt. Dann zieht man den Daumen weg und lässt das Wasser von unten eindringen, während oben die Luftblasen entweichen. Man lässt die Pipette ganz voll werden, zieht sie heraus und lässt bis an den Strich ablaufen. Nun hält man die Spitze der Pipette in die mit Ammoniak und Chlorcalcium versehene Flasche unter die Oberfläche dieser Flüssigkeit, und lässt durch Oeffnen des oberen Endes das Mineralwasser auslaufen. Es entsteht sogleich ein bedeutender Niederschlag von kohlensaurem Kalk, welcher sich bis zur Untersuchung zu Hause vollkommen abgesetzt hat. Man erwärmt die Flasche noch einmal in heissem Wasser, lässt abkühlen und bringt den Niederschlag auf ein Filtrum. Die fernere Behandlung ist schon oben beschrieben.

Fig. 126.

$\frac{1}{5}$

Fassen der Mineralwässer.

In Ermangelung einer passenden Pipette kann man das Wasser in jede beliebige, nicht abgemessene Flasche mit Hülfe einer Vorrichtung einlaufen lassen, welche ich im Jahre 1834 *) angegeben habe (Fig. 127 a. f. S.). Eine Kochflasche wird mit einer kurzen, weiten Einlaufröhre, die bis nahe auf den Boden der Flasche geht, und einer engen Luftröhre, die bis über das Wasser geht, beide in einem Korke passend befestigt, versehen. Verschliesst man nun mit dem Daumen der rechten Hand die Einlaufröhre und taucht unter, so kann man durch Lüften des Daumens beliebig viel Wasser in die Flasche einlaufen

*) Annal. d. Pharm. Bd. 11, S. 231.

lassen. Dies sieht man ganz deutlich, weil die Luft ohne Blasenwerfen entweicht. Sobald die Flasche bis nahe an den Hals gefüllt ist, schliesst man die Röhre wieder und zieht heraus. Die Versetzung mit Ammoniak und Abmessung des Volums wird bei der folgenden Operation genauer beschrieben werden.

Fig. 127.

Fassen der Mineralwässer.

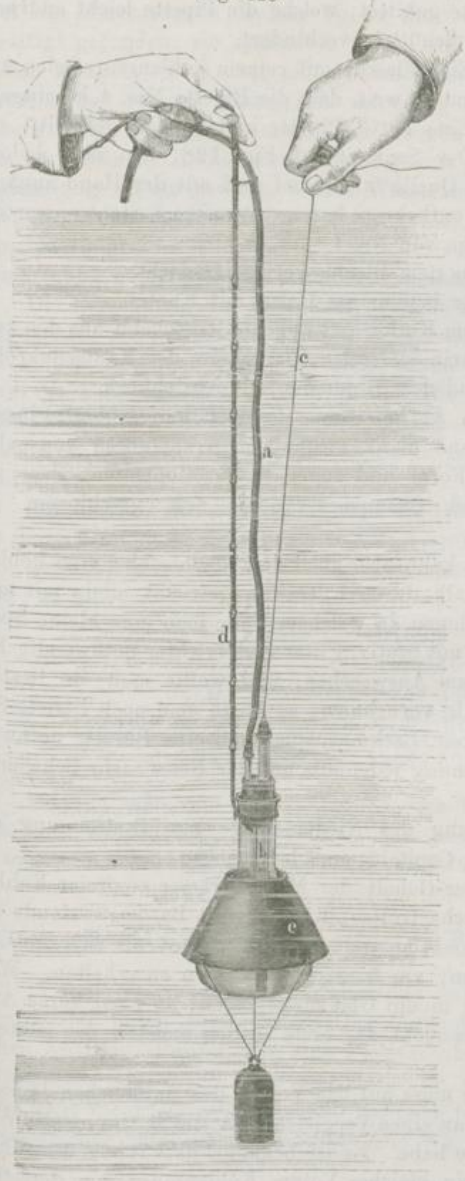
Kann man wegen zu grosser Tiefe nicht an die Oberfläche des Wassers gelangen oder will man das Wasser aus noch grösseren Tiefen schöpfen, zu welchen man nicht mit dem Arme gelangen kann, so bediene ich mich der Vorrichtung Fig. 128.

Eine Kochflasche von 400 bis 500 CC. Inhalt, deren man mehrere von gleicher Halsweite zu diesem Zwecke sich aussucht, wird mit einem Korke versehen, welcher auf alle diese Flaschen passt. Dieser Kork ist zweifach durchbohrt. Die engere Bohrung enthält ein kürzeres, oben herausragendes Röhrchen von Glas, an welches eine lange und enge Röhre *a* aus vulcanisirtem Kautschuk angebunden wird. Dieselbe muss starke Wände haben, damit sie nicht durch den Wasserdruck zusammengedrückt werde. Sie ist bestimmt, die in der Flasche enthaltene Luft über Wasser entweichen zu lassen. Ein zweites möglichst weites Rohr *b* geht beinahe auf den Boden der Flasche. Es ist aussen etwas gerundet und ausgeweitet, damit ein dünner Kork dasselbe schliessen kann. An diesen Kork ist der dünne Bindfaden *c* angebunden. Die Flasche wird an einer Schnur *d* ins Wasser gesenkt. Damit sie aber untergehe und sich gerade halte, ist ein abgestutzter Kegel *e* von Weissblech darüber geschoben, an welchem unten mit drei Schnüren ein Gewicht befestigt ist. Die Schnur *d* mit Schlinge geht um den Hals der Flasche, an welchem diese versenkt wird. Macht man vom Halse der Flasche an in die Schnur *d* Knoten von $^1/_2$ Fuss Entfernung, so kann man die Tiefe des Einflusses unter dem Wasserspiegel in Maass angeben.

Das Füllen dieser Flasche geschieht in der folgenden Art: Man schiebt den Blechkegel mit dem Gewicht über die Flasche, befestigt den Bindfaden *d* mit der Schlinge an deren Hals und setzt dann den Kork mit seinem Zubehör fest auf die Flasche. Nun lässt man den Bindfaden *d* und die Kautschukröhre *a* durch die linke Hand gleiten und hält in der rechten lose den an den Kork der Röhre *b* gebundenen dünnen Faden *c*. Wenn das Gewicht den Boden des Brunnens berührt oder über-

haupt die Vorrichtung tief genug gekommen ist, zieht man mit einem leichten Ruck den Stopfen von der Röhre *b* ab. Es dringt alsdann das Wasser ein und füllt die Flasche vollständig.

Fig. 128.



Fassen vom Boden der Quelle.

Man zieht den Kork ab, giesst einige Güsse Wasser ab und pipettirt genau 10 oder 20 CC. Ammoniak dazu, verstopft die Flasche und markirt aussen mit einem Bleistiftstrich auf einem Papierstreifen die Höhe des Flüssigkeitsmeniscus, wenn die Flasche horizontal steht.

Diese Füllungen gehen sehr leicht, und der ganze Apparat dazu ist zusammenlegbar und transportabel.

Man füllt in der gleichen Art die übrigen Flaschen, welche man bei sich hat.

Da man sich dieser Apparate meistens nur auf Reisen bedient, so ist es wichtig, alle Utensilien dazu in einem Kasten vereinigt zu haben. Dieselben sind:

1. Vier bis fünf Kochflaschen von etwa 20 bis 22^{mm} weitem Halse und 400 bis 500 CC. Inhalt.

2. Eine Pipette von 300 bis 400 CC. Inhalt in einem blechernen Futteral, Fig. 129. Ohne dies Futteral würde man sich möglicherweise in der Lage sehen, an Ort und Stelle, nach gemachter Reise, nicht operiren

zu können. Die schiefen Seiten des Futterals sind mit mehrfachen durchbrochenen und ausgeschnittenen Papierringen belegt, damit die Pipette weich ruhe. In den Boden des Deckels ist eine Kautschukplatte gekittet, welche die Pipette leicht andrückt und jedes Schütteln verhindert.

Fig. 129.

Grosse Pipette in Reisefutteral.

3. Eine Flasche mit reinem kohlensäurefreien Ammoniak und so weit, dass die Pipette Nro. 4 hineingeht.

4. Eine 10 CC.Pipette in 10tel CC. getheilt.

5. Der Senkapparat Fig. 128, den man jedoch, wenn die Quelle nicht tief und mit der Hand zugänglich ist, entbehren kann. Derselbe besteht ausser der Kochflasche von Nr. 1:

a. aus dem Blechkegel mit Gewicht,
b. der Schnur am Halse, mit Knoten,
c. dem Korke und Zubehör, bestehend aus den zwei darin sitzenden Glasröhren, der Kautschukröhre und dem Bindfaden mit Abziehkork.

Zum Aufbewahren der gefällten trüben Flüssigkeiten kann man gewöhnliche Arzneigläser von cylindrischer Form und sogenanntem doppelten Glase mit Kork und Champagnerknoten fest geschlossen gebrauchen.

Man kann aber auch den Niederschlag vom kohlensauren Kalk durch Filtration getrennt allein mit nach Hause nehmen, in welchem Falle man eine kleine Spirituslampe mit Stativ, Filter und Trichter nothwendig hat, sowie destillirtes Wasser zum Auswaschen; und wollte man die Bestimmung sogleich an der Quelle vornehmen, so hätte man noch titrirte Salpetersäure und Kaliflüssigkeit, Lackmuspapier und eine Bürette nothwendig, da die Gewichtsbestimmung jedenfalls auf der Reise mehr Schwierigkeiten bereitet.

Die fernere Behandlung der Niederschläge zur Bestimmung der Kohlensäure ist im vorigen Capitel genau beschrieben.

Im Allgemeinen ist der Gehalt der Mineralwässer an freier Kohlensäure eine sehr veränderliche Grösse, welche vom Barometerstande abhängt und eigentlich gar nicht so viele Mühe werth ist als sich die Chemiker damit gegeben haben, um haarscharfe Zahlen zu erhalten. Wird das Wasser versendet oder in ein Glas eingegossen, so passt keine Analyse mehr, und dennoch geschieht das erste in den meisten, das letzte in allen Fällen.

Die freie Kohlensäure muss auf das Volum des natürlichen Wassers berechnet werden, damit man einen Vergleich über die Sättigung des Wassers mit kohlensaurem Gase habe. Es ist bekannt, dass reines destillirtes Wasser etwas mehr als sein gleiches Volum Kohlensäure von derselben Temperatur und normalem Barometerstand aufnimmt. Henry giebt 1,08

und Saussure 1,06 Volum an. Bunsen*) giebt für 8° C. 1,2809; für 9° C. 1,2311; für 10° C. 1,1847; für 11° C. 1,1416; für 12° C. 1,1018; für 13° C. 1,0653; für 14° C. 1,0321 Volumprocente an. Ich habe bis jetzt alle Mineralwasser, welche bis an die Oberfläche Gasblasen treiben, gesättigt gefunden, sie enthielten zum Theil noch etwas mehr, als obige Zahlen besagen. Dies darf jedoch nicht wundern, weil die Absorptionsversuche mit reinem Wasser sehr schwierig sind und dabei leicht Unsicherheiten vorkommen können. Der Versuch der Bestimmung der wirklich vorhandenen Kohlensäure ist in jedem Falle viel sicherer, als die Feststellung, ob ein gewisses Volum Wasser unter gegebenen Umständen absolut mit kohlensaurem Gase gesättigt sei. Bei den kalten, sprudelnden Säuerlingen ist jedenfalls die Angabe, dass sie nach ihrer äusseren Erscheinung gesättigt seien, schon sehr bezeichnend.

Die Berechnung der Kohlensäurevolume aus den Grammen geschieht umgekehrt, wie in den Rose'schen Tafeln das Gewicht aus dem reducirten Volum berechnet wird. Es steht durch genaue Versuche fest, dass 1000 CC. kohlensaures Gas bei 0° R. und 760^{mm} Barometerstand 1,96663 Grm. wiegen. Danach nimmt bei denselben Normalverhältnissen das Gramm an kohlensaurem Gas die S. 490 in der Tabelle angegebenen Volumina ein.

Mit dieser Tabelle berechnet man die Gramme des kohlensauren Gases durch eine einfache Addition in Cubikcentimeter.

Gesetzt, es wären 21,76 Grm. Kohlensäure in Volume zu verwandeln, so ist

20	Grm.	=	10169,6	CC.
1	„	=	508,48	„
0,7	„	=	355,936	„
0,06	„	=	30,5088	„
also 21,76	Grm.	=	11064,5248	CC.

Dividirt man nun diese CC. durch das Volum des Wassers, in CC. oder Grm. ausgedrückt, so erhält man die Angabe, dass ein Volum Wasser so viel Volum kohlensaures Gas bei 0° und 760^{mm} Bar. enthalte.

Bestimmungen der festen Bestandtheile.

1) Jede Analyse eines Mineralwassers enthält eine Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile zur Controle der nachherigen eigentlichen Analyse. Besitzt man eine Platinschale von ungefähr 100 Millim. Durchmesser, so dient diese am besten zu einer solchen Bestimmung. Man wägt die Platinschale genau, nachdem man sie eben aus der Chlorcalciumglocke herausgenommen hat. Die Wage muss vorher gleichschwe-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 20.

bend gemacht sein. Das Gewicht der Schale notirt man im Kasten der Wage selbt. Man giebt nun mit einer 100 CC Pipette dieses Maass von Wasser hinein. Fasst die Schale diese Menge nicht, so nimmt man nur 50 CC. zuerst, und fügt nachher, wenn diese Menge beinahe verdunstet ist, noch einmal 50 CC. hinzu. Das Verdampfen des Wassers muss ohne Kochen und Spritzen geschehen. Am sichersten nimmt man gleich im Anfang ein Wasserbad, indem man die Platinschale auf den Rand eines passenden Gefässes setzt. Auch kann man eine entfernte kleine Weingeist- oder Gasflamme, ein Nürnberger Nachtlicht oder einen warmen Trockenraum dazu benutzen. Wenn die Masse trocken geworden ist, lässt man sie noch eine Zeit lang an demselben Orte stehen und erhitzt sie dann über einer Weingeistflamme etwas stärker, jedoch nicht zum Glühen. Wenn die Salzmasse noch feucht ist, entsteht leicht Verlust durch Spritzen.

Die heisse Schale setzt man unter die Chlorcalciumglocke, lässt sie abkühlen und wägt sie dann mit dem Inhalt genau aus. Durch Abzug der Schale erhält man den Inhalt in Grammen. Man macht gern diese Operation noch einmal, um aus der Uebereinstimmung der Zahlen einen Anhaltepunkt fär die Zuverlässigkeit derselben zu erhalten.

Nach diesem Verfahren kann man aus 100 CC. Wasser die Summe der festen Bestandtheile mit grösserer Schärfe bestimmen, als man sonst bei viel grösseren Mengen Wasser im Stande war; denn erstlich kann man die schärfste analytische Wage anwenden und hat gar keine Verluste zu befürchten. Es ist ganz unmöglich, die in einer grösseren Porzellanschale eingeengten Stoffe in eine kleinere Schale ohne Verluste zu übertragen, da die kohlensauren Erden fest anhaften und durch ihre weisse Farbe nicht wahrgenommen werden, und ebenso unmöglich ist es, in einer Porzellanschale, deren Gewicht das des Inhaltes viele hundert Mal übersteigt, die Gewichtsbestimmung selbst vorzunehmen.

Beim Eindampfen der kohlensaures Natron und Bittererde haltigen Mineralwasser bildet sich ein Doppelsalz von beiden Bestandtheilen, welches durch Wasser nicht zerstört wird, sondern es löst sich Bittererde auf und kohlensaures Natron bleibt im Rückstande zurück. Das Filtrat reagirt unendlich lange alkalisch. Dieses Doppelsalz wird durch Glühen zerstört, so dass nur kohlensaures Natron sich auszieht und reine Bittererde übrig bleibt. Da man nun nicht leicht eine Platinschale besitzt, welche gross genug ist, ein oder zwei Liter Mineralwasser darin abzudampfen, und dann am Ende noch eine solche Schale schwer zum Glühen zu bringen ist, so muss das Glühen in einer kleineren Platinschale geschehen. Um dies möglich zu machen, muss man während des Abdampfens die Bildung eines Niederschlages verhindern, welcher von der Porzellanschale nicht leicht zu entfernen ist.

Man dampft also das Mineralwasser in einer Porzellanschale ein, nachdem man es vorher mit Ameisensäure versetzt hat, wodurch sich nun kein Niederschlag bildet. Wenn es ein kleines Volum angenommen hat,

bringt man es in eine kleine Platinschale und dampft zur Trockne ein und zerstört zuletzt die Ameisensäure durch Glühen in der bedeckten Schale. Dadurch wird reine Bittererde ausgeschieden, und das kohlensaure Natron wird allein ausgewaschen.

Die Ameisensäure hat vor der sonst wohl angewendeten Essigsäure den Vorzug, dass ihre Salze beim Verbrennen keine Kohle geben, und man auf diese Weise den Inhalt einer grossen Porzellanschale ohne Verlust in eine kleine Platinschale bringen kann. Man dampft zuerst in der grossen Porzellanschale zur Trockne ein, löst in destillirtem Wasser und erhält so die Kieselerde ganz, die sich sonst durch eine Anzahl Niederschläge durchzieht. Sollte sie ausserdem noch Eisenoxyd enthalten, so lässt sich dies mit Salzsäure ausziehen, in einer Platinschale mit Zink reduciren und mit $^1/_{100}$ Chamäleonlösung bestimmen.

Die Lösung der ameisensauren Erdsalze und der Natronsalze filtrirt man in die Platinschale, dampft zur Trockne im Wasserbade ein, erhitzt allmälig stärker und zuletzt zu gelindem Glühen. Die Salzmasse ist gewöhnlich etwas grau, enthält aber keine nennenswerthe Menge Kohle. Man bestimmt nun die Summe der Bestandtheile in der Platinschale nach Gewicht, ausschliesslich der schon gewonnenen Kieselerde.

Durch Kochen mit destillirtem Wasser lösen sich die Natronsalze auf und ein Rest Bittererde scheidet sich ab, der in einem kalten Filtrat durch Kochen gefällt wird, dann aber eine neue Filtration verlangt. Indem man heiss filtrirt, erhält man die drei Natronsalze im Filtrat und die Erdsalze und Eisenoxyd auf dem Filtrum.

Bestimmung der in Wasser löslichen Salze.

Dieselben sind kohlensaures und schwefelsaures Natron und Chlornatrium.

Man hat eine ansehnliche Zahl Verfahrungsarten, diese drei Salze zu bestimmen.

Man dampft sie noch einmal ein, um ihre Summe zu erhalten. Dies geschieht in derselben Platinschale und lässt eine grosse Schärfe zu. Man erhitzt bedeckt, aber nicht bis zur Glühhitze, lässt unter der Chlorcalciumglocke erkalten und wägt aus. Es ist nothwendig, die Summe der Bestandtheile zu wissen, wenn man einen Bestandtheil, beispielsweise das kohlensaure Natron, aus der Differenz bestimmen will. Für den Fall, dass man dies nicht beabsichtigt, ist es immer sehr gut, diese Summe der Controle wegen zu kennen. Von den besseren Bestimmungsmethoden mögen hier einige folgen.

1) Man titrirt das kohlensaure Natron mit Zehntel-Salpetersäure unter Anwendung von Lackmus oder Cochenilletinctur; dann setzt man einfach chromsaures Kali zu und titrirt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung, man fügt einige Tropfen Salzsäure zu, filtrirt und bestimmt im

Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach Gewicht; oder die Schwefelsäure in einer neuen Portion Wasser mit Salzsäure und Chlorbaryum.

2) Man bestimmt das Chlor direct mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung; dann versetzt man eine gleiche Menge Wasser mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein, löst in Wasser auf und bestimmt das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung. Die CC. der ersten Chlorbestimmung von dieser letzten Zahl abgezogen, lassen die CC. der Silberlösung, welche dem kohlensauren Natron entsprechen. Giebt sehr genaue Resultate.

3) Man verdünnt die löslichen Salze zu 300 CC. und bestimmt in 100 CC. das kohlensaure Natron durch Titriren mit Zehntel-Salpetersäure, in anderen 100 CC. das Chlor mit Zehntel-Silberlösung, in den letzten 100 CC. die Schwefelsäure mit Salzsäure und Chlorbaryum nach Gewicht.

4) Alle drei aus der ganzen Menge gewichtsanalytisch.

Man bringt die Lösung der Salze zum Kochen und fällt mit neutralem essigsaurem Kalk; es fällt kohlensaurer Kalk, dem kohlensauren Natron entsprechend, nieder. Durch Kochen wird er dicht (Arragonit) und lässt sich leicht auswaschen.

Im Filtrat fällt man mit essigsaurem Baryt die Schwefelsäure; im Filtrat von diesem mit Silberlösung das Chlor als Chlorsilber, welches gewogen wird. Wenn viel Schwefelsäure vorhanden ist, so muss die erste Flüssigkeit ansehnlich verdünnt werden und das Auswaschen mit essigsaurem Baryt geprüft werden, bis dieser keine Trübung mehr giebt.

Der kohlensaure Kalk wird, nachdem man zuerst das Filtrum verbrannt hat, nur stark erhitzt aber nicht geglüht. Wenn sich kohlensaurer Kalk so fest ans Glas gesetzt hat, dass man ihn mit einer Feder nicht lösen kann, so löst man ihn in einigen Tropfen Ameisensäure, bringt diese Lösung in den Platintiegel, verdampft und glüht und verbrennt dann zugleich das Hauptfiltrum. Kohlensaurer Kalk $\times$ 1,06 $\left(\text{nämlich } \frac{53}{50}\right)$ ist gleich kohlensaurem Natron. Das Resultat ist sehr nahe richtig, wegen der geringen Löslichkeit des kohlensauren Kalkes gewöhnlich etwas zu schwach. 1,781 Grm. kohlensaures Natron gaben 1,678 Grm. kohlensauren Kalk, welcher sich auf 1,779 Grm. kohlensaures Natron berechnet.

Oder 5) die kochende Lösung der drei Salze fällt man mit essigsaurem Baryt in kleinem Ueberschuss, filtrirt, wäscht aus. Den Niederschlag spritzt man in ein Becherglas, setzt Salzsäure zu, bis zum Auflösen des kohlensauren Baryts und filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt schwefelsaurer Baryt gleich dem schwefelsauren Natron. Das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt, giebt schwefelsauren Baryt gleich dem kohlensauren Natron. Im ersten Filtrat vom kohlensauren und schwefelsauren Baryt fällt man das Chlor titrimetrisch oder nach Gewicht.

Oder 6) wenn die Summe der löslichen Salze bekannt ist, übersättigt man mit Essigsäure, fällt die Schwefelsäure heiss mit chlorfreiem essigsaurem Baryt, im Filtrat das Chlor mit Silberlösung, und berechnet das kohlensaure Natron aus der Differenz.

Ein kleiner Gehalt an Kali findet sich in den meisten Mineralwassern. Man verwendet zu seiner Bestimmung eine besondere und gewöhnlich grössere Menge des Wassers von mehreren Litern.

Man dampft mit etwas Barytwasser zur Trockne ein. Der Ueberschuss des Baryts zieht Kohlensäure an und wird unlöslich. Man löst heiss auf, filtrirt, setzt Chlorplatin zu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Die Salzmasse zieht man erst mit etwas schwächerem Weingeist, zuletzt mit stärkerem aus und bestimmt das Chlorplatinkalium nach Gewicht, nachdem das Filtrum vorher gewogen war.

Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

Wenn man nach der oben beschriebenen Methode die Kieselerde mit Ameisensäure abgeschieden hat, so enthalten die von der Auflösung der Natronsalze übrig bleibenden unlöslichen Bestandtheile wesentlich den kohlensauren Kalk, die Bittererde und das Eisenoxyd.

Gewöhnlich löst man alles in Salzsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak, dann im Filtrat den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, dann in diesem Filtrat die Bittererde mit phosphorsaurem Natron.

Das Eisenoxyd erhält man nach Gewicht durch Einäscherung des Filtrums. Da es meistens nur sehr wenig beträgt und die Filterasche selbst oft mehr beträgt, so kann diese Bestimmung keine sehr scharfe sein. Ausserdem werden Spuren von Phosphorsäure, wenn solche vorhanden sind, ebenfalls darin stecken. In diesem Falle sieht man am besten von der Gewichtsbestimmung durch die Wage ab und bedient sich dazu der Titrirmethode. Das auf dem Filtrum ausgewaschene Eisenoxyd von der Fällung durch Ammoniak löst man in einigen Tropfen Salzsäure und süsst in eine Platinschale aus, setzt ein Stückchen eisenfreies Zink dazu und lässt die Reduction bedeckt vor sich gehen. Zuletzt bestimmt man das Eisen mit $^1/_{100}$ übermangansaurem Kali. Bei Stahlwässern, wo es vorzüglich auf genaue Bestimmung des Eisens ankommt, verfährt man ebenso. Niemals soll man das Eisen aus dem frischen Wasser zu bestimmen versuchen, ohne es vorher eingedampft zu haben, weil die natürlichen Verdünnungen zu gross sind.

Schwefelwasser.

Wir hätten hier nur den Schwefelwasserstoff zu beachten, da alle übrigen Bestandtheile in gleicher Weise wie oben bestimmt werden. Das

gewöhnliche Verfahren, den Schwefelwasserstoff zu bestimmen, besteht in Anwendung der titrirten Jodlösung mit frisch bereiteter Stärkelösung. Die Jodlösung nimmt man sehr dünn, zehntel oder hundertel. Man füllt etwa 500 CC. Wasser in eine Flasche, welche noch Umschütteln gestattet, setzt Stärkelösung hinzu und dann die $^1/_{100}$-Jodlösung, bis die blaue Färbung stehen bleibt. Da diese Operation rasch geschehen kann, so ist von der Oxydation durch die Luft nichts zu befürchten. Um jedoch noch diesen Einwurf zu vermeiden, kann man eine etwas grössere Menge Jodlösung, als man durch einen vorläufigen Versuch gefunden hat, in eine Flasche füllen, dann aus der in der Quelle gefüllten 250 CC. Pipette diese Menge einmal oder zweimal einlaufen lassen, und den Rest der Jodlösung mit einer gleich starken Lösung von unterschwefligsaurem Natron zurückmessen.

Wittstein*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die im natürlichen Wasser schon vorhandenen unterschwefligsauren Salze, speciell das Natronsalz, mit gemessen werden, was allerdings richtig ist, und meint, dass dieser Fehler nur dadurch vermieden werde, dass man das unterschwefligsaure Salz durch Silbernitrat bestimme und die entsprechende Jodmenge von der ganzen abziehe, oder dass man ein anderes geeignetes Metallsalz, etwa Kupferchlorid, zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutze. Da aber die unterschwefligsauren Salze sehr haltbar sind, so wäre es viel einfacher, den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen zu entfernen und im Reste das unterschwefligsaure Salz mit Jodlösung zu bestimmen, oder, da diese Salze durch Kohlensäure selbst in der Hitze nicht zersetzt werden, so konnte man durch einen Strom kohlensauren Gases den Schwefelwasserstoff austreiben, in einer neutralen oder ammoniakalischen Silberlösung auffangen und bestimmen und im Reste das unterschwefligsaure Salz unmittelbar durch Jodlösung bestimmen, oder in gleichen Mengen Wasser einmal vor, einmal nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs messen.

Eine zweite Fehlerquelle, die nach Wittstein aus der entfärbenden Wirkung des kohlensauren Natrons auf die Jodstärke entstehen soll, existirt nicht, denn doppelt kohlensaure Alkalien wirken gar nicht auf Jodlösung, zumal nicht in der grossen Verdünnung der Mineralwasser, welche noch freie Kohlensäure enthalten. Ich habe das schon bei der Aufstellung der Arsenikmethode in der ersten Auflage dieses Werkes festgestellt, und es ist auch durch Fresenius, siehe dessen analytische Belege Nr. 92, bestätigt worden.

Salinische Mineralwasser.

1) Zur Bestimmung der Summen der Bestandtheile pipettirt man 100 CC. in die Platinschale, setzt 1 bis 2 Grm. trocknes, chemisch rei-

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 48.

nes kohlensaures Natron zu, so dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, und notirt die zugesetzte Menge kohlensauren Natrons. Man dampft zur Trockne ab, ohne Umrühren und Spatel, und bestimmt das Gewicht des Restes, wenn er beim Siedepunkt des Wassers und nachher unter der Chlorcalciumglocke keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Nach Abzug des kohlensauren Natrons erhält man das Gewicht der Bestandtheile rein. Das kohlensaure Natron verwandelt das Chlormagnesium und Chlorcalcium in kohlensaure Bittererde und Kalk, welche nicht hygroskopisch sind und auch bei der Erhitzung keine Salzsäure verlieren, wie das Chlormagnesium thut.

2) Zur Analyse dampft man 1 Liter in einer Porzellanschale auf ein kleines Volum, aber nicht zur Trockne ein, filtrirt, und erhält die Erdsalze und Eisen auf dem Filtrum. Trennung wie oben (S. 533).

3) Das Filtrat von den Erden wird eingeengt mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak gefällt, und nach längerem Stehen mit einer ebensolchen ausgewaschen *). Die Stärke dieser Flüssigkeit ist ungefähr: 180 CC. Ammoniak von 0,92 specif. Gewicht (oder 390 CC. von 0,96) und 230 Grm. anderthalb kohlensaurem Ammoniak zu 1 Liter gelöst. Nachdem die erste Fällung mit dieser Flüssigkeit in einem gewissen Ueberschuss bewerkstelligt ist, bringt man auf ein Filtrum und wäscht mit einer verdünnten Lösung derselben Flüssigkeit nach, bis die abfallenden Tropfen auf Platinblech fast ganz verdunsten.

4) Auf dem Filtrum bleiben kohlensaurer Kalk und Bittererde, die man in Salzsäure löst und mit kleesaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron in bekannter Weise trennt.

5) Die eingedampften Flüssigkeiten der ammoniakalischen Lösung zur Trockne gebracht geben Kochsalz und schwefelsaures Natron.

6) Aus einer besonderen Portion bestimmt man die Schwefelsäure allein und berechnet sie auf schwefelsaures Natron. Zieht man dies von 5) ab, so bleibt Chlornatrium direct bestimmt, während man es sonst nur aus dem Chlorgehalt berechnete.

7) Eine Chlorbestimmung im Ganzen dient nur zur Controle.

8) Kali, mit Barytwasser, wie oben (S. 533).

Fresenius **) bemerkt, dass durch blosses Kochen der salinischen Mineralwasser nicht alle kohlensaure Bittererde niederfalle. Es geschehe dies nicht aus reinem Wasser, noch weniger, wenn dasselbe Kochsalz, am wenigsten, wenn es Salmiak enthält, welcher sich bei aufmerksamer Prüfung wohl in allen salinischen Wassern finden lasse. Im Falle Ammoniaksalze vorhanden sind, dürfte es überhaupt unmöglich sein, die in Kohlensäure gelöste Bittererde und den Kalk zu bestimmen, indem beide die Ammoniaksalze bei der Siedehitze zersetzen und Ammoniak austreiben.

---

*) Vergl. Pogg. 104, 482.
**) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 338.

Ohne diese Rücksicht möchte es wohl genügen, das Mineralwasser soweit einzudampfen, als es ohne Zersetzung des Chlormagnesiums geschehen kann, und dann die ausgeschiedenen Erden zu trennen und zu bestimmen. Das Ammoniak kann man nur in einer grösseren Menge des Mineralwassers, etwa 2 Liter, bestimmen. Man versetzt sie mit etwas reiner Salzsäure zu deutlich saurer Reaction, und kocht in einer Retorte zu einem kleinen Volum ein. Das Abdampfen in offener Schale würde in einem Laboratorium, wo ammoniakalische Dämpfe immer circuliren, nicht frei von Einwürfen sein, dagegen in freier Luft ohne erhebliche Gefahr. Die kleine Menge Flüssigkeit bringt man mit Natronhydrat in eine Destillirgeräthschaft, und legt zwei Absorptionsflaschen mit reinem destillirten Wasser vor, welches vorher mit Cochenilletinctur geprüft ist und dieselbe nicht violett färbt. Man treibt nun das Ammoniak durch Destillation aus, und titrirt es mit $^1/_{10}$ Kleesäure und Cochenilletinctur. Als Bestandtheil des Mineralwassers hat das Ammoniak keinen Werth.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mineralwasser muss man sich grösserer Mengen Wassers bedienen, da die Abweichung vom destillirten Wasser nicht gross ist, also bei kleinen Mengen kaum deutlich genug hervortritt. Bei einer genügend starken und zugleich empfindlichen Wage kann man die 500 CC. oder 400 CC. Flasche anwenden. Gasreiche Mineralwasser müssen durch Schütteln in einer nicht ganz gefüllten Flasche soweit abgearbeitet werden, dass sie keine Gasblasen mehr absetzen. Das Einhalten der richtigen Temperatur, wobei die Flasche geaicht ist, darf nicht übersehen werden. Es ist dies ein Vorzug der mit vollem Gewichte geaichten Flaschen (vgl. S. 43), dass man sie zu diesem Zwecke verwenden kann. Nach dem Wägen sieht man noch einmal zu, ob sich keine Gasblasen an das Gefäss abgesetzt haben, im anderen Falle schüttelt man sie lose und wägt von Neuem. Je enger der Hals der Flasche ist, desto schärfer kann die Bestimmung geschehen. Fresenius*) hat zu diesem Zwecke eine im Halse ausgezogene Flasche mit Theilung empfohlen, die sich ganz gut dazu eignet. Mit einer dünnen Pipette kann man den Stand des Wassers auf Haarschärfe stellen. Das specifische Gewicht der Mineralwasser ist im Ganzen eine sehr unbedeutende Thatsache, und dient allenfalls dazu, durch einen einzigen Versuch zu constatiren, ob eine Quelle stärker oder schwächer an Gehalt geworden ist.

Analyse des Königsstuhler Mineralwassers bei Rhense.

In dem Winter 1857 auf 1858 war das Rheinbett so tief, dass ein neuer Mineralbrunnen ganz nahe bei dem berühmten Königsstuhle zu Rhense zu Tage trat. Es wurden zu seiner Analyse die eben ermittelten Methoden angewendet.

*) Dessen Zeitschr. f. anal. Chem Bd. 1, S. 178.

Die Reactionen ergaben freie Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure, kohlensaures Natron, Kalk, Bittererde, Eisen.

1) Summe der Bestandtheile:

		In 10000 CC.
1) 100 CC.	= 0,282 Grm.	28,2 Grm.
2) 100 „	= 0,277 „	27,7 „
3) 500 „	= 1,4723 „	29,446 „
		Mittel 28,44 Grm.

2) Chlorgehalt.

50 CC. Wasser direct mit $^1/_{10}$ Silberlösung 8,6 CC.
400 „ „ „ „ 17,1 „

Die letztere Angabe macht

$17{,}1 \times 0{,}005846 = 0{,}099966$ Grm. auf 100 CC.
oder 9,9966 Grm. auf 10000 CC.

3) Kohlensaures Natron.

Der trockne Rückstand von 100 CC. aus Nr. 1 wurde gelöst, filtrirt, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst und mit Zehntel-Silberlösung titrirt. Es wurden verbraucht 30,3 CC. Zehntel-Silberlösung. Davon kommen 17,1 CC. nach Nr. 2 auf Kochsalz, also 13,2 CC. auf kohlensaures Natron. Diese betragen $13{,}2 \times 0{,}0053 = 0{,}06996$ Grm. = 6,996 Grm. kohlensaures Natron in 10000 CC.

4) 500 CC. gaben 0,640 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3888 Grm. schwefelsaures Natron oder

7,776 Grm. schwefelsaures Natron in 10000 CC.

Die löslichen Bestandtheile betragen demnach in 10000 CC. oder 10 Liter:

Kohlensaures Natron . .	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron . .	7,776 „
Kochsalz	9,9966 „
Zusammen	24,7686 Grm.

Zur Bestimmung von Kali war nicht Substanz genug vorhanden.

Die unlöslichen Bestandtheile wurden in gewöhnlicher Art analysirt. 500 CC. gaben

1) Kieselerde 0,001 Grm. oder 0,020 auf 10000 CC.

2) Das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt, erforderte 1 CC. Chamäleon (0,25 Grm. Eisen = 66,8 CC. Chamäleon) = 0,0037 Grm. Eisen = 0,0053 Grm. Eisenoxyd, also 0,106 Grm. Eisenoxyd in 10000 CC.

3) Der geglühte kleesaure Kalk wog 0,125 Grm. = 2,5 Grm. kohlensauren Kalk in 10000 CC.

4) Das Bittererdetripelsalz als pyrophosphorsaure Bittererde bestimmt, wog 0,060 Grm. Diese sind gleich 0,0218 Grm. reiner Bittererde oder

0,915 Grm. kohlensaurer Bittererde in 10000 CC.

Die Analyse hat also ergeben:

	In 10000 CC.
Kohlensaures Natron . .	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron . .	7,776 „
Kochsalz	9,996 „
Kohlensauren Kalk . . .	2,500 „
Kohlensaure Bittererde .	0,915 „
Eisenoxyd	0,106 „
Kieselerde	0,020 „
	28,309 Grm.

Die Summe der Bestandtheile betrug 28,44 Grm. in 10000 CC.

100 CC. Königsstuhler Mineralwasser aus einer Pipette in Barytwasser gelassen, der kohlensaure Baryt ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft, erforderte 121,4 CC. Zehntel-Silberlösung = 121,4 × 0,0022 Grm. = 0,26708 Grm. Kohlensäure in 100 CC. oder 26,708 Grm. Gesammtkohlensäure in 10000 CC.

Die festen Bestandtheile nach obiger Analyse (Kalk, Bittererde, Natron) enthalten 4,483 Grm. gebundene Kohlensäure in 10000 CC.; und diese zu Bicarbonaten berechnet, nehmen das Doppelte oder 8,966 Grm. CO_2 auf; ziehen wir diese von 26,708 Grm. ab, so bleiben 17,742 Grm. Kohlensäure im freien Zustande; diese nehmen nach Rose's Tafel bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand ein Volum von 9021,45 CC. ein, oder 90,2145 Proc. vom Volum des Wassers.

Ackererde.

§. 194. Die Analyse der Ackererde hat durch die neuere Richtung der Agriculturchemie eine hohe Wichtigkeit erlangt. Das Interesse, welches eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung des Bodens erregt, ist meist praktischer Natur, und es muss deshalb auch eine praktische Lösung der Aufgabe angestrebt werden. Da die Ackererde nur ein mechanisches Aggregat sehr verschiedenartiger Stoffe ist, so kann eine selbst vollständige chemische Analyse keinen allein genügenden Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Fruchtbarkeit eines Bodens geben. Die Analyse würde nur die Gewichte der einzelnen chemischen Stoffe nachweisen, darüber aber vollkommen im Unklaren lassen, ob der Boden die gehörige Locker-

heit und Durchdringlichkeit habe, ob die nachgewiesene Kieselerde als Sand oder in chemischer Verbindung vorhanden wäre, ob diese leicht oder schwer aufschliessbar wäre, ob die Humussäure die leicht oder schwer oxydable Modification sei. Alle mechanischen Fragen berühren zunächst nicht unser Gebiet und werden weniger berücksichtigt.

Eine vollständige chemische Analyse einer Ackererde ist eine der schwierigsten chemischen Aufgaben. Sie umfasst Bestimmungen der verschiedensten Art. Wir haben in dem Boden unorganische und organische Bestandtheile. Die vollständige Analyse umfasst eine Wasserbestimmung, eine Verbrennungsanalyse, eine Stickstoffbestimmung, eine Kalibestimmung, eine Phosphorsäurebestimmung und eine vollständige Feldspath- oder Augitanalyse. Wollte man solche Anforderungen stellen, so würden die schwierigsten, Zeit und Mühe kostenden Arbeiten an die Erlangung eines Resultates von rein praktischem Werthe gewendet werden müssen. Es würde an Händen und Lust zu Arbeiten von solchem Umfange und solchem beschränkten Nutzen fehlen.

Glücklicherweise bedürfen wir einer solchen vollständigen Analyse nicht, um über den Werth eines Bodens ein Urtheil fällen zu können, sondern die möglichst genaue Bestimmung einzelner Bestandtheile dürfte im Allgemeinen hinreichen, dieses Ziel annähernd zu erreichen. Die hier vorzuschlagenden Wege beanspruchen nicht, allen Anforderungen zu entsprechen, sondern nur zu einer allgemein anwendbaren Formel der Analyse des Bodens den Weg anzubahnen. Sollten die verschiedenen Versuchsstationen Deutschlands und anderer Länder sich bewogen finden, irgend eine gegebene Vorlage zu einer solchen Analyse als Basis anzunehmen und, auf derselben verbessernd, erweiternd fortzuschreiten, so ist zu hoffen, dass bei gegenseitiger Nachgiebigkeit bald ein Verfahren als allgemein brauchbar werde anerkannt werden, welches sich aus den übereinstimmenden Zeugnissen der meisten und bewährtesten Chemiker als solches herausgestellt hat. Es ist ganz gleichgültig, ob man bei irgend einer Analyse beispielsweise das Eisen, das Jod, das Mangan, nach der einen oder der anderen Methode bestimmt habe, vorausgesetzt, dass beide gut seien. Bei der Analyse der Ackererde ist es ganz anders. Der Kalk, den man aus der Ackererde mit verdünnter Salpetersäure auszieht, ist eine ganz andere Menge, als jener, den man mit concentrirter Salzsäure auszieht. Es ist deshalb nothwendig, dass wenn die Resultate vergleichbar sein sollen, die Methoden der Bestimmung vollkommen gleich sein müssen. Aus diesem und keinem anderen Grunde ist es wünschenswerth, dass zuletzt alle Analysen von Bodenarten nach einer bestimmten und vereinbarten Formel ausgeführt werden möchten.

Durch die Einrichtung so vieler Versuchsstationen und landwirthschaftlichen Akademien sind diesem Gegenstande schöne Kräfte zugeführt worden, und indem jeder Einzelne zum Ganzen etwas Nützliches und Neues wirken wollte, ist auch die Gefahr näher gerückt worden, weit über das Ziel hinaus zu schiessen. Die Bodenanalyse hat eine Ausführ-

lichkeit und Umständlichkeit angenommen, dass man zuletzt aus der Summe von Thatsachen keinen Schluss mehr ziehen kann. Man hat sogar die specifische Wärme des Bodens bestimmt, was jedoch nichts ist als eine Gelehrtthuerei. Was will man damit machen, wenn man die specifische Wärme des Bodens weiss? Aendern kann man sie nicht, selbst nicht einmal einen bündigen Schluss daraus machen. Man hat empfohlen, wässerige Auszüge, kalte salzsaure und warme salzsaure Auszüge besonders zu analysiren, und dadurch die Zahl der analytischen über Gebühr vermehrt.

Probeziehung.

Das erste, was eine solche Uebereinstimmung wünschenswerth macht, ist die Probeziehung selbst. Betrachtet man Ackererde genauer, so sieht man sogleich, dass sie kein homogener Körper ist, dass es also nicht gleichgültig ist, ob man dieses oder jenes Partikelchen zur Analyse wähle.

Um hier eine Durchschnittsprobe des ganzen Ackers zu erhalten, verfahre man in der folgenden Art.

Man vereinigt zunächst die Probeziehung mit der Bestimmung der Dichtigkeit und des mittleren Feuchtigkeitsgrades des Bodens. Den ganzen Acker begehend, steche man mit einem Spaten alle drei oder vier Schritte eine gleiche Menge Erde in ein Hohlmaass, etwa einen Scheffel oder Cubikfuss, bis man endlich das Gefäss etwas überfüllt hat. Man stampfe nicht ein, sondern streife mit einem Lineal ab und wäge das Gefäss mit der Erde. Da man das Gewicht des Gefässes ein- für allemal kennt, und auf dem Gefässe notirt hat, so weiss man sogleich auch das Gewicht der Erde, welches als Vergleichungspunkt für die Dichtigkeit der Erde gilt. Dabei ist natürlich von der Zeit des letzten Regens, der Jahreszeit des Versuches und der Natur des letztverflossenen Wetters Meldung zu thun. Man trocknet nun die Erde, auf reinen Tischen ausgebreitet, an freier Luft und wägt sie wieder, wobei man die Temperatur der Luft bemerkt. Der beobachtete Verlust an Feuchtigkeit wird in Procenten der Erde berechnet und ausgedrückt. Diese ganze Bestimmung macht auf keine grosse Genauigkeit Ansprüche, da der jeweilige Feuchtigkeitszustand des Bodens von der Beschaffenheit der Luft abhängig ist, auch nach der Tiefe zunehmend ist. Die Verminderung des Volums, welche durch das Trocknen stattgefunden hat, anzugeben, ist überflüssig, und auch schwer zu bestimmen. Hierauf wird die ganze Quantität mit den Händen zerbröckelt oder mit einer hölzernen Keule zerrieben und durch ein Sieb mit Maschen von der Grösse einer Erbse gegeben. Die gesiebte Erde wird gewogen und der Rückstand ebenfalls. Von der gesiebten Erde werden 2 Pfund, und von dem Rückstand etwa 1 Pfund, in trocknen gläsernen Flaschen verpackt, eingesendet und die Details von den früheren Wägungen beigelegt. Aus den Analysen kann man nun rückwärts auf den Gehalt an den gefundenen Stoffen in einem

bestimmten Volum und Gewicht der Ackererde schliessen. Die in den Flaschen enthaltene lufttrockne Erdprobe ist nun noch nicht trocken genug, um der Analyse unterworfen zu werden, weil eben auch diese Feuchtigkeit eine wandelbare ist. Man wäge deshalb eine bestimmte Menge der Erde in einer Porzellan- oder Metallschale mit Deckel ab, trockne sie im Wasserbade vollends aus und bestimme den nun noch erfolgenden Gewichtsverlust in Procenten der gewogenen lufttrocknen Erde. Man erfährt dadurch die Menge der bei 100° C. getrockneten Erde, welche in einem Cubikfuss oder Cubikmeter Erde enthalten ist.

Man nehme nun eine beliebige Menge der Erde, etwa 1 Pfund, in eine Metallpfanne, setze diese in ein Wasserbad und trockne die Erde unter diesen Umständen vollständig aus, indem man sie zugleich noch feiner zerreibt. Die getrocknete Erde bringe man in eine trockne Flasche und verstopfe diese sogleich mit einem dichten Korke, oder mit einem solchen, welcher ein Chlorcalciumrohr trägt. Aus dieser Flasche werden die verschiedenen Mengen der Erde zu den verschiedenen Bestimmungen genommen. Man schütte jedesmal eine kleine Menge in ein kleines Bechergläschen und wäge daraus die einzelnen Mengen zu 1, 5 oder 10 Grm. aus. Den Rest der Erde in dem Glase gebe man nicht in die Flasche zurück, sondern werfe ihn, als mit Feuchtigkeit behaftet, weg, da man reichlich von der trocknen Erde hat.

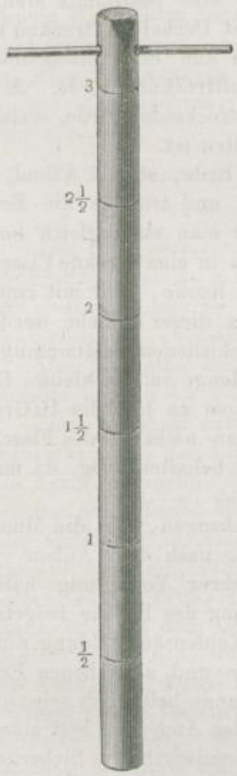
Oft ist eine Ackererde so mit Wurzeln durchzogen, dass die Menge derselben wohl Berücksichtigung verdient, z. B. nach dem Anbau von Luzerne, Esparsette, Rothklee u. s. w. Nach ihrer Verwesung haben diese Wurzeln in gewissem Grade zur Bereicherung des Bodens beigetragen, während sie auch in der Verwesung durch Kohlensäurebildung nützlich werden. Nach dem Sieben der getrockneten und zerriebenen Erde werden die Wurzelreste grösstentheils im Rückstande befindlich sein, und es ist wohl der Mühe werth, die Bestandtheile der Asche zu bestimmen. Wird dieser Wunsch ausgedrückt, so mag der Landwirth den Sieberückstand ganz einsenden. Es wird dann auf der chemischen Station die Trennung von den Steinen vorgenommen und die Wurzeln werden allein einer Untersuchung unterworfen. Die Probe einer Bodenart soll nur vor der Düngung genommen werden; frisch gedüngtes Land, sei es mit Stalldünger oder künstlichen Düngemitteln, Guano, Gyps etc., soll niemals zur Analyse genommen werden.

Interessant und wichtig zugleich ist es, anzugeben, welche Pflanzen auf dem zu untersuchenden Boden in den Jahren vorher bis zur Düngung des Ackers cultivirt wurden, welches Düngemittel und wieviel davon dem Boden zugetheilt war. Willkommen sind alle Angaben und Beobachtungen aus der landwirthschaftlichen Pflanzencultur, z. B. welche Pflanzen am besten und welche gar nicht gedeihen, ob das Getreide leicht lagert; ferner Mittheilungen aus der Forstwirthschaft und über die geognostische Beschaffenheit der Gegend.

Um die zur Analyse dienende Menge Ackererde auf eine leichte

Weise zu sammeln und auch zugleich eine Analyse des Untergrundes von beliebiger Tiefe machen zu können, bedient man sich eines cylindrischen blechernen Rohrs von 40^{mm} oder $1^1/_2$ Zoll Durchmesser. Dasselbe wird aus starkem Schwarzblech durch Nieten der Ränder, oder aus starkem Weissblech durch Löthen angefertigt. Eine Länge von 3 bis 4 Fuss wird in den meisten Fällen ausreichen. An einem Ende hat es zwei seitliche Löcher, durch welche man einen runden eisernen Stab lose hindurchschieben kann, um einen Angriff zum Drehen zu erhalten. Aussen berechnet man mit sichtbaren Marken die Länge von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Fuss, oder von je 100^{mm} vom unteren Ende an. Indem man mit diesem Rohre senkrecht in die Erde bohrt, bleibt ein cylindrisches Stück Erde darin stecken, welches man herausheben kann. Wenn man den quer durchgeschobenen Eisenstab herauszieht, so kann man von oben mit einem hölzernen Stocke die ausgehobene Erde ausstossen. Geht man nun noch einmal $^1/_2$ Fuss tiefer in dasselbe Loch, so sticht man Erde aus, welche $^1/_2$ Fuss tiefer in der Erde gesessen hat, und so weiter. Man kann dadurch mit Leichtigkeit den Untergrund bis zu 4 Fuss Tiefe ausheben. Wollte man ermitteln, ob einem Felde durch Tiefpflügen eine verjüngte Fruchtbarkeit gegeben werden könnte, so würde man an den verschiedenen Stellen des Ackers erst ein Loch von 3 oder $3^1/_2$ Fuss Tiefe bohren und nun noch $^1/_2$ Fuss Erde zur Analyse ausheben. Man kann demnach mit diesem Instrumente die Erde in jeder beliebigen Tiefe, ohne eine Grube zu machen, herausziehen. Sie wird in oben beschriebener Weise getrocknet, gesiebt und zur Analyse vorbereitet.

Fig. 130.



Probezieher für Dammerde.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile.

1) Kohlensäure.

Man kann sich dazu der Austreibung durch Säure und Auffangung in gemessenen Mengen Barytwassers nach Pettenkofer's Methode mit dem Apparate Fig. 117, S. 504 oder der Bestimmung nach Gewicht mit dem Apparat Fig. 109, S. 493 bedienen.

2) Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde.

Die Gegewart von Humussäure trübt die meisten Fällungen. Aus diesem Grunde zerstört man bei einer Menge Ackererde die Humussäure und bestimmt in einer Reihenfolge die vier oben genannten Stoffe.

a. Chlor. Der Gehalt an Chlor, hier gleichbedeutend mit Kochsalz, kann nicht vollständig mit Wasser ausgezogen werden. Wollte man mit kohlensaurem Natron behandeln, so würde man tiefgefärbte Flüssigkeiten erhalten, in denen nichts deutlich zu erkennen wäre.

Man wäge 10 Grm. Ackererde ab, bringe sie in einen Platintiegel, befeuchte sie mit einer concentrirten Lösung von reinem Kalisalpeter, lasse allmälig eintrocknen und erhitze auf der Weingeistflamme zum Glühen. Es findet unter gelindem Erglimmen eine vollständige Verbrennung aller organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten feuchte man mit Wasser an und spüle die Masse in ein Becherglas, bis der Tiegel fast ganz rein ist. Man lässt absetzen, ohne zu filtriren. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar ist, giesst man sie ab, schlemmt noch einmal mit Wasser auf und giesst nach dem Absetzen wieder ab. Während natürliche Ackererde sich nur sehr langsam absetzt, geschieht dies bei der mit Salpeter geglühten sehr leicht und vollständig. Die klaren Flüssigkeiten übersättigt man mit Essigsäure und dampft zur Trockne ab.

Nach dem Lösen bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali als Indicator durch Zehntel-Silberlösung (S. 343).

Berechnung nach Nr. 129 der Tabellen.

b. Eisenoxyd. Die mit Wasser ausgelaugte Masse übergiesst man mit reiner Salzsäure und lässt sie unter Bedeckung mit einem concaven Glase längere Zeit kochen, so dass sich Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Thonerde lösen. Man filtrirt, wäscht aus und übersättigt schwach mit Ammoniak. Es fällt Eisenoxyd und Thonerde nieder. Will man bloss das Eisenoxyd bestimmen, so filtrirt man, wäscht aus, löst in Salzsäure, zersetzt das Eisenchlorid durch Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch Chamäleon, dessen Titer gegen Eisendoppelsalz genommen ist. Der siebente Theil des dem Chamäleon entsprechenden Eisendoppelsalzes ist metallisches Eisen, und dies mit $^{10}/_{7}$ multiplicirt giebt Eisenoxyd.

c. Kalk. Das Filtrat von Eisenoxyd fällt man mit einem kleesauren Salze; den durch Absetzen und Filtration rein dargestellten kleesauren Kalk löst man in reiner Salpetersäure, und bestimmt die darin enthaltene Kleesäure mit Chamäleon.

d. Bittererde. Das Filtrat vom kleesauren Kalke fällt man mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak, lässt über Nacht stehen und bestimmt das gefällte Tripelsalz durch Glühen und Wägen.

3) Organische Reste, Humussäure, Humuskohle (Humin).

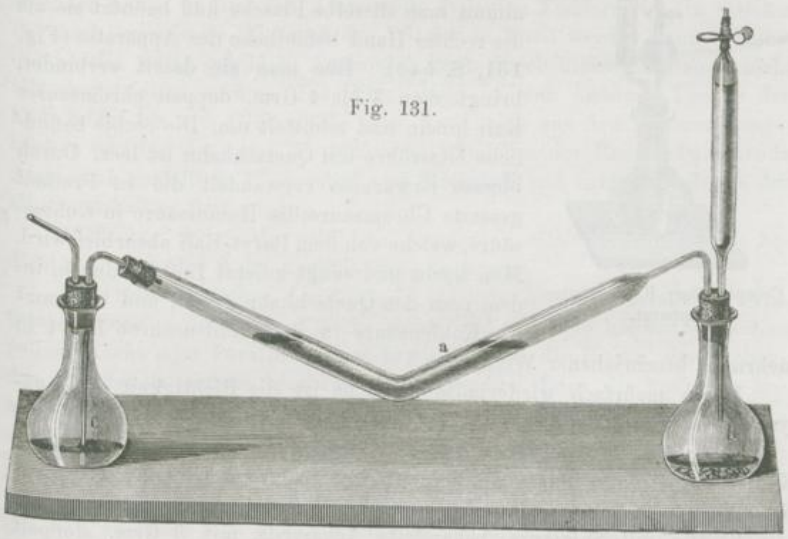
Von den früheren Vegetationen bleiben Reste von Wurzeln, Stengeln, Blättern auf und in dem Boden, welche einer künftigen Vegetation zu Gute kommen. Es erleidet nun keinen Zweifel mehr, dass alle diese Stoffe durch Selbstentmischung und Sauerstoffaufnahme von aussen in Kohlensäure übergehen, und als solche, aber nur als solche von der Pflanze aufgenommen werden. Die reine Holzfaser geht durch Einwirkung von Luft und Wasser in braune Stoffe über, welche in ihrem Verhalten zu Alkalien eine schwach saure Natur zeigen, und ganz besonders zu einer langsamen Verbrennung und Kohlensäureentwickelung geneigt sind. Man unterscheidet unter diesen braunen Stoffen zwei verschiedene Modificationen. Die erste ist löslich in einer verdünnten und warmen Lösung von kohlensaurem Natron, und hat den Namen Humussäure, Huminsäure, Moder und Geïnsäure erhalten. Die zweite Form ist nicht in kohlensaurem, wohl aber in reinem Alkali unter Erwärmen löslich. Man hat diese Modification Humuskohle oder Humin genannt. Sie kommt vorzugsweise im Torfe und in der Braunkohle vor, und ist bei weitem nicht so leicht und vollständig oxydirbar, wie die erstgenannte Humussäure. Man pflegte diese beiden Stoffe quantitativ durch ihr Verhalten zu kohlensauren und reinen Alkalien zu trennen. Erst kochte man die Erde mit kohlensaurem Natron, filtrirte und fällte durch Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction; dann kochte man den Rest mit ätzendem Alkali, filtrirte wieder und fällte in gleicher Weise mit Salzsäure. Die in beiden Fällen erzeugten Niederschläge sammelte man auf gewogenen Filtern, wusch aus, und bestimmte das Uebergewicht der Filtra. Diese Bestimmungen leiden an sehr grossen Unrichtigkeiten. Zuerst sind die angesäuerten Flüssigkeiten, aus denen die Humussäure und die Humuskohle gefällt wurden, niemals farblos, sondern immer gelb gefärbt, woraus man schon durch den Anblick wahrnimmt, dass man einen Theil des Stoffes ungewogen wegschüttet.

Es enthalten ferner die Niederschläge selbst unorganische Stoffe, die man erst durch Einäscherung bestimmen kann, da es ungereimt wäre, sie in einem vorzugsweise als organische Substanz charakterisirten Körper ohne Weiteres mitzuwägen. Da aber alle diese Stoffe damit endigen, zuletzt freiwillig in Kohlensäure überzugehen, so schien es am zweckmässigsten, dieselben sogleich in Kohlensäure zu verwandeln und als solche zu bestimmen. Es liegt eine ungemein hohe Zweckmässigkeit in dem Umstande, dass die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff gasförmig ist. Denken wir uns, dass ein Baum in den Urwäldern von Brasilien umstürzt und abstirbt, so würde die zu seinem Körper verwendete Substanz aus dem Capital der Natur ausscheiden, wenn seine Verwesungsproducte nicht flüchtig wären. Nach 25 Jahren liegt an jenem Platze ein kleiner Haufen Erde, die unorganischen Bestandtheile des Baumes,

die organischen sind durch Vergasung als Kohlensäure und Ammoniak in die grosse Vorrathskammer der Natur, die Atmosphäre, zurückgetreten. Aus diesem Grunde ist es vollkommen gerechtfertigt, die organischen Bestandtheile des Bodens als unorganische Endproducte zu bestimmen, da die Pflanze nur unorganische Stoffe aufnimmt. Man hat den in der Erde enthaltenen Kohlenstoff durch eine Verbrennungsanalyse mit Kupferoxyd oder chlorsaurem Kali bestimmt, und scharfe Resultate erhalten. Wir verfahren auf einem etwas verschiedenen Wege. Da die meiste Ackererde kohlensaure Erden enthält, so müssen wir wenigstens diese Kohlensäure, die bereits als anorganisch vorhanden ist, eliminiren oder ihr Rechnung tragen.

Wenn man 10 Grm. trockne Erde mit 4 bis 5 Grm. doppelt chromsaurem Kali innig mengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Probirröhre bringt und diese Probirröhre mit einer Absorptionsröhre (Fig. 131) ver-

Fig. 131.



Absorptionsröhre für Kohlensäure.

bindet, so kann man durch stellenweises Erhitzen mit einer einfachen Weingeistflamme die ganze Menge der organischen Substanz in Kohlensäure überführen, ohne dass sich organische pyrogene Substanzen bilden. Damit die Absorptionsflüssigkeit nicht zurücksteigen und man auch nach geschehener Verbrennung die in der Verbrennungsröhre enthaltene Kohlensäure durch die Kali-Barytflüssigkeit durchsaugen könne, ist in den Kork der Verbrennungsröhre eine zweite Röhre eingebracht, die aussen mit einem Kautschukrohr verbunden ist, welches durch einen messingenen Quetschhahn geschlossen ist. Ist die Verbrennung beendigt und fängt

die Absorptionsflüssigkeit an zu steigen, so öffnet man den Quetschhahn und saugt Luft von der entgegengesetzten Seite durch den Apparat. Zuletzt bestimmt man den kohlensauren Baryt durch Filtration, Auswaschen und Titriren mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Die erhaltene Kohlensäure besteht nun aus der in der Erde in Gestalt kohlensauren Kalkes schon gebildet vorhandenen und jener aus der Verbrennung der organischen Substanz entstandenen. Da man die erstere allein bestimmt hat, so erfährt man die zweite aus der Differenz.

Ein zweites Verfahren, diese beiden Mengen getrennt zu bestimmen, ist folgendes.

Man bestimmt die Kohlensäure der Erden durch einen Wägungsversuch mit dem Apparate (Fig. 132), indem man in die Kugel eine mit gleichen Theilen Wasser versetzte concentrirte Schwefelsäure bringt. Nachdem die fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben und gewogen ist, nimmt man dieselbe Flasche und benutzt sie als die rechter Hand befindliche des Apparates (Fig. 131, S. 545). Ehe man sie damit verbindet, bringt man 3 bis 4 Grm. doppelt chromsaures Kali hinein und schüttelt um. Die rechts befindliche Glasröhre mit Quetschhahn ist leer. Durch blosses Erwärmen verwandelt die in Freiheit gesetzte Chromsäure die Humussäure in Kohlensäure, welche von dem Baryt-Kali absorbirt wird. Man kocht und saugt zuletzt Luft hindurch, indem man den Quetschhahn öffnet, und bestimmt die Kohlensäure in dem kohlensauren Baryt in mehrmals beschriebener Weise.

Fig. 132.

Compendiöser Kohlensäureapparat.

Durch mehrfach wiederholte Versuche ist die Richtigkeit der Analyse erwiesen worden.

1) 5 Grm. Ackererde, durch Salzsäure zersetzt, gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass als kohlensaurer Baryt = 7,6 CC. Normalsalpetersäure war.

2) Die mit Salzsäure behandelte Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali und einer entsprechenden Menge Schwefelsäure destillirt, gab kohlensauren Baryt, welcher durch 7,9 CC. Normalsalpetersäure gemessen wurde.

3) 5 Grm. derselben Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali gemengt und trocken in einer Probirröhre erhitzt, gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass genau 15,4 CC. Normalsalpetersäure war.

Die beiden Mengen Kohlensäure aus 1) und 2) einzeln bestimmt, waren gleich 7,9 + 7,6 = 15,5 CC. Normalsalpetersäure, und zusammen bestimmt = 15,4 CC. Normalsalpetersäure. Diese Uebereinstimmung ist höchst befriedigend.

Die Berechnung stellt sich in folgender Art.

Die 7,6 CC. Normalsalpetersäure aus 1) sind = 0,1672 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. Erde = 3,344 Proc. Kohlensäure in Erdsalzen. Die 7,9 CC. Normalsalpetersäure aus 2) sind gleich 0,1738 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. = 3,47 Proc. Kohlensäure als organische Substanz. Das Verhältniss der Kohlensäure zu dem organischen Stoffe, woraus sie entstanden, ist vor der Hand unbekannt, aber auch ganz gleichgültig, da die organische Substanz doch nur als Kohlensäure zur Wirkung kommen kann.

4) Ammoniak.

Das Ammoniak ist in der Ackererde theils fertig gebildet und von der porösen Substanz absorbirt enthalten, theils auch noch als unzersetzte organische Substanz, aus welcher durch Entmischung der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak frei werden muss. Es liegt deshalb auch hier, wie bei der Kohlensäure, der Fall vor, dass man beide Mengen zugleich bestimmen kann, indem das Ammoniak diejenige Endform ist, in welcher der noch organisirte Stickstoff der Pflanze zu Theil werden kann. Selbst das bereits fertig gebildete Ammoniak kann durch blosse Erhitzung nicht alle ausgetrieben werden. Die Hitze steigt in den äusseren Theilen der Erde leicht bis zum Glühen, ehe alles Ammoniak aus dem Inneren ausgetrieben ist, und das durch die glühenden Theilchen der Erde entweichende Ammoniak zerfällt in Wasserstoff und Stickstoff und entgeht dadurch der alkalimetrischen Bestimmung.

Will man das fertig gebildete Ammoniak allein bestimmen, so bedient man sich des S. 96 abgebildeten Apparates.

Man füllt die Röhre *d* mit mässig starkem Aetzkali, bringt 10 Grm. trockne Erde in die kleine Flasche rechts und dazu ein kleines Stückchen gelbes Wachs oder Paraffin. Dies bewirkt, dass die Blasen der kochenden Flüssigkeit leichter brechen. Ohne dasselbe steigt die kochende humushaltige Flüssigkeit unvermeidlich über. Das erste Aufkochen muss man auch hier vorsichtig bewachen, bis alle absorbirt gewesene Luft sich losgerissen hat. In die weite Flasche bringt man 10 CC. Normalsalpetersäure. Zuletzt saugt man Luft durch. Wenn die Flüssigkeit zurücksteigen will, so öffnet man den Quetschhahn von *d*, damit hier Luft eindringe. Man muss deshalb die Röhre *d* vorher vollkommen auslaufen lassen.

Will man die ganze Menge des in der Dammerde enthaltenen verbundenen Stickstoffs als Ammoniak bestimmen, so zerreibt man 10 Grm. Erde mit viermal soviel Natron-Kalk innig in einem Mörser, füllt sie rasch in eine kleine Verbrennungsröhre und entwickelt das Ammoniak in bekannter Art nach Varrentrapp und Will. Man fängt es in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor des Salmiaks mit chromsaurem Kali und Silberlösung; oder alkalimetrisch.

5) Schwefelsäure.

10 Grm. Erde befeuchtet man mit einer concentrirten Lösung von Salpeter und kohlensaurem Natron, trocknet sie ein und glüht im Pla-

tintiegel. Man weicht mit destillirtem Wasser auf, wäscht vollkommen aus, übersättigt schwach mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Den schwefelsauren Baryt bestimmt man in bekannter Weise nach Gewicht.

Der Zusatz des Salpeters dient zur Verbrennung der organischen Bestandtheile. Ohne denselben brennt sich die Erde mit kohlensaurem Natron schwarz.

6) Alkalien.

Man schliesst die Ackererde mit kohlensaurem Baryt und Chlorbaryum im Platintiegel in starker Hitze auf, pulvert die geschmolzene Masse, löst und fällt vollständig mit reinem und kohlensaurem Ammoniak (vgl. S. 535). Man filtrirt, dampft in einer Platinschale zur Trockne und vertreibt den Salmiak durch Glühen. In jedem Falle nimmt man jetzt eine Wägung der Schale mit Inhalt vor, um das Gewicht des Inhaltes zu erfahren. Es kommt nun hierbei ganz allein auf den Kaligehalt an, da sich die Natronsalze als zur Vegetation unwirksam gezeigt haben. Das Sicherste bleibt, den Rest mit Chlorplatin im Wasserbade zur Trockne einzudampfen und das Chlorplatinkalium mit Weingeist auszuwaschen, oder mit einer gesättigten Lösung von Chlorplatinkalium und nach dem Trocknen auf dem Filtrum zu wägen.

7) Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Ackererde kann keine der vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden angewendet werden, theils weil sie für kleine Mengen zu ungenau sind, besonders aber, weil immer Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind, welche deren Anwendung ganz unzulässig machen. Fast in jedem Falle würde man die Phosphorsäure in zwei Portionen erhalten und dadurch doppelte Arbeit und Veranlassung zu Fehlern haben. Die zweckmässigste Bestimmung der Phosphorsäure in dem salpetersauren Auszug der Erde ist die Fällung durch Molybdänsäure nach den von Lipowitz *) angegebenen Maassnahmen, weil diese Methode die Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und freien Mineralsäuren nicht ausschliesst. Die Molybdänlösung wird in folgender Art bereitet. Man nehme 2 Thle. reine Molybdänsäure, 1 Thl. Weinsteinsäure und bringe diese Substanzen in einer Kochflasche mit 15 Thln. Wasser zusammen und löse durch gelinde Erwärmung. Dann setze man 10 Thle. Ammoniak von 0,97 specifischem Gewicht hinzu und zuletzt 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht. Nach innigem Vermischen erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt nach dem Erkalten. Die wenige abgeschiedene Molybdänsäure kann ausgewaschen zur nächsten Bereitung verwendet werden. Diese Probeflüssigkeit bleibt

*) Poggendorff's Annal. Bd. 109, S. 135.

auf Zusatz von Säuren und beim Kochen klar, und wird nur durch phosphorsaure Salze gefällt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererde wäge man 25 oder 50 Grm. ab, erhitze sie in einer Porzellanschale mit Salpetersäure längere Zeit, bis alle phosphorsauren Salze sicherlich gelöst sind, filtrire, wasche aus, und dampfe in einer Porzellanschale etwas ein.

Die Fällung muss wegen der Anhaftung des Niederschlages an die Wände der Gefässe in einer Porzellanschale geschehen. Zu diesem Zwecke bringe man für 25 Grm. Erde ungefähr 8 bis 10 CC. der Molybdänflüssigkeit zum Kochen und füge den salpetersauren Auszug der Erde hinzu, erhitze noch einige Zeit lang und lasse etwas absetzen. In einer kleinen Menge abgegossener klarer Flüssigkeit versuche man, ob durch ferneren Zusatz von Molybdänflüssigkeit noch ein Niederschlag entsteht. Man prüft dies in einer Probirröhre, und muss auf den Ausspruch auch eine Zeit lang warten. Wenn kein Niederschlag mehr entsteht, lässt man über Nacht absetzen und sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum, wäscht mit sehr verdünnter Salpetersäure, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet bei mittlerer Temperatur, zuletzt über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, und wägt. Nach übereinstimmenden Versuchen von Lipowitz und Anderen enthält dieser Niederschlag 3,6 Proc. Phosphorsäure. Obgleich dieser geringe Gehalt an Phosphorsäure für den Verbrauch von Molybdänsäure ungünstig ist, so gewährt er dadurch eine grosse Schärfe in der Bestimmung der Phosphorsäure.

25 Grm. Gartenerde erzeugten einen gelben Niederschlag, welcher 0,74 Grm. wog; 100 Grm. Erde würden also 2,96 Grm. erzeugt haben und diese enthalten $\frac{3,6 \times 2,96}{100} = 0,10656$ Proc. Phosphorsäure; oder sicherer, man löst den Molybdänniederschlag in Ammoniak, fällt mit Magnesiamixtur und bestimmt die Bittererde als pyrophosphorsaure.

Roheisen.

Die Analyse des Roheisens bezieht sich vorzüglich auf die ihm beigemengten fremden Stoffe, zunächst den niemals fehlenden Kohlenstoff, dann Mangan, Schwefel, Phosphor, Silicium, Kupfer. Eine grosse Anzahl anderer Stoffe, von denen einige nur durch Spectralanalyse entdeckt werden konnten, haben für den Hüttenmann sowie für den Gelehrten kein Interesse, zumal diese immer nur in sehr kleinen Mengen vorkommen. Dahin gehören Aluminium, Chrom, Vanadin, Arsen, Antimon, Kobalt und Nickel, Calcium, Magnesium, Titan etc. Enthält das Roheisen Schlacke, so ist es ganz unmöglich zu bestimmen, welcher Antheil des Calciums der Schlacke und welcher dem Eisen zukomme, da sich diese leicht §. 195.

schmelzbaren Schlacken immer zugleich mit dem Roheisen auflösen. Dieselbe Betrachtung gilt für Aluminium, und einigermaassen auch für Silicium.

1) Bestimmung des Eisens.

Man löst eine gewogene Menge Roheisen, etwa 2 bis 3 Grm., in einer Platinschale in chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure unter Bedeckung der Schale mit einer concaven Glasschale. Der Luftraum der Schale füllt sich mit Wasserstoffgas und verhindert den Zutritt von Luft. Man regulirt die Gas- oder Weingeistflamme so klein, dass die Auflösung ruhig fortschreitet, ohne nachzulassen, bis sich kein Gas mehr entwickelt, giesst die ganze Flüssigkeit in eine 300 CC. Flasche und füllt bis an die Marke an. $^1/_3$ dieser Flüssigkeit oder 100 CC. versetzt man mit freier Schwefelsäure und viel Wasser und titrirt sogleich mit einer Lösung von reinem übermangansaurem Kali.

Den Titer dieser Flüssigkeit nimmt man während der Auflösung mit einer gewogenen Menge Eisendraht, die annähernd so gross ist, als in 100 CC. obiger Flüssigkeit Eisen enthalten sein kann, also mit $^1/_3$ des aufgelösten Roheisens nach der sogenannten Preismethode (S. 55). Da man bei jeder Titernahme einen kleinen Fehler machen kann, so ist es nicht richtig, diesen Fehler zu multipliciren, was aber geschieht, wenn man den Titer mit einer viel kleineren Menge Eisen nimmt.

Die Auflösung des Roheisens kann man auch in der 300 CC. Flasche selbst vornehmen und diese mit einem Kautschukventil schliessen (vergl. S. 166 u. 167).

Man wiederholt die Messung des Eisens mit den zweiten 100 CC. der Lösung.

Unter all den aufgeführten Verunreinigungen des Roheisens ist keiner, welcher in saurer Lösung auf Chamäleon wirken konnte, so dass die Eisenbestimmung zuverlässig ist.

Eine zweite sehr scharfe Bestimmung des Eisens geschieht mit titrirtem doppelt chromsaurem Kali, wie oben (S. 229) beschrieben wurde, indem man das Eisen in jener Menge abwägt, die etwas mehr als 1 Grm. reines Eisen enthalten kann, dann mit der 100 CC. Pipette diejenige Menge des doppelt chromsauren Kalis zufügt, welche genau 1 Grm. Eisen zu Oxyd oxydirt, und den Rest aus einer Bürette mit derselben Flüssigkeit austitrirt.

Im Ganzen hat die Bestimmung des Eisens keinen praktischen Werth und dient dem Chemiker bloss zur Controle bei der Summirung der übrigen Stoffe.

2) Bestimmung des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff ist im grauen Eisen in zwei verschiedenen Formen enthalten: chemisch gebunden oder als Graphit ausgeschieden. Das graue Roheisen verdankt dieser Ausscheidung des Kohlenstoffs seine Weiche

und Bearbeitbarkeit mit Feile, Bohrer und Hobel, und oft ist sie so weit gegangen, dass kleine Stücke Roheisen sich mit dem Hammer ausplatten lassen. Das weisse Spiegeleisen und jedes rasch erstarrte Eisen enthält den Kohlenstoff in chemischer Verbindung. Bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren verbindet sich der Kohlenstoff grösstentheils mit dem freiwerdenden Wasserstoff und entweicht als Kohlenwasserstoff, wodurch das Gas einen sehr charakteristischen Geruch erhält, der bei künstlichem Eisen niemals fehlt, und nur bei Meteoreisen nicht vorkommt. Ein anderer Theil des Kohlenstoffs vereinigt sich mit Wasserstoff zu humusartigen organischen Verbindungen, die mit Alkohol, Aether, Kalihydrat ausgezogen werden können. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs kommt es nun darauf an, diese beiden Theile des Kohlenstoffs getrennt zu bestimmen, was aber wegen der Bildung organischer Stoffe nicht ausführbar ist. Man hat deshalb die Bestimmung in der Art vorgenommen, dass man durch eine Operation die ganze Summe des Kohlenstoffs, durch eine zweite die des Graphits allein ausführt, und aus der Differenz beider den gebundenen Kohlenstoff findet.

Es ist dies allerdings eine Differenzmethode und bei kleinen Mengen gebundenen Kohlenstoffs unzuverlässig, weil alle Fehler auf den kleinsten Theil fallen. Es hat deshalb auch Fresenius eine directe Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs durch Verbrennung des Gases vorgeschlagen, welches jedoch nur dann zu einem Resultate führt, wenn die Untersuchung der Auflösungsreste zeigt, dass keine durch Aetzkali ausziehbare Verbindungen sich gebildet haben.

Zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs werden solche Körper gewählt, welche das Eisen ohne Wasserstoffentwicklung in eine lösliche Verbindung bringen können, und als solche sind Jod, Brom, Chlorkupfer, Kupfervitriol, Chlorsilber, Eisenchlorid und andere gewählt und angewendet worden. Jod und Brom entsprechen diesem Zwecke sehr gut und wirken rasch, während die Kupfersalze viel langsamer einwirken. Da der Kohlenstoffgehalt selten 4 Proc. übersteigt, so darf man nicht zu kleine Mengen Eisen in Arbeit nehmen, etwa 5 bis 6 Grm. Man verkleinert sie im Stahlmörser, so weit es angeht, und bringt in einem Glase Wasser und Jod hinzu. Sobald sich einmal Eisenjodür gebildet hat, löst sich das Jod auf und bildet eine braune Flüssigkeit. Die Wirkung schreitet nun ununterbrochen fort, bis alle harten Körper in der Lösung verschwunden sind. Die Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit geschieht sehr leicht in einer an einer Seite in eine dünne Röhre ausgezogenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase. Man verstopft das zugeschmolzene Ende mit einem Asbestpausch, der vorher mit Salzsäure ausgewaschen und dann geglüht wurde. Die Flüssigkeit läuft ganz klar und rasch durch. Man süsst vollkommen aus und trocknet die Röhre durch Erwärmen mit einem durchgezogenen Luftstrom.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschieht nun am sichersten durch Verbrennen in reinem Sauerstoffgas. Man verbindet das ausgezogene

Ende der Röhre, nachdem man noch eine Schicht Kupferoxyd oder Eisenoxyd vor die Substanz gelegt hat, mit einem Gasometer, welcher Sauerstoff enthält, und dazwischen gelegten Absorptionsapparaten von Kalihydrat für Kohlensäure und concentrirte Schwefelsäure für Wasser. Das andere Ende der Verbrennungsröhre wird erst mit einem Chlorcalciumrohr für Wasser und gewogenem Natronkalkrohr für die Kohlensäure verbunden. Nachdem alles in Ordnung ist, erhitzt man erst das Kupferoxyd und dann die Stelle der Röhre, wo die Substanz liegt, mit einer bewegten Weingeistflamme, wobei nochmals etwas Wasser frei wird; man lässt den Sauerstoff langsam eintreten und treibt die Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr. Jetzt erst erhitzt man das Kupferoxyd zum Glühen und dann die Stelle durch eine stärkere Flamme bis das erste Glimmen eintritt, und regulirt den Sauerstoffstrom so, dass die Verbrennung nicht zu heftig werde. Die Kohlensäureentwicklung ist so kräftig, dass sich der Anfang des Natronkalkrohres deutlich erwärmt. Wenn letzteres lang genug ist, braucht man kein mitgewogenes Chlorcalciumrohr vorzulegen. Die Gewichtszunahme giebt die Kohlensäure.

Die Differenzmethode nach Karsten besteht nun darin, dass man eine andere Menge Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzäure auflöst, den Rest auf dem Asbestfilter sammelt und zuletzt mit erwärmtem und etwas verdünntem Kalihydrat auswäscht, wobei die organischen Stoffe ausgezogen werden. Nachdem nun auch das Kali ausgewaschen ist, wird getrocknet und der Graphit, wie oben, verbrannt.

Zur directen Bestimmung dient die Methode von Fresenius*). Er löst 1 bis 1,5 Grm. Eisen in reiner verdünnter Schwefelsäure und verbrennt das entwickelte und vorher getrocknete Gas, indem er es durch eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd durchleitet und die Kohlensäure in einer Natron-Kalkröhre auffängt und wägt. Es muss hier immer noch die Prüfung des ausgewaschenen Lösungrestes folgen, ob dieselbe nicht durch Kalihydrat ausziehbare organische Stoffe enthält, in welchem Falle die ersten Wägungsresultate nicht vollständig zuverlässig sind. Besitzt man einen gläsernen Gasometer, wie er weiter unten bei Meteoreisen beschrieben wird, so kann man diese Methode mit einer grösseren Menge Eisen, 5 bis 6 Gramme, ausführen. Man entwickelt das Wasserstoffgas wie oben und lässt es durch eine Lösung von Silbersalpeter gehen, um Schwefelwasserstoff aufzunehmen, ebenfalls in dem bei Meteoriten beschriebenen Absorptionsapparate, verbindet durch Oeffnung des oberen Quetschhahnes den Gasometer mit der Entwicklungsflasche und lässt erkalten. Man liest nun das Volum des entwickelten Gases an dem Gasometer ab.

Die Verbrennung des Gases kann nun mit jedem beliebigen Theile des Gases ausgeführt werden. Man treibt einen Theil des Gases aus dem Gasometer in eine Chlorcalciumröhre und dann durch glühendes Kupfer-

*) Dessen Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 74.

oder Eisenoxyd und bestimmt die Kohlensäure nach Gewicht wie oben. An dem Gasometer liest man den verbrauchten Theil des Gases ab und berechnet aufs Ganze.

3) Schwefel.

Bei dieser Bestimmung erhält man zugleich den Gehalt an Schwefel aus der eine Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd enthaltenden Absorptionsröhre, indem man den schwarzen Niederschlag auf einem Filtrum auswäscht, und nach Verbrennung des Filters in einem Strome von Wasserstoff glühet. Es bleibt dann metallisches Silber übrig.

Oder man bringt das Filtrum sammt Niederschlag in ein Glas, setzt reines kohlensaures Kali hinzu und leitet Chlorgas hinein, bis das schwarze Schwefelsilber in graues Chlorsilber verwandelt ist. Es wird filtrirt, mit Salzsäure und Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt und bestimmt.

4) Mangan.

Die Flüssigkeit von der Kohlenstoffbestimmung kann dazu verwendet werden. Sie wird filtrirt und kochend mit chlorsaurem Kali oxydirt (Prüfung mit Kaliumeisencyanid auf einem Teller), der grösste Theil der freien Säure mit reinem Natron abgestumpft, dann noch soviel allmälig zugesetzt, bis ein sich nicht mehr lösender Niederschlag von Eisenoxydhydrat entsteht. Es wird dann mit viel Wasser verdünnt und in einer geräumigen Porzellanschale gekocht, wodurch sich alles Eisenoxyd abscheidet. Dessen muss man aber gewiss sein. Man lässt etwas absetzen und macht eine Tüpfelprobe auf einem Porzellanteller mit Blutlaugensalz. Sollte diese ansprechen, so wird noch einmal mit kleinen Mengen Natronhydrat erhitzt, bis diese Probe negativ ausfällt. Die Flüssigkeit muss aber immer noch sauer reagiren. Es wird filtrirt. Im Filtrate können ausser Mangan Kobalt und Nickel sein. Wenn man auf die beiden letzten nicht achtet, so kann man das Mangan sogleich mit kohlensaurem Natron oder mit unterschwefligsaurem Natron und Natronhydrat fällen, und geglüht als Mn_3O_4 wägen. Die Bestimmung von Kobalt und Nickel hat keinen praktischen Werth, da sie nicht nachtheilig auf das Eisen wirken, immer nur als Minima vorhanden sind und beim Puddeln ausgeschieden werden.

5) Silicium.

Bei der Auflösung des Eisens in Königswasser und Eindampfung zur Trockne scheidet sich die Kieselerde als unlöslich aus. Nach Wiederaufnahme in Salzsäure und Auswaschen bleibt sie auf dem Filtrum mit

Eisenoxyd und Kohle gemengt zurück. Sie wird vom Filtrum genommen ehe sie ganz trocken ist, das Filtrum im verschlossenen Platintiegel erst verkohlt, dann nach Abnahme des Deckels verbrannt, die Kieselerde zugesetzt und ein Gemenge von reinem kohlensaurem Kali und Natron, sowie etwas Salpeter geschmolzen, gelöst, filtrirt und mit Salzsäure zur Trockne gebracht, dann in gewöhnlicher Weise bestimmt. Alle diese Operationen sind bei Kieselerde gefährlich wegen leicht vorkommender Verluste. Ich habe sie deshalb auch nach Verbrennen des Filters mit doppelt schwefelsaurem Kali geschmolzen und nach dem Aufweichen auf dem Filtrum gesammelt und bestimmt. Durch das doppelt schwefelsaure Kali verbrennt die Kohle und alle Oxyde lösen sich auf. Die ausgeschiedene Kieselerde war weiss und rein.

6) Kupfer.

Bei der Auflösung in Schwefelsäure bleibt das Kupfer metallisch im Rückstande. Man löst in etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt kochend mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag muss noch ferner behandelt werden, durch Auflösen in etwas Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne mit Schwefelsäure, Lösen, Zusatz von Jodkalium und Stärke und Ausmessen mit $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron.

Eine Untersuchung auf Schlackenantheile ist ebenso unsicher als wenig bedeutend. Solche zufällig in einer kleinen Probe mechanisch eingemengte Stoffe erlauben keinen Schluss auf die ganze Masse. Zudem giebt es kein Mittel, die Trennung sicher zu bewirken, da sogar beim Glühen in Chlorgas die Schlacke angegriffen wird und Chlorcalcium abgiebt. Bei den wenigen darauf gerichteten Analysen ist ihre Bestimmung auch nur nach dem Kieselerdegehalt der in Chlorgas übrig bleibenden Stoffe und nach einer Analyse der wirklichen Schlacke durch Berechnung ausgeführt worden*).

---

*) Analyse des Hohenrheiner Spiegeleisens, vom Verf.

1) Eisen. 0,5 Grm. in verdünnter SO_3 gelöst = 81,1 CC. Chamäleon. 0,5 Grm. reiner Eisendraht = 89,4 CC.; also Eisen = $\frac{81,1}{89,4}$ = 90,71 Proc.

2) Mangan. 5 Grm. in ClH gelöst, mit chlorsaurem Kali oxydirt, Eisenoxyd gefällt, Mangan mit kohlensaurem Natron gefällt, gab Mn_3O_4 = 0,3051 Grm. = 0,2531 Grm. Manganmetall = 5,062 Proc.

3) Phosphor. Das Eisenoxyd aus 2) mit Schwefelammonium digerirt, filtrirt, mit Magnesiamixtur gefällt gab 0,005 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde. Diese enthalten 0,00139 Grm. Phosphor = 0,0278 Proc.

4) Schwefel. a) Gas von 5 Grm. durch Silberlösung. Schwefelsilber in Wasserstoff geglüht gab metallisches Silber 0,028 Grm., äquivalent mit 0,0041 Grm. Schwefel = 0,082 Proc.

b) 10 Grm. Eisen in SO_3 gelöst, Gas durch Silberlösung, Schwefelsilber in kohlensaurem Kali mit Chlor behandelt, filtrirt, mit Chlorbaryum gefällt, gab 0,060 Grm. schwefelsauren Baryt, äquivalent mit 0,0092 Grm. Schwefel = 0,092 Proc. Schwefel. Mittel aus a) und b) = 0,087 Proc. S.

Kohlenstoff im Graphit.

Der Werth des Graphits hängt wesentlich von seinem Kohlenstoffgehalt, d. h. vom Mangel anderer unorganischer Stoffe ab. Zwei Methoden sind zu dieser Bestimmung von Wilh. Gintl*) angegeben worden. §. 196.

1) Der bei 150 bis 180° C. getrocknete Graphit wird gewogen in einem kleinen Glasröhrchen aus schwerschmelzbarem Glase, von 100 bis 120^{mm} Länge und 10^{mm} Weite, mit der 20fachen Menge frisch geglühten Bleioxydes gemengt und dann vor einer Gebläselampe eingeschmolzen. Diese Operation kann bei kleinen Mengen Graphit in 10 bis 15 Minuten vollendet sein. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure, von welcher $^{6}/_{22}$ den Kohlenstoffgehalt geben.

2) Man vermischt eine gewogene Menge des Graphits aufs Innigste mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Kali, bringt das Ganze in einen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt so lange bis kein unveränderter Graphit mehr wahrzunehmen ist. Aus der erhaltenen Schmelze soll die Kohlensäure durch Verlust mit einem der oben (S. 493) beschriebenen Apparate bestimmt werden, wobei man natürlich jeden Verlust beim Umfüllen zu vermeiden hat. Oder man fällt die gelöste und filtrirte Schmelze kochend mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und erhält den Werth des Kohlenstoffs im kohlensauren Kalk oder Baryt, wobei nur die Möglichkeit zu beachten ist, dass auch kieselsaurer Kalk gefällt werde.

Die erste Bestimmungsweise ist einleuchtend, wenn überschüssiges Bleioxyd vorhanden ist, dagegen die zweite nicht gegen Einwurf frei. Wenn die Salpetersäure 4 At. Sauerstoff abgiebt, so entstehen 2 At. Kohlensäure, die aber nur 1 At. Kali zur Bindung vorfinden; nimmt man an, dass sie nur 2 At. Sauerstoff abgebe, so wird gar keine Basis frei, weil dann salpetrigsaures Kali bleibt. Es müsste also kohlensäurefreies

---

5) Silicium. 5 Grm. Eisen gaben 0,065 Grm. SiO_2, also 100 Grm. Eisen = 1,300 Grm. SiO_2 = 0,6123 Proc. Silicium.

6) Kohlenstoff. 5 Grm. Eisen mit Jod gelöst, der Rest verbrannt, gab 0,640 Grm. CO_2 = 0,1745 Grm. Kohlenstoff = 3,49 Proc.

Addition:	Eisen	90,7100 Proc.
	Mangan . . .	5,0620 „
	Phosphor . .	0,0278 „
	Schwefel . .	0,0870 „
	Silicium . .	0,6123 „
	Kohle . . .	3,4900 „
	Summa . . .	99,9891

*) Sitzungsberichte der Akad. z. Wien v. 16 Apr. 1868; Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, 422.

Alkali vorher dem Salpeter zugesetzt werden, um das Entweichen der Kohlensäure zu verhindern. Alsdann aber würde die Fällung mit Chlorcalcium unzulässig. Wenn aber, wie es am wahrscheinlichsten ist, der Stickstoff der Salpetersäure als solcher austritt, so werden von den 5 At. Sauerstoff $2^1/_2$ At. Kohlensäure gebildet, die unmöglich Bindung finden können. In diesem Falle sind die mit der Bleioxydbestimmung übereinkommenden Resultate der zweiten Methode unbegreiflich.

Braunstein.

§. 197. Die Analyse des Braunsteins ist ein Gegenstand von technischer Bedeutung geworden, da aller Braunstein nach seinem Gehalte verkauft wird.

Das nächste, was zu einer Braunsteinanalyse gehört, ist das richtige Ziehen der Probe. Es ist nicht damit gethan, dass man von einem grossen Haufen hier und dort einige Stücke herausnimmt und dem Chemiker einen Sack voll solcher Stücke zuschickt. Nähme der Analytiker aus diesem Sacke ein Stück heraus, so würde er den Gehalt dieses Stückes, aber nicht den durchschnittlichen Gehalt des ganzen Haufens finden. Um dies zu erreichen wird der Haufen nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten durchstochen, und alle 5 oder 10 Spaten ein Spaten voll zur Seite auf einen festen Boden hingeschüttet. Beim Verwägen ins Schiff wird alle 50 Centner eine Schaufel voll in einen verschliessbaren Kasten gelegt. Diese Menge, welche selbst einen kleinen Haufen ausmacht, wird mit einem Hammer zu gleich grossen Stücken von dem Umfange einer Wallnuss zerschlagen, und diese untereinander geschaufelt. Daraus werden einige Spaten voll herausgenommen und in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, nach inniger Mischung etwa eine Handvoll davon herausgenommen und in dem gereinigten Mörser zu feinen Körnern, etwa wie Schiesspulver, zerstossen. Gesiebt wird niemals, weil alsdann der Mulm vorzugsweise durchfallen würde. Von diesem groben Pulver erhält der Chemiker 1 oder 2 Unzen. Er hat nun zuerst eine zu wenigstens zwei Analysen mehr als genügende Menge herauszunehmen und im Achat- oder Porzellanmörser sehr fein reiben zu lassen. Hierauf kommt Alles an, denn ein Braunsteinmuster, welches gröbliche Stücke enthält, lässt sich nicht ganz aufschliessen. Es bleiben immer schwarze Körner am Boden des Glases liegen, und die Gasentwicklung mit Kleesäure hört nach langer Zeit nicht auf, oder kann durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden. Von der ungenügenden Vertheilung des Pulvers kommen sehr viele Differenzen bei wiederholten Analysen her.

Das Pulver muss nun, da der Braunstein meist unter freiem Himmel aufbewahrt wird, getrocknet werden. Dies ist einer der streitigen Punkte zwischen dem Braunsteingrubenbesitzer und dem Chemiker. Da der Erste ein Interesse daran hat, den möglichst höchsten Procentgehalt herauszubringen, so verlangt er ein scharfes Austrocknen auf offenem Feuer, und man ist mit dieser Operation so weit gegangen, dass man den Braunstein bis fast zum Glühen erhitzt hat. Da aber der meiste Braunstein auch Manganoxydhydrat oder Manganit enthält, welcher die Formel $Mn_2O_3 + HO$ hat, worin das Wasser 10,11 Proc. ausmacht, so verliert auch dieses Oxyd sein Wasser, und der Braunstein erscheint stärker, als er ist. Verliert der Braunstein 10 Proc. Wasser durch Trocknen, so erhält der Käufer von dem Gehalte, wie ihn die Analyse angiebt, nur 90 Pfund statt 100. Die hiesigen Braunsteine verlieren, wenn sie bereits das hygroskopische Wasser verloren haben, noch 7 bis 8 Proc. an Gewicht, wenn man sie in Porzellanschalen auf freiem Feuer trocknet. Es zeigt sich dabei ein wirkliches Aufwallen des Pulvers, wie beim Brennen der kohlensauren Magnesia. Offenbar ist es wider allen Fug und Recht, dem Braunstein vor der Analyse einen Wassergehalt zu entziehen, der ihm eigenthümlich ist, und der nicht von zufälligen Ereignissen, wie Regen, Waschen, herrührt, denn der Käufer bekommt dieses Wasser in jedem Falle zugewogen. Das sogenannte scharfe Austrocknen hat nun noch den Nachtheil, dass der so getrocknete Braunstein, in welchem durch den Verlust des Wassers alle Poren geöffnet sind, im höchsten Grade hygroskopisch ist, so dass ein sicheres Auswägen gar nicht mehr möglich ist. Ein solcher rasch gewogener Braunstein zieht auf der Wage in wenigen Minuten so viel Wasser an, dass die Seite der Wage, wo der Braunstein liegt, zum Heruntersinken und Aufschlagen kommt, und man kann nicht wissen, wie viel er schon vor dem Einstehen der Wage angezogen hatte. Es kommt deshalb zunächst auf ein richtiges und gleichmässiges Austrocknen der Probe an.

Fresenius hat über diesen Gegenstand eine besondere Untersuchung angestellt, und die Resultate derselben in einem Circular an die Käufer und Verkäufer von Braunstein unter dem 18. November 1854 mitgetheilt.

100 Thle. lufttrockner Braunstein, welcher in diesem Zustande, nach der Methode von Fresenius selbst analysirt 65,536 Proc. MnO_2 zeigte, verloren:

getrocknet bei	nach Stunden	Wasser	zeigte analysirt Proc. MnO_2
100° C.	3	3,20	67,01
110° „	1¼	3,36	67,81
140° „	1½	4,24	68,44
180° „	1½	5,22	69,15
200° „	1	5,77	69,54
220° „	1½	6,16	69,83
240 bis 250° C.	Das Gewicht blieb constant.		

Durch Glühen gab der Braunstein, ausser dem entweichenden Sauerstoff, noch 1,08 Proc. Wasser ab. Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Temperatur, bei welcher der Braunstein getrocknet wird, und ebenso die Dauer des Trocknens sind von Einfluss auf den Wassergehalt desselben, und es führt somit jedes Trocknen des Braunsteins zu einem festen Ziele, wenn es bei einer bestimmten Temperatur geschieht und so lange fortgesetzt wird, bis bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2) Der Unterschied im Hyperoxydgehalt, welchen ein bei 100° C. getrockneter Braunstein gegenüber einem bei 220 bis 250° getrockneten zeigt, beträgt etwa 3 Proc. Dieser Ausspruch bedarf einer Erläuterung. Wenn die Braunsteine reines Hyperoxyd und Wasser enthalten, so würde durch den Verlust von 6 Proc. Wasser der Braunsteingehalt auch um 6 Proc. steigen. Nun enthalten aber die meisten rheinischen Braunsteine und viele andere neben dem reinen Hyperoxyd auch niedere Oxydationsstufen, z. B. Manganit von der Formel $Mn_2O_3 + HO$, dessen Atomgewicht 79,14 ist. Dieser Manganit kann ebenfalls, um auf Oxydul zurückzugehen, 1 Atom Sauerstoff abgeben, folglich sind 79,14 Theile Manganit = 43,57 Theilen Manganhyperoxyd, oder 100 Manganit sind = 55 Pyrolusit. Der Manganit enthält nun 10 Proc. Wasser; entzieht man dies durch Austrocknen, so bleiben 90 wasserleeres Mn_2O_3 = 55 Pyrolusit, also 100 wasserleeres Mn_2O_3 = 60,1 Pyrolusit. Man sieht also hier, dass wenn der Manganit 10 Proc. Wasser verliert, sein scheinbarer Pyrolusitgehalt nur um 5 Proc. steigt.

Ganz damit übereinstimmend sind die Resultate von Fresenius, wo das verlorene Wasser 6,16 Proc. ausmachte, die Zunahmen an Hyperoxyd aber nur 2,82 Proc. betrugen.

Der Braunstein muss nun in jedem Falle, um ihn von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, und ich glaube, dass 120° C. eine richtige Temperatur sei, wobei

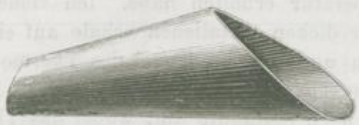
alles hygroskopische Wasser entfernt ist und die etwa vorhandenen Hydrate nicht zersetzt werden. Das Erwärmen in flüssigen Bädern ist eine sehr unangenehme Arbeit, die nicht einmal die Sicherheit giebt, dass der Körper wirklich die verlangte Temperatur erhalten habe. Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein in einer dicken metallenen Schale auf einer kleinen Weingeistflamme zu erhitzen und mit der Kugel des Thermometers selbst umzurühren. Sobald das Thermometer 110° C. erreicht hat, entferne ich vom Feuer, und rühre noch beständig um, wobei das Thermometer noch bis 120° C. steigt. Alsdann setze ich die Metallschale unter eine Glasglocke mit Chlorcalcium und lasse darin erkalten, ehe zum Auswägen geschritten wird.

Diese Ansichten sind von Fresenius in einem zweiten Circulare an die Braunsteinverkäufer und Käufer, vom 27. Januar 1855, durch Versuche bestätigt worden. Er ging davon aus, dass der Braunstein das hygroskopisch vorhandene und durch Erwärmung verflüchtigte Wasser in der Luft wieder anziehen müsse, dagegen das chemisch gebundene Wasser nicht mehr anziehen könne, welchem Schlusse man nichts Gegründetes entgegensetzen kann. Hierbei fand er nun, dass ein bei 120° C. getrockneter Braunstein seinen ganzen Verlust an Gewicht durch Stehen an der Luft wieder ergänzte, dagegen über 150° C. erhitzt, sich nicht mehr auf das frühere Gewicht stellte, demnach schon chemisch gebundenes Wasser verloren haben musste. Von 120° bis 150° C. war fast gar keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Es dürfte deshalb das Austrocknen des Braunsteins bei 120° C. in Zukunft als Norm angenommen werden. Fresenius hat einen zweckmässigen Apparat angegeben, um diese Austrocknung zu bewirken. Er besteht aus einer 210^{mm} Durchmesser und 37^{mm} Dicke habenden gusseisernen Scheibe, welche 16 Pfund wiegt. Diese Scheibe kann durch Weingeist, Gas- oder Kohlenfeuer erwärmt werden. Es dürfte jedoch für eine einzelne Probe diese Austrocknung mehr Mühe und Zeitverlust veranlassen, als die Analyse selbst, aus welchem Grunde ich das stundenlange Erwärmen in dünner Schicht durch das schneller wirkende Umrühren mit der Kugel des Thermometers selbst ersetzt habe.

Das Auswägen geschieht nun rasch auf der bereits in Ordnung gebrachten und belasteten Wage. Um hier jede Gewichtszunahme während des Wägens zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, den getrockneten Braunstein in einem verschlossenen Glase auf der Wage ins Gleichgewicht zu bringen, dann eine beliebige Menge desselben in das zur Analyse bestimmte Glas auszuschütten und nun den Gewichtsverlust der ersten Flasche zu bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings sehr sicher, allein es hat den Nachtheil, dass zu jeder Analyse andere Mengen Braunstein kommen, und dass nun jede Analyse mit einer weitläufigen Rechnung geschlossen werden muss. Die Operation hört dadurch auf eine technische zu sein, welche möglichste Einfachheit und Gleichheit der einzelnen Operationen verlangt.

Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein auf einer guten Wage und in einem Schiffchen aus Messingblech abzuwägen. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten glänzenden Messingblech, und wiegt, in einem besonderen Falle, $6^1/_2$ Grm. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in das Zersetzungsgläschen bringen, ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt.

Fig. 133.



Wägeschiffchen.

Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10^{mm}; und ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt. Während des Wägens auf einer mit einer guten Arretirung versehenen Wage ist die Gewichtszunahme nicht bemerkbar, denn nach geschehenem Einstehen der Zunge bleibt die Wage noch eine Zeitlang stehen. Erst nach einigen Minuten senkt sich die Schale, auf welcher das Pulver liegt. Das genaue Abwägen geschieht mittelst eines sehr dünnen langstieligen Löffelchens aus Messing oder Argentan. Dieses Abwägen geht jeder Analyse voran, und wir hätten nun auf die eigentliche Analyse selbst zu kommen.

Es giebt so viele verschiedene Methoden, den Braunstein auf seinen Gehalt an Hyperoxyd auf gewichts- oder maassanalytischem Wege zu prüfen, dass es wirklich schwer hält, darunter eine Wahl zu treffen. Die Gründe, welche bei dieser rein technischen Analyse leiten, sind wissenschaftlicher und praktischer Natur. Die wissenschaftlichen betreffen die Schärfe und Sicherheit der Methode, die praktischen die leichte Ausführbarkeit. So viele maassanalytischen Methoden auch angegeben worden sind, und eine wie grosse Vorliebe ich für diese Arbeiten habe, so will ich doch bekennen, dass ich mich Jahre lang nur der Fresenius-Will'schen Gewichtsanalyse bedient habe, und dass ich sie für gewöhnliche Techniker auch jetzt noch für sehr zweckmässig halte. Ich will deshalb hier ausnahmsweise diejenige Modification dieser Operation beschreiben, deren ich mich zu mehr als tausend Analysen bedient habe.

Bekanntlich zersetzt sich das Manganhyperoxyd (MnO_2) mit Kleesäure ($C_2O_3 + 3$ Aq.) in der Art, dass 1 Atom Kleesäure aus dem Manganhyperoxyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt und in 2 Atom Kohlensäure sich verwandelt, während das Hyperoxyd in Manganoxydul (MnO) übergeht. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert, dass sich kleesaures Manganoxydul bildet, in welchem Falle man nur eine grössere Menge Kleesäure anwenden müsste, und bewirkt, dass die Zersetzung lebhafter vor sich gehe und sich rascher vollende. Da das Atom des Mangans 27,57 ist, so wiegt 1 Atom Hyperoxyd $27,57 + 16 = 43,57$, und diese erzeugen 2 Atom Kohlensäure, welche 44 wiegen. Es ist also ganz nahe

das Gewicht der entweichenden Kohlensäure gleich dem des zerstörten Hyperoxydes, und insofern ein scharfes Maass desselben. Als man das Atom des Mangans = 28 annahm, war diese Gleichheit vollständig, indem nun MnO_2 und $2\,CO_2$ gleichviel, nämlich 44 wogen. Das Verhältniss nahm auch Thomas Thomson an, von dem eigentlich diese Methode herrührt (vergl. Ann. d. Pharmacie 19, 194. Es kommt deshalb bei der Gewichtsanalyse darauf an, das Gewicht der entweichenden Kohlensäure ganz allein bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke muss das entweichende kohlensaure Gas vollkommen ausgetrocknet werden. Dies geschieht in dem Fresenius-Will'schen Apparat durch Schwefelsäure, welche in dem einen der beiden Gläser enthalten ist. Ich habe jedoch gefunden, dass bei stürmischer Entwicklung und starker Erhitzung der Flüssigkeit oft sichtbare Wasserdämpfe aus dem Apparat entweichen, welche durch das einmalige Durchstreichen durch eine nicht sehr hohe Schicht Säure durchaus nicht entwässert waren.

Wägt man 2,97 Grm. Braunstein ab, so würden diese, wenn sie rein waren, 3,00 Grm. Kohlensäure entwickeln. 300 Centigramme würden also 100 Proc. vorstellen; es sind demnach die Zahl der Centigramme Kohlensäure, durch 3 dividirt, gleich den Procenten an reinem Hyperoxyd. Man stellt sich zweckmässig ein Braunsteingewicht von 2,97 Grm. aus einem Stück Argentanblech dar, um nicht jedesmal 7 Gewichtstücke auflegen zu müssen.

Sobald die erste Portion Braunstein von 2,97 Grm. abgewogen ist, werfe man sie aus dem Schiffchen (Fig. 133) in die Flasche des Apparats Fig. 134, und wäge sogleich eine neue ab, die man zur Wiederholung im Schiffchen selbst lässt oder auf Glanzpapier absetzt. Man gebe dann etwa 30 bis 40 CC. Wasser in die Flasche und giesse durch die mit Bimssteinstückchen gefüllte Röhre 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure, wenn diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Es fliesst deshalb eine gleiche Menge Schwefelsäure in die Flasche ab, und die Bimssteinstücke sind vor jeder Operation mit unverdünnter Schwefelsäure getränkt. Wären etwa kohlensaure Erden in dem Braunstein enthalten, so werden diese durch die Schwefelsäure und die durch sie veranlasste Erwärmung zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug dieser Abänderung der Methode, dass sie den Fehler der kohlensauren Erden in jedem Falle und

Fig. 134.

Gewichtsanalyse von Braunstein.

ohne besondere Prüfung beseitigt, während bei der reinen Fresenius-Will'schen Methode nur neutrales kleesaures Kali oder Natron zum Braunstein kommen, die kohlensauren Erden also gar nicht bemerkt, und wenn sie nicht vorher entfernt werden, als Hyperoxyd in das Resultat eingehen. Man sauge nun die Flasche einmal leicht aus, für den Fall, dass sich Kohlensäure aus Erdsalzen entwickelt hätte. Zu diesem Zwecke ist eine Glasröhre durch den Stopfen angebracht, welche oben mit einem kleinen Stückchen einer vulcanisirten Kautschukröhre endigt, welches Röhrchen selbst mit einem Holzpflöckchen geschlossen wird. Dieser Schluss ist hermetisch und dem Wachspfropf bei weitem vorzuziehen. Diese Röhre reicht bis dicht über die Flüssigkeit oder auch hinein, wenn man will. Man entfernt den Holzpflock und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs. Man setzt das Holzpflöckchen wieder auf, und bringt den Apparat auf die Wage. Daneben stellt man ein kleines oben enger werdendes Becherchen von Messingblech oder ein Stück einer Glasröhre, an die man, wenn der Boden geschmolzen ist, auf einem Ziegelsteine einen flachen Boden anstösst. In dieses Becherchen kommt die nöthige Menge krystallisirter Kleesäure. Da 1 Atom Manganhyperoxyd (= 43,57) gerade 1 Atom krystallisirte Kleesäure (= 63) zersetzt, so würden die nahezu 3 Grm. Braunstein, wenn sie reines Hyperoxyd wären, 4,3 Grm. Kleesäure erfordern. Da die meisten Braunsteine nicht weit von 60 Proc. Manganhyperoxyd kommen, so wägt man einmal 4 Grm. Kleesäure ab, schüttet sie in das Becherchen und macht sich eine Marke daran, oder schneidet den Rand, wenn es von Messing ist, so weit ab, dass es von den 4 Grm. Kleesäure gefüllt wird. Man hat alsdann ein bequemes Maass einer in jedem Falle mehr als genügenden Menge Kleesäure, worauf es doch ankommt. Dieses mit Kleesäure gefüllte Becherchen setzt man neben den Apparat, Fig. 134, auf die Wage und tarirt genau ab. Alsdann nimmt man den Apparat herunter, öffnet ihn mit der linken Hand, wirft mit der rechten den Inhalt des Becherchens in die Flasche, verschliesst dieselbe sogleich mit dem Korke und bringt das Becherchen, selbst mit einigen Resten Kleesäure, auf die Wage zurück.

Es beginnt nun sogleich eine lebhafte Gasentwicklung und die schwarze Farbe des Gemenges geht ins Braune über und wird zuletzt rein braun. Am Boden der Flasche sieht man, ob noch unzersetzte Braunsteinkörnchen vorhanden sind. Man erwärmt, wenn die freiwillige Entwicklung nachgelassen hat, den Apparat auf einer kleinen Spiritusflamme, wodurch sogleich wieder Gasentwicklung eingeleitet wird. Diese Erwärmung ist nicht zu versäumen, da bei der ersten Operation oft 4 bis 6 Proc. Braunstein unzersetzt bleiben. Man setzt die Erwärmung so lange fort, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, was man sehr leicht von einem anfangenden Kochen unterscheiden kann. Damit bei dieser Operation der Kork keine Feuchtigkeit verliere, tränke man ihn vorher mit geschmolzenem gelben Wachs oder mit etwas Talg, was noch nebenbei den Vortheil hat, den Kork gegen die unvermeidliche Berührung

mit Schwefelsäure zu schützen. Wenn die Zersetzung vollständig stattgefunden hat, was man an der ganz ruhigen Oberfläche der Flüssigkeit und dem rothen Ansehen der Bodenfläche erkennt, so saugt man die Luft aus, indem man vorher den Holzpfropf entfernt hat. Es wird dadurch die Kohlensäure, die in dem Luftraume enthalten ist, entfernt. Ohne dieses Aussaugen macht man, je nach der Grösse des Apparats, einen Fehler von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. zu wenig. Man lässt nun den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust aufs Genaueste. Die erhaltene Zahl durch 3 dividirt und das Komma um zwei Stellen zur Rechten gerückt, giebt unmittelbar den Procentgehalt an reinem Manganhyperoxyd.

Es ist dies, nach meiner Erfahrung, eine sehr einfache und sichere Form der Gewichtsanalyse des Braunsteins. Der Apparat ist sehr leicht und gerade stehend, die Absorption des Wassers durch die in den Bimssteinstücken enthaltene Schwefelsäure, welche vor jedem Versuche in denselben Zustand gesetzt wird, sehr vollständig. Chlorcalciumröhren allein genügen nicht, indem sie bei der Feuchtigkeit des heissen Gases leicht verwässern, und nur mühsam wieder in den früheren Zustand gebracht werden können. Die künstlichen, sehr leichten, aus einem Stück geblasenen Glasapparate haben gar keinen praktischen Werth, weil man zwischen zwei Versuchen die entwässernde Schwefelsäure ausgiessen muss, um das untere Gefäss von dem übrigbleibenden Grand reinigen zu können. Dieses Ausgiessen der Schwefelsäure und Abputzen der Hälse ist eine so unangenehme Arbeit, dass man diese Apparate sehr bald wieder zur Seite legt. Wenn ein solcher Apparat wirklich förderlich soll angewendet werden können, so muss man acht bis zehn Analysen mit demselben hintereinander machen können, ohne an ihm etwas Wesentliches, als das Reinigen, vornehmen zu müssen, und dies bedingt immer, dass die Entwicklungsflasche leicht von dem übrigen Zubehör getrennt werden könne.

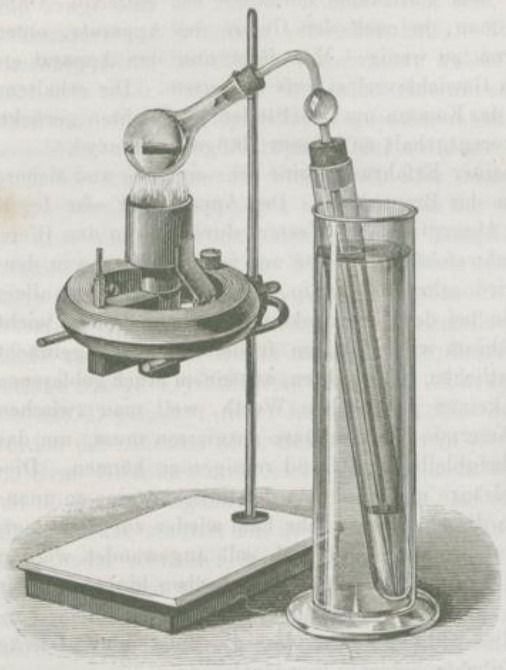
Von den übrigen Gewichtsanalysen ist die von Fuchs vorgeschlagene mit metallischem Kupfer nur bei eisenfreien Braunsteinen anzuwenden, die äusserst selten vorkommen und immer eine Prüfung auf Eisenoxyd voraussetzen.

Die eben beschriebene Methode gehört auch noch nicht zu den schärfsten analytischen Operationen. Der Grund davon liegt in dem pulverigen Zustande des Braunsteins, wodurch seine vollständige Aufschliessung von der Feinheit der Vertheilung abhängt, und dann in dem hygroskopischen Zustande grosser Glasflächen, dessen Einfluss nicht zu übersehen ist. Es ist gerade ein Vorzug der Maassanalyse, dass man von einer Menge solcher störender Nebenumstände, wie hygroskopische Flüssigkeit, Filterasche etc., ganz unabhängig wird.

1) Als maassanalytische Methode zur Braunsteinanalyse kann man jetzt die Austreibung des Chlors durch Salzsäure, Auffangen in Jodkalium und Bestimmung des freien Jods mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron als die vorzüglichste empfehlen, wie sie oben (S. 249) beschrieben wurde.

Der richtig getrocknete Braunstein wird zu 0,436 Grm. abgewogen und mit starker Salzsäure in einem kleinen Kölbchen destillirt. Man schlägt von einer Jodkaliumlösung, die 33 bis 34 Grm. im Liter enthält, so viele CC. vor, als man Procente Braunstein erwarten kann. Die Destillation ist in wenigen Minuten vollendet, und die Messung mit zehntelunterschwefligsaurem Natron sehr scharf und auf einen Tropfen genau endigend. Diese Methode hat noch den Vorzug, dass sie gerade dieselbe Zersetzung veranlasst, die bei dem technischen Gebrauche des Braunsteins stattfindet, nämlich die Destillation mit Salzsäure und Chlorbildung. Alle Braunsteinarten lösen sich in der kochenden Salzsäure vollständig auf, während gewisse harte Sorten der Einwirkung der Kleesäure in verdünnten Lösungen hartnäckig widerstehen. Alle fremden Körper, die mit dem Braunstein vorkommen können, wie kohlensaure Erden, Eisenoxyd, stören nicht im Geringsten. Das Urmaass in dieser Analyse ist das Jod, dessen Aequivalent zum Chlor sehr genau feststeht.

Fig. 135.



Chlordestillation.

2) Durch Kleesäure.

Es dient dazu dieselbe Lösung der Kleesäure, welche in der Alkalimetrie angewendet wird, nämlich 1 Atom = 63 Grm. krystallisirte Kleesäure aufs Liter. Da sich Kleesäure und Manganhyperoxyd zu gleichen Atomen zersetzen, so stellt 1 CC. verbrauchte Normalkleesäure genau $^1/_{1000}$ Atom Manganhyperoxyd in Grammen dar. Auf 100 CC. Normalkleesäure, welche 6,3 Grm. enthalten, würde genau $^1/_{10}$ Atom Manganhyperoxyd = 4,357 Grm. kommen, und beide sich vollständig zersetzen. Wenn demnach die verbrauchten CC. Normalkleesäure direct Procente von MnO_2 vorstellen sollen, so muss man von der Braunsteinprobe 4,357 Grm. abwägen. Allein zu einer guten Analyse ist auch die Hälfte dieses

Gewichtes oder 2,178 Grm. Braunstein hinreichend, und man hat dann nur die verbrauchten CC. Normalkleesäure doppelt zu nehmen, um die Procente zu erhalten. Die Operation führt sich alsdann in der folgenden Art aus.

Man wägt genau 2,178 Grm. des getrockneten feingepulverten Braunsteins ab und bringt ihn in eine passende Kochflasche, lässt aus der Quetschhahnbürette ungefähr 30 CC. Normalkleesäure zufliessen, und giebt dann mit einer Pipette, Fig. 136, 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Flasche bedeckt man lose mit einem Uhrglase oder Trichter und lässt das kohlensaure Gas feucht entweichen. Wenn die freiwillige Gasentwicklung bei öfterem Umschütteln nachlässt, bringt man sie durch Erwärmung wieder hervor und sieht, ob noch unzersetzter Braunstein am Boden liegt. In diesem Falle lässt man noch fernere 5 oder 10 CC. Normalkleesäure aus derselben Bürette hinzufliessen. Nimmt man von vornherein sogleich 50 CC. Normalkleesäure, so hat man, da diese 100 Proc. vorstellen, in jedem Falle genug. Nur muss man dann bei schwachen Braunsteinsorten unnöthig viel Kleesäure mit dem Chamäleon zurückmessen. Wenn die Gasentwicklung in der Wärme nachgelassen hat, giesst man mit befettetem Rande die trübe Flüssigkeit in ein 300 CC. haltendes Glas ab, giebt auf den Rest noch 2 bis 3 CC. Normalkleesäure und etwas Schwefelsäure, und erwärmt wieder, wobei sich dann bei reinen Flüssigkeiten und grösserem Schwefelsäuregehalt noch einmal Gasentwicklung einstellt, welche in der ganzen Masse nicht mehr zu erregen war. In dieser Art wird der Braunstein vollständig aufgeschlossen. Die Kleesäure hat vor anderen Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Zinnchlorür, den wesentlichen Vorzug, dass ihr Zersetzungsproduct gasförmig ist, wodurch es möglich wird, an dem Aufsteigen der Blasen die letzten Spuren der Entwicklung und die Vollendung der Aufschliessung zu erkennen. Sie hat aber auch noch den grossen Vortheil, dass sie gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht empfindlich ist, wie das Eisen- und Zinnsalz, und dass fortgesetzte Erwärmung und längeres Stehen an der Luft die Resultate nicht ändert, was bei jenen wohl der Fall ist. Man kann eine angefangene Arbeit beliebig lange stehen lassen und mit demselben Resultate zuletzt beendigen.

Fig. 136.

Schwefelsäureflasche.

Wenn der Braunstein ganz aufgeschlossen ist, spült man ihn mit Wasser in die 300 CC. Flasche, füllt diese bis an den Strich an und schüttelt tüchtig um. Es hängt nun davon ab, ob die Flüssigkeit braunroth oder nur weiss getrübt ist, ob man sogleich die unzersetzte Kleesäure abtitriren oder vorerst filtriren muss. Schlechte Braunsteinsorten scheiden eine grosse Menge Eisenocker ab, welcher sich schwer absetzt. In diesem Falle nimmt man eine Filtration vor. Da man von dem Filtrat nur 100 oder 200 CC. braucht, so wird nicht alles filtrirt, auch nicht ausgewaschen, sondern die trübe Flüssigkeit ohne Weiteres auf ein gutes Sternfilter vom besten Papiere gebracht. Aus dem Filtrat nimmt man 100 CC. mit einer Pipette heraus oder misst sie in einem 100 CC. Gläschen ab, wenn die Flüssigkeit bei guten Sorten nur weisslich getrübt erscheint, ohne Filtration, giesst sie dann in eine geräumige Flasche, giebt, ohne zu messen, noch etwa die doppelte Menge Wasser und noch etwas Schwefelsäure hinzu, und fügt nun aus der bis 0 gefüllten Gay-Lussac'schen Bürette das Chamäleon hinzu. Um hierbei gut beobachten zu können, kommt es auf einige nicht zu vernachlässigende Cautelen an.

Wenn eine manganoxydulhaltige Flüssigkeit, wie die vorliegende, mit Chamäleon, welches oft alkalisch ist, versetzt wird, so entsteht bald ein brauner Niederschlag oder eine Trübung, welche jede genaue Beobachtung der Farbe verhindert. Dies kann nur durch eine bedeutende Verdünnung und einen starken Säuregehalt (Schwefel- nicht Salzsäure) verhindert werden. Die Verdünnung und Ansäuerung ist erst dann genügend, wenn die ersten Tropfen der Chamäleonflüssigkeit die Flüssigkeit rein rosenroth färben. Es ist zu bemerken, dass ein starker Gehalt von Salzsäure und bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit zu Chlorentwicklung Veranlassung geben kann, was natürlich zu vermeiden ist. Wenn das Chamäleon von seiner Bereitung her Chlorkalium enthält, so schützt auch die Anwendung von reiner Schwefelsäure nicht gegen die Wirkung der Salzsäure. Man wird deshalb immer auch die Nase zu Hülfe nehmen und die Operation nur dann für gut halten, wenn keine Spur Chlor bemerkt worden ist, was übrigens sehr leicht zu treffen ist. Die ersten Tropfen Chamäleon färben die Flüssigkeit lebhaft roth, und diese Farbe bleibt eine Zeitlang stehen. Sobald sie aber verschwindet, giebt man gleich Chamäleon nach, und nun nimmt das Verschwinden der Farbe an Schnelligkeit so zu, dass man fast beständig unter fortwährendem Umschütteln zutröpfeln kann. Die anfänglich rein rosenrothe Färbung der Flüssigkeit geht bei concentrirten Flüssigkeiten anfänglich durch Braunroth in Braun, dann in Gelbbraun, dann in Gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende, wo die Farbe aus Rosenroth unmittelbar ins Farblose geht, giebt man das Chamäleon nur tropfenweise zu, wenn die vorherige Farbe bereits verschwunden ist. Auf einmal aber verschwindet die Farbe nicht mehr, und ein leicht rosenrother Stich bleibt fest stehen. Hat er in dieser Periode der Operation nur eine halbe Minute gestanden,

so ist die Arbeit als vollendet anzusehen, selbst wenn dieser Stich nach längerer Zeit verschwindet. Man notirt die verbrauchten CC. Chamäleon, und kann nun mit noch 100 CC. der Flüssigkeit dieselbe Bestimmung wiederholen. Sie stimmt damit immer auf $^1/_{10}$ CC., wenn nicht überstürzt worden ist. Die ganze Menge der Flüssigkeit (= 300 CC.) würde das Dreifache der zu 100 CC. verbrauchten Chamäleonmenge erfordert haben. Das Chamäleon selbst ist aber vorher auf die Normalkleesäure titrirt.

Will man sich die Mühe geben, die Chamäleonflüssigkeit so zu stellen, dass sie gerade ein Multiplum der Normalkleesäure ist, z. B. das Fünffache oder Zehnfache im Volum, so hat man die verbrauchten CC. Chamäleon nur mit 5 oder 10 zu dividiren.

Man reducirt nun die verbrauchten CC. Chamäleon auf Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Menge, die man erst jetzt ablesen kann, ab, und multiplicirt den Rest mit 2, wodurch man den Gehalt des Braunsteins an Manganhyperoxyd in Procenten erhält.

Dies Verfahren giebt sehr übereinstimmende Resultate. Die einzige Fehlerquelle, wenn man richtig getheilte Gefässe und Büretten hat, läge in der Unreinheit der Kleesäure. Vergleicht man, mit demselben Braunstein arbeitend, diese Methode mit der Fresenius-Will'schen, so kommen oft Differenzen von $^1/_2$ bis 1 Proc. positiver und negativer Natur heraus. Diese finden darin ihre Erklärung, dass bei der Wägungsanalyse die Aufschliessung in einer Operation stattfinden muss, weil man keine neue Kleesäure hinzubringen kann; bei der Maassanalyse kann man vollständiger aufschliessen. In diesem Falle giebt die Maassanalyse einen Ueberschuss.

Hat man bei der Gewichtsanalyse, um die Aufschliessung zu befördern, lange Zeit erhitzt, dass vielleicht Wasser entwichen oder der Kork ausgetrocknet ist, oder hat man zu warm ausgewogen, so giebt die Gewichtsanalyse einen kleinen Ueberschuss. Was für die Maassanalyse spricht, ist der Umstand, dass sie bei gutem Aufschliessen bei verschiedenen Operationen mit sich selbst übereinstimmende Resultate giebt, dass sie von dem Einflusse eines Verlustes an Wasser oder zu heissem Auswägen ganz unabhängig ist.

Beispiel. Titer: 1 CC. Chamäleon = 0,1846 CC. Normalkleesäure.

Von einem sehr schönen strahligen Pyrolusit wurden zweimal, dicht hintereinander, 2,178 Grm. abgewogen.

Die erste Portion erhielt 50 CC. Normalkleesäure und eine genügende Menge Schwefelsäure. Nach der Aufschliessung war die Flüssigkeit weisslich trübe. Sie bedurfte keiner Filtration. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, und $^1/_3$ davon oder 100 CC. abgemessen. Sie erhielten 5,8 CC. Chamäleon; das zweite Drittel erhielt 5,7 CC.; das Mittel 5,75 CC. Diese dreimal genommen geben 17,25 CC. Chamäleon im Ganzen. Nach dem obigen Titer des Chamäleons stellen diese 17,25 CC. Chamäleon

3,184 CC. Normalkleesäure vor. Diese von 50 abgezogen, lassen 46,816 CC.; und diese zweimal genommen, geben 93,6 Proc. MnO_2.

Die zweite Portion wurde in dem Apparate Fig. 134 (S. 559) nach der oben beschriebenen Methode zersetzt, und der Gewichtsverlust zu 2,046 Grm. bestimmt.

Da 44 Kohlensäure = 43,57 Manganhyperoxyd sind, so stellen die 2,046 Grm. CO_2 2,026 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2,178 Grm. enthalten waren, so sind sie $\frac{2,026 : 100}{2,178} = 93$ Proc. Differenz gegen die Maassanalyse = 0,6 Proc.

3) Durch Eisenoxydul.

Ein sehr gebräuchliches Reductionsmittel des Braunsteins in saurer Lösung ist das Eisen im Zustande von Oxydul. Indem der Braunstein mit der zugesetzten Salzsäure Chlor bildet, wird das Eisenoxydul durch dieses in Oxyd oder, was dasselbe bedeutet, in Chlorid verwandelt. Der Ueberschuss des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon gemessen. So lange Eisenoxydul vorhanden ist, wird nicht die kleinste Menge Chlor in Freiheit gesetzt. Die Digestion geschieht meistens in lufthaltigen Gefässen und bei dieser Gelegenheit oxydirt sich leicht ein kleiner Theil Eisen. Wenn auch das Eisen in stark saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht Sauerstoff aufnimmt, so geschieht dies dennoch bei höherer Temperatur sehr rasch. Ich habe oft bemerkt, dass heisse, eben bereitete und ganz farblose Eisenlösungen beim Wegnehmen des Kautschukventils nach wenigen Secunden eine gelbe Farbe zeigten. Das Eisen wird in vier verschiedenen Formen angewendet, um ein bestimmtes Gewicht Oxydul zu erhalten: 1) man löst eine gewogene Menge Eisendraht eben vor dem Versuche auf; 2) man wägt eine bestimmte Menge reinen Eisenvitriol ab; 3) man misst eine bestimmte Menge einer vorhandenen titrirten Eisenvitriollösung ab; 4) man wägt eine bestimmte Menge Eisendoppelsalz ab.

Die erste Methode wird von Levol angewendet. Das Auflösen einer grösseren Menge Eisendraht von 1 bis 2 Grammen ist eine langweilige Arbeit, welche oft eine Viertelstunde Zeit wegnimmt, und da sie vor jeder Analyse wiederholt werden muss, so entsteht dadurch ein Zeitverlust, der sich bei vielen Analysen addirt. Derselbe wird bei Anwendung der Kleesäure ganz vermieden. Während man zu jeder einzelnen Analyse den Eisendraht abwägen und lösen muss, ist bei der Kleesäure eine einzige Wägung und Lösung für 100 Analysen hinreichend.

Das Abwägen von Eisenvitriol ist bei Weitem leichter. Bei vielen Analysen von Eisenvitriol habe ich immer etwas zu wenig gegen das Atomgewicht erhalten. Ich schreibe dies der zwischen den Krystallplatten vorhandenen Mutterlauge zu. Ein ganz trockner säurefreier Eisenvitriol oxydirt sich leider zu leicht und wird in den Gefässen gelb, zuweilen sehr bald, dann auch wieder erst nach längerer Zeit. Ein säurehaltiger, also feuchter Eisenvitriol ist unbrauchbar, weil er zu wenig

Oxydul enthält. Da die Analyse eine Restanalyse ist, so erscheint das, was dem Eisenvitriol fehlt, als Ueberschuss von Braunstein. Je weniger Eisen als Oxydul übrig bleibt, desto stärker hätte der Braunstein gewesen sein müssen.

Hält man endlich eine Lösung von Eisenvitriol vorräthig, so muss man nach jeder längeren Unterbrechung sowohl diese Lösung durch Chamäleon, als auch das Chamäleon durch metallisches Eisen oder Eisendoppelsalz titriren.

Ihre einfachste Form hat die Braunsteinanalyse durch die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks oder des sogenannten Eisendoppelsalzes erhalten.

2 Atom dieses Salzes oder 392 Theile werden von 1 Atom Manganhyperoxyd oder 43,57 Theilen vollständig oxydirt; folglich kommen:

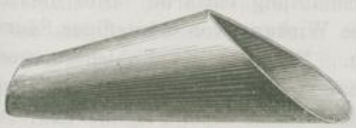
39,2 Theile auf 4,357 Theile Manganhyperoxyd
19,6 „ „ 2,178 „ „

Es zersetzt also 1 Grm. MnO_2 fast genau 9 Grm. des Eisendoppelsalzes, oder 1,111 Grm. MnO_2 zersetzen 10 Grm. Doppelsalz. Man wäge deshalb 1,111 Grm. Braunstein ab, und füge, wenn man den Braunstein unter 70 Procent schätzt, 7 Grm., wenn man ihn höher schätzt, 8 oder 9 Grm. Doppelsalz zu. In jedem Falle werden 10 Grm. ausreichen; da es aber unzweckmässig ist, weit über den wahren Gehalt zu gehen, weil man sonst zu viel Chamäleon rückwärts gebrauchen würde, so hält man sich in praktischen Fällen an einer auf Erfahrung gestützten Beurtheilung. Der Braunstein wird unter Zusatz von starker Salzsäure mit dem Eisendoppelsalze zersetzt und der Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse selbst wird in folgender Art vorgenommen:

Man wäge das Eisendoppelsalz in Mengen von 7 oder 8 Grm. genau ab und fülle dieselben in Glasröhren von der Dicke der gewöhnlichen Probirröhren. Hat man einmal das Schiffchen (Fig. 137) tarirt, so ist es zweckmässig, sich eine grössere Anzahl solcher Röhren zu füllen. Das Eisensalz darf keinen Staub oder Mulm enthalten, sondern muss aus ziemlich gleich dicken abgesiebten Stücken bestehen, damit nichts in der Glasröhre hängen bleibe. Die Röhren sind mit dem Gewichte des Inhaltes bezeichnet und gut verkorkt.

Fig. 137.

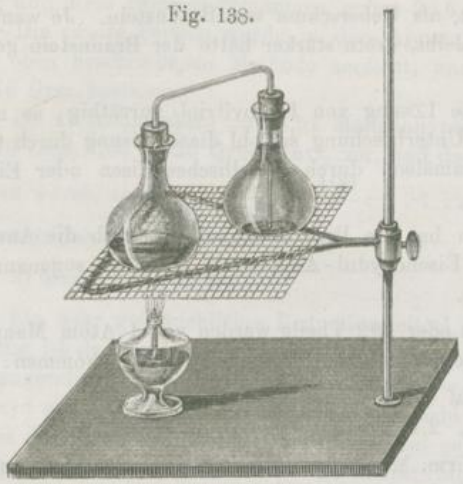


Wägeschiffchen.

Die Zersetzung des Braunsteins geschieht in dem umstehend gezeichneten Apparate (Fig. 138). Zwei kleine Kochflaschen mit ziemlich weitem Halse sind durch eine doppelt gebogene Glasröhre in Verbindung. Die-

selbe sitzt luftdicht mit einem Korke auf der Zersetzungsflasche (zur Linken), dagegen lose oder auch ohne Kork in der mit Wasser gefüllten Flasche zur Rechten. Das lange unten etwas verengte Ende der Glasröhre geht bis auf den Boden dieser Flasche. Das Wasser hat den Zweck durch Zurücksteigen in die erste Flasche die heisse Flüssigkeit in dieser zu verdünnen und abzukühlen und den Zutritt der Luft abzuhalten.

Fig. 138.



Braunsteinanalyse.

Man bringt die abgewogenen 1,111 Grm. Braunstein in die Zersetzungsflasche, entleert eine der mit dem Eisendoppelsalze gefüllten Röhren vollständig dazu und giesst sogleich reine Salzsäure hinzu, in jedem Falle einen ansehnlichen Ueberschuss. Um die in der Zersetzungsflasche enthaltene Luft zu vertreiben, werfe man einige erbsengrosse feste Stücke von doppelt kohlensaurem Natron hinzu und setze die Glasröhre fest ein. Es findet eine stürmische, aber kurz dauernde Kohlensäureentwicklung statt, welche allen Sauerstoff aus der Flasche austreibt. Die anzuwendende Salzsäure muss vorher geprüft sein, dass sie weder oxydirende noch reducirende Wirkung ausübe, d. h. weder Chlor noch schweflige Säure enthalte. Das Erste findet man, wenn man sie im verdünnten Zustande mit Stärkelösung und Jodkalium mischt, welche sie nicht blau färben darf; reducirende Wirkung erkennt man daran, dass die verdünnte Säure eine Chamäleonlösung entfärbt. Dies darf in keinem Falle stattfinden, mag nun diese Wirkung von schwefliger Säure, Eisenoxydul oder sonst was herrühren. Nachdem die Kohlensäuregas-Entwicklung nachgelassen hat, setzt man den Apparat, nach Anleitung der Zeichnung in Fig. 138, auf einem Drahtnetze einer Flamme aus, bis der Inhalt der Zersetzungsflasche vollkommen kocht, und lässt ihn einige Augenblicke kochen. Man erkennt das eigentliche Kochen an dem knatternden Geräusche der Dampfblasen in dem vorgelegten Wasser. Man entfernt die Flamme, wenn man sich überzeugt hat, dass der Braunstein vollkommen aufgeschlossen ist, was man an der hellen Farbe des Bodensatzes erkennt. Das vorgeschlagene Wasser wird nun bald durch den Luftdruck in die erste Flasche übergetrieben und man kann diese bequem abkühlen lassen, ohne Oxydation zu befürchten. Nachdem sich der Inhalt

etwas abgekühlt hat, was man auch durch Einsetzen in kaltes Wasser beschleunigen kann, spült man denselben von beiden Flaschen in eine grosse Kochflasche, welche schon Wasser enthält, aus, und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung. Den Titer des Chamäleons nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz, welches man ebenfalls in diesen Mengen abgewogen in kleinen Glasröhren oder Papierkapseln vorräthig halten kann.

Gesetzt 1 Grm. Salz erfordere M CC. Chamäleon und man habe den Braunstein unter 70 Proc. geschätzt, also 7 Grm. Doppelsalz genommen und rückwärts im Ganzen p CC. Chamäleon verbraucht, so findet die Proportion statt:

$$10\,M : 100 = 7\,M - p : x;$$

$$\text{also } x = \frac{10\,(7\,M - p)}{M}.$$

An die Stelle der Zahl 7 treten natürlich die angewendeten Grammen des Eisensalzes.

Beispiel: 1,111 Grm. Braunstein erhielt 7 Grm. Eisensalz, und rückwärts wurden 18 CC. Chamäleon verbraucht.

Titer: 1 Grm. Eisensalz = 21,4 CC. Chamäleon.

18 CC. Chamäleon sind nach dem Titer = 0,841 Grm. Eisendoppelsalz; diese von den angewendeten 7 Grm. abgezogen, lassen 6,159 Grm. = 61,59 Proc. oder nach der Formel:

$$x = \frac{10\,(7\,.\,21{,}4 - 18)}{21{,}4} = \frac{10\,.\,131{,}8}{21{,}4} = \frac{1318}{21{,}4} = 61{,}59 \text{ Proc.}$$

Diese Analyse hat vor der Kleesäureanalyse den Vorzug, dass man mit starker Salzsäure arbeiten kann, welche den Braunstein vollständig aufschliesst, während bei der Kleesäureanalyse ein eisenoxydhaltiger Thon ungelöst bleibt, welcher häufig eine Filtration nöthig macht. Der mit starker Salzsäure zersetzte Braunstein erlaubt bei bedeutender Verdünnung eine directe Bestimmung des überschüssigen Oxyduls durch Chamäleon ohne Filtration. Die Bestimmung des Eisenoxyduls geht viel rascher, als die der Kleesäure, namentlich ist das Titerstellen des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalz eine Arbeit weniger Minuten, während sie bei Kleesäure längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Nachtheile, welche Eisenoxydulsalze gegen die Kleesäure wegen ihres unsicheren Gehaltes und ihrer Oxydirbarkeit hatten, sind durch die Einführung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks und des kleinen sehr einfachen Apparates vollkommen beseitigt.

Bei der Analyse durch Eisen kann man auch das doppelt chromsaure Kali als Grundlage der Messung annehmen, indem man das Eisendoppelsalz nur als Zwischenkörper der Messung gebraucht.

Hat man zehntel-chromsaures Kali mit 4,92 Grm. im Liter, so ist jedes CC. = 0,004357 Grm. MnO_2. Wendet man 0,436 Grm. Braunstein an, so sind die CC. doppelt chromsaures Kali Procente an MnO_2.

Bei der Unveränderlichkeit der chromsauren Kalilösung und des festen Eisendoppelsalzes kann man den Titer von einer grossen Menge des Eisendoppelsalzes ein- für allemal nehmen. Man wäge davon 1 Grm. ab, setze Schwefelsäure zu und dann zehntel-chromsaures Kali, bis ein Tropfen Kaliumeisencyanid damit keine blaue Färbung mehr erzeugt. Daraus berechnet man, wie viel Eisensalz für 100 CC. Chromlösung nöthig wären. Nun wäge man die berechnete Menge ab, und prüfe ob sie genau 100 CC. Chromlösung erfordere, und nach diesem Resultate corrigire man das Gewicht des Eisendoppelsalzes:

Z. B. 1) 1 Grm. Eisendoppelsalz waren = 24,8 CC. $^1/_{10}$ Cr
2) 1 „ „ „ = 24,8 „
3) 2 „ „ „ = 49,65 „

Darnach würden $\frac{100}{24,8}$ = 4,032 Grm. Eisendoppelsalz = 100 CC. Chromlösung = 100 Proc. MnO_2 sein.

Der Braunstein wird zu 0,436 Grm. abgewogen, dazu 4,032 Grm. Eisendoppelsalz gesetzt, dies Gemenge in dem Apparate (Fig. 138, S. 570) zersetzt und dann die Flüssigkeit mit Chromlösung ausgemessen. Die verbrauchten CC. von 100 abgezogen lassen die Procente MnO_2 übrig.

Z. B. 0,436 Grm. Braunstein mit 4,032 Grm. Eisensalz gekocht erforderten 21,7 CC. Chromlösung, es sind also 100 — 21,7 = 78,3 Proc. Manganhyperoxyd darin enthalten. Da sehr viele Braunsteine unter 70 Proc. enthalten, so kann man auch für 70 Proc. 2,822 Grm. Eisensalz anwenden, und dann die CC. Chromlösung von 70 abziehen. Eine überstürzte Analyse kann man mit einer sauren Eisenlösung, die 3,92 Grm. des Doppelsalzes im Liter enthält, wieder in Ordnung bringen, da diese Flüssigkeit die Zehntel-Chromlösung zu gleichem Volum zersetzt.

Wenn die vorhandene Wage für die kleine Menge des Braunsteins zu wenig empfindlich scheint, so kann man für die doppelte Menge

0,872 Grm. Braunstein und 5,645 Grm. Eisensalz,

oder für die dreifache Menge

1,308 Grm. Braunstein und 8,467 Grm. Eisensalz

abwägen, beide auf 70 Proc. berechnet.

Im ersten Falle theilt man die Flüssigkeit in 2, im letzten in 3 Thle., misst einen Theil mit Chromlösung aus, und zieht die CC. von 70 ab.

Wenn es möglich wäre, chemisch reines wasserleeres Manganhyperoxyd darzustellen, so würde dieser Körper der sicherste Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse sein.

Allein einen solchen Körper kann man bis jetzt nicht mit Zuverlässigkeit darstellen. Darauf hingerichtete Versuche gaben kein genügendes Resultat.

Reines Manganchlorür mit unterchlorigsaurem Natron bis zur Bil-

dung von Uebermangansäure behandelt giebt ein schwarzes Pulver, welches allgemein als Manganhyperoxyd angesehen wird.

1,111 Grm. davon bis 120° C. erhitzt, wurden mit 10,5 Grm. Eisendoppelsalz behandelt, und auf den Rest noch so viel Chamäleon verbraucht, dass dieses = 2,564 Grm. Eisensalz war. Der Gehalt an MnO_2 ist also nur 10,5 — 2,564 = 7,936 Grm. Eisensalz = 79,36 Proc. MnO_2.

Es ist demnach dies Pulver nur ein Hydrat des Hyperoxydes, welches jedoch mit keinem der bekannten stimmt. Es wurde deshalb mit unterchlorigsaurem Natron ein neues Präparat dargestellt. Von diesem wurden 7,81 Grm. lufttrocken abgewogen und dann ferner erhitzt. Dies Pulver verlor bei

180° C.	0,116 Grm.
240	0,160
300	0,240
Durch ferneres Erhitzen, wozu das Thermometer nicht mehr anzuwenden war	0,260
	0,340
	0,410
	0,460
	0,470
	0,470 = 6,017 Proc. Wasser.

Dies Präparat war also das von Rammelsberg beschriebene drittelgewässerte Manganhyperoxyd ($3\,MnO_2 + HO$), welches 6,38 bis 6,24 Proc. enthält. Von diesem Pulver wurde 1 Grm. mit 20 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure zersetzt und nachher dagegen 15,8 CC. Chamäleon gebraucht (Titer: 85 CC. Chamäleon = 10 CC. Normalkleesäure). Obige 15,8 CC. Chamäleon sind also $= \frac{15,8 . 10}{85} = 1,858$ CC. Normalkleesäure und diese von 20 CC. abgezogen, lassen 18,142 CC. Normalkleesäure.

Eine Wiederholung desselben Versuches gab 18,177 CC. Normalkleesäure, im Mittel 18,159 CC. Diese mit 0,008 multiplicirt gaben 0,145272 Grm. = 14,527 Proc. freien Sauerstoff.

$^1/_2$ Grm. des Hyperoxydes mit Salzsäure zur Trockne gebracht, in destillirtem Wasser gelöst, zu 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. mit Zehntel-Silberlösung gemessen, erforderten 23,8 CC. Zehntel-Silberlösung, im Ganzen also fünfmal soviel oder 119 CC., und diese mit 0,002757 multiplicirt gaben 0,328 Grm. Manganmetall, also in einem ganzen Gramme Hyperoxyd 0,656 Grm. = 65,6 Proc. Manganmetall. Diese 65,6 Proc. Manganmetall nehmen zu Manganoxydul 19 Proc. Sauerstoff auf. Das Pulver bestand also

aus Manganmetall	65,6 Proc.
aus zu Oxydul gebundenem Sauerstoff	19 „
aus freiem Sauerstoff	14,527 „
Zusammen	99,127 Proc. statt 100 Proc.

Demnach bleibt es noch geboten, andere Körper, deren Atomgewicht zu dem des Mangans festgestellt ist, als Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse anzuwenden.

Um zu bestimmen, ob ein Hyperoxyd gleiche Mengen freien und gebundenen Sauerstoffs enthält, darf das Atomgewicht des Metalles eigentlich gar nicht mitspielen; dazu giebt es ein sehr schönes Mittel, wobei das Hyperoxyd weder absolut trocken noch überhaupt gewogen zu werden braucht.

Wenn man ein Hyperoxyd von der Formel RO_2 mit Salzsäure destillirt, so geht 1 Atom Chlor über und 1 Atom bleibt bei dem Metalle zurück.

Man leite das übergehende Chlor in Jodkalium und messe das ausgeschiedene Jod mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron.

Das Pflegma im Kölbchen giesst man in eine Porzellanschale aus, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung und chromsaurem Kali. Beide Mengen Flüssigkeiten müssen einander vollkommen gleich sein. In jedem Falle geben sie genau das Verhältniss des freien und gebundenen Sauerstoffs an.

Schliesslich folge hier mein Verfahren *), die einzelnen Oxydationsstufen des Mangans im Braunstein quantitativ zu bestimmen.

Die verschiedenen Braunsteinsorten sind Gemenge von

Manganoxyd . . . . . $Mn_2O_3 = 79,14$
und Manganhyperoxyd . . $Mn\,O_2 = 43,57$.

In den oben beschriebenen Methoden der Braunsteinanalyse wird die ganze Menge des freien Sauerstoffs als Manganhyperoxyd berechnet. Aus obigen Zahlen ist einleuchtend, dass 79,14 Theile Manganoxyd genau eben so viel Chlor entwickeln, als 43,57 Theile Manganhyperoxyd, dagegen bleiben im Rückstand bei Manganoxyd 2 Atome Chlor zu Manganchlorür verbunden, und bei Manganhyperoxyd nur 1 Atom, und nennen wir dieses Chlor die verlorene Salzsäure, so ist wieder einleuchtend, dass man bei Mn_2O_3 doppelt so viel Salzsäure verliert, als bei MnO_2, auf eine gleiche Menge entwickelten und benutzten Chlors. Aus diesem Grunde ist es von Interesse, die Natur des Braunsteins genauer zu kennen.

Man wird die relativen Mengen beider Oxydationsstufen bestimmen können, wenn man einmal den freien Sauerstoff und ein andermal das in dem Braunstein enthaltene Manganoxydul bestimmt. Allein diese Bestimmung ist auf dem gewöhnlichen Wege, wegen der Scheidung von Eisenoxyd, Kalk und der verschiedenen Fällungs-, Auswaschungs- und Glühungsoperationen eine sehr weitläufige. Wir gelangen auf einem leichten Wege zu diesem Ziele, wenn wir zu beiden Bestimmungen dieselbe Methode anwenden können. Wir wählen beispielsweise die gewöhn-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 382.

lich übliche von Fresenius und Will, nach welcher der Verlust an Kohlensäure direct auf der Wage bestimmt wird. Man wäge gleiche Theile desselben Braunsteins ab und bestimme den Kohlensäureverlust bei Hinzufügen von Kleesäure einmal direct an dem unveränderten Braunstein, und einmal, nachdem die zweite Portion durch lebhaftes Weissglühen in die Oxydationsstufe Mn_3O_4 übergeführt worden ist.

Die aus dem unveränderten Braunsteine entwichene Kohlensäure heisse A,

und die aus dem weissgeglühten B.

Die hieraus abzuleitenden Grössen sind:

1. der freie Sauerstoff p,
2. der Manganoxydulgehalt m.

Wenn aus der Wechselwirkung von Kleesäure und Manganoxyden Kohlensäure entweicht, so beträgt der freie Sauerstoff $^8/_{44}$ oder $^2/_{11}$ des Gewichtes der Kohlensäure. Denn in der Kleesäure sind bereits 3 Atome Sauerstoff vorhanden und das vierte Atom Sauerstoff (8) auf 2 Atome Kohlensäure (44) rührt vom Manganoxyd her.

Es ist demnach der freie Sauerstoff $p = {}^2/_{11}\ A$. (1)

Glüht man jedes höhere Manganoxyd allein oder mit Eisenoxyd, so bleibt die Verbindung Mn_3O_4 übrig. Hier kommen 3 At. Manganoxydul Mn_3O_3 (106,71) auf 2 At. Kohlensäure (44), die aus dem vierten Atom Sauerstoff des Oxydoxyduls entstehen. Es ist also

$$44 : 106{,}71 = B : \text{Manganoxydul},$$

woraus

$$\text{Manganoxydul} = B\,\frac{106{,}71}{44} \text{ oder } m = 2{,}4272\ B. \qquad (2)$$

Enthalte nun der zu untersuchende Braunstein x Theile MnO_2 und y Mn_2O_3, so ist die erste Gleichung

$$x + y = m + p. \qquad \text{(I)}$$

Das Manganhyperoxyd enthält $\frac{8}{43{,}57} = 0{,}1836$ freien Sauerstoff, also x Hyperoxyd enthalten $0{,}1836\ .\ x$ freien Sauerstoff. Das Oxyd Mn_2O_3 enthält $\frac{8}{79{,}14} = 0{,}101$ freien Sauerstoff, also y Mn_2O_3 $0{,}101\ .\ y$ freien Sauerstoff. Die ganze Menge des freien Sauerstoffs ist aber schon oben unter (1) als p bestimmt worden, und es wird die zweite Gleichung

$$0{,}1836\ x + 0{,}101\ y = p. \qquad \text{(II)}$$

Stellt man y aus I und II einander gleich, so ist

$$m + p - x = \frac{p - 0{,}1832\ x}{0{,}101},$$

$$0{,}101\ (m + p) - 0{,}101\ x = p - 0{,}1832\ x,$$

$$0{,}0822\ x = p - 0{,}101\ (m + p),$$

$$\text{endlich } x = \frac{p - 0{,}101\ (m + p)}{0{,}0822},$$

und sobald x bestimmt ist, findet sich y aus $\text{I} = m + p - x$.

Wir lassen hier eine wirklich ausgeführte Analyse folgen:

Von einem ordinairen Braunstein von der Lahn wurden jedesmal 2 Grm. genau abgewogen und die eine Portion weissgeglüht. Aus der ersten Portion entwichen in dem bekannten Apparate von Fresenius und Will

1,135 Grm. CO_2, also . . . . . $A = 1{,}135$ Grm.
und aus dem weissgeglühten . . . . $B = 0{,}430$ „
Daraus ist nun $p = {}^2/_{11} \,.\, 1{,}135$; . $p = 0{,}2068$ „
und $m = 0{,}430 \,.\, 2{,}4272$ oder . . $m = 1{,}0437$ „
also $m + p = 1{,}2505$ Grm.

Substituiren wir die Werthe von m und p in die Gleichung für x, so ist

$$x = \frac{0{,}2068 - 0{,}101\ (1{,}2505)}{0{,}0822}$$

$$= \frac{0{,}2068 - 0{,}1263}{0{,}0822}$$

$$= \frac{0{,}0805}{0{,}0822} = 0{,}9793 \text{ Grm. } MnO_2$$

$$\text{und } y = 1{,}2505 - 0{,}9793 = 0{,}2712 \text{ Grm. } Mn_2O_3,$$

und da beide Mengen in 2 Grm. Braunstein enthalten waren, so berechnet sich der Procentgehalt zu

48,96 Proc. $Mn\,O_2$,
13,56 „ Mn_2O_3.

Wir hätten nun noch die Uebereinstimmung dieser Resultate mit der gewöhnlichen Analyse nachzuweisen.

Die Kohlensäurebestimmung aus 2 Grm. unveränderten Braunsteins ergab oben 1,135 Grm. CO_2. Nach dem Ansatze $44 : 43{,}57 = 1{,}135 : x$ stellen die 1,135 Grm. CO_2 1,126 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2 Grm. Substanz enthalten waren, so würden sie 56,3 Proc. Manganhyperoxyd ergeben, und diese Zahl wäre das gewöhnliche, im Braunsteinhandel abgegebene Attest.

Wir fanden aber 48,96 Proc. $Mn\,O_2$
und 13,56 „ Mn_2O_3.

Nun ist aber der relative Werth des Oxydes Mn_2O_3 und des Hyperoxydes MnO_2 wie deren Atomgewichte 79,14 : 43,57, und darnach werden die gefundenen

$$13{,}56 \text{ Proc. } Mn_2O_3 = \frac{43{,}57 \,.\, 13{,}56}{79{,}14} = 7{,}465 \text{ Proc. } MnO_2$$

sein.

Fügen wir diese	7,465 Proc. zu den gefundenen
	48,960 Proc., so erhalten wir
im Ganzen	56,425 Proc. MnO_2, für welche wir
direct	56,300 Proc. MnO_2 gefunden hatten,

also mit sehr befriedigender Uebereinstimmung.

Statt der Kohlensäurebestimmungsmethode kann man auch jede gute titrimetrische Methode anwenden: z. B. den Braunstein mit starker Salzsäure kochen und das entwickelte Chlorgas mit Jodkaliumlösung auffangen und mit zehntelunterschwefligsaurem Natron bestimmen. Unter Anwendung dieser Methode wäre

1 CC. Zehntellösung = 0,0008 Grm. freier Sauerstoff,
= 0,010671 „ Manganoxydul.

Die Braunsteinanalysen nach verschiedenen Methoden ausgeführt, geben übereinstimmende Resultate. So wurden 1,111 Grm. eines ordinairen Braunsteins nach S. 571 mit Eisendoppelsalz untersucht und zu 42,71 Proc. gefunden, und die weit kleinere Menge von 0,436 Grm. mit Salzsäure in Jodkalium destillirt gab 42,77 Proc. MnO_2.

Zwei Proben eines anderen Braunsteins gaben nach Fresenius und Will 50,274 und 50,372 Proc. und mit Salzsäure und Jodkalium 50,26 Procent MnO_2.

Meteorite.

Die Meteorite bestehen wesentlich aus zweierlei Massen: 1) Silicaten, §. 198.
2) metallischem Nickeleisen. Meistens sind beide Massen vereinigt, selten ganz getrennt. Es giebt Meteorsteine, welche kein metallisches Eisen enthalten, und umgekehrt Eisenmassen, welche keine Silicate enthalten. Die Mengung beider Massen ist sehr ungleich. Oft sind kleine Massen von Eisen durch den ganzen Stein vertheilt und erscheinen auf dem Schliffe als metallisch glänzende Flächen inmitten der glanzlosen Silicatmasse; ebenso kommen einzelne Nester Olivin mitten in den Eisenmassen vor. Die Bestimmung des Verhältnisses der Eisenmassen zu den Silicaten hat keinen Werth, weil oft in demselben Stücke sichtbar die Vertheilung ganz ungleich ist. Auch kann die Trennung nicht anders als mechanisch, bei kleinen Massen mit dem Magnete, geschehen. Da bereits alle Verhältnisse von Eisen von 1 Proc. bis zu 100 Proc. gefunden worden sind, so kann auf diesem Wege nichts Neues mehr entdeckt werden.

Die Silicate sind meist sehr undeutlich zu erkennen, sehr innig gemengt, und eine Bauschanalyse derselben, wie wir sie in Masse besitzen, hat nicht mehr Werth, als wenn man einen Pudding oder Häringssalat

als Ganzes der Verbrennungsanalyse unterwerfen wollte. Es werden deshalb an die Meteorite meistens nur qualitative Fragen gerichtet.

Untersuchung der Silicate.

Die erste Frage ist die, ob sie organische Körper enthalten, wie solche schon in vier Meteoriten gefunden worden sind. Man zieht das grobe Pulver warm mit Aether, oder absolutem Alkohol, oder Benzol aus, filtrirt, destillirt ab und lässt den Rest auf einem Uhrglase verdampfen. Bleibt ein organischer Stoff übrig, so bestimmt man davon soviel als die kleine Menge erlaubt. Nach genommener Beschreibung prüft man den Schmelzpunkt wenigstens annähernd, die Löslichkeit in Weingeist, Verhalten zu Wasser, Verhalten beim Erhitzen in einer trocknen Glasröhre, ob Verbrennung mit Flamme auf Platinblech eintritt, ob die Flamme leuchtet, ob Geruch ausgestossen wird, ob Kohle zurückbleibt und Aehnliches mehr.

Die zweite Frage ist, ob die Silicate Wasser enthalten. Ein kleiner Theil wird gepulvert, über Chlorcalcium lufttrocken gemacht und dann in einer passenden Vorrichtung zum Glühen erhitzt. Das Wasser muss in einer U-förmigen Röhre sichtbar erscheinen und sein Entweichen durch eine kleine Chlorcalciumröhre verhindert werden. Die Gewichtszunahme beider giebt den Wassergehalt. Blosse Gewichtsabnahme der im Tiegel geglühten Masse ist zu unsicher. Meteorite enthalten, wie der irdische Gneiss und Granit, bis zu $1^1/_2$ Proc. Wasser.

Die dritte Frage ist die, ob die Silicate Kohlensäure enthalten. Diese Thatsache ist noch nicht vollkommen festgestellt. Da sie in jedem Falle sehr wenig beträgt, so muss man mit kleinen Apparaten arbeiten. Die etwa entwickelte Menge Kohlensäure leitet man in eine gemessene Menge Barytwasser, dessen Titer mit Zehntel-Kleesäure festgestellt ist, und indem man nach Pettenkofer (S. 515) mit Zehntel-Kleesäure und Curcumapapier zurückmisst, erhält man das Gewicht der Kohlensäure. Waren noch Reste von Eisenmassen oder von Schwefeleisen in den Silicaten, so enthält das Gas zugleich Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff oder beide, über deren Bestimmung bei den Eisenmassen gesprochen werden wird.

Wenn kein metallisches Eisen vorhanden war, so kann man die mit Salzsäure aufgeschlossene Masse zur weiteren Analyse benutzen. Man dampft alles in einer Porzellanschale zur Trockenheit ein, um die Kieselerde unlöslich zu machen, nimmt dann in Salzsäure auf und bestimmt im Filtrat der Reihe nach Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Bittererde und Alkalien.

Waren Eisenmassen eingemengt, so hat die Analyse keinen Sinn, weil dann ein Theil Eisen den Silicaten (Olivin), ein anderer Theil den Eisenmassen gehörte. Die amorphe Kieselerde mit den in Salzsäure unlöslichen Stoffen kann nun weiter bearbeitet werden, indem man die

Kieselerde mit verdünntem Aetznatron auszieht, niederschlägt, eintrocknet und nach dem Auswaschen und Glühen wägt.

Der Rest von der letzten Ausziehung enthält nun die höheren Silicate und kann wie ein Gemenge von Augit und Feldspath en bloc analysirt werden. Ehe man aber daran geht, hat man noch eine wichtige Frage an ihn zu richten, nämlich wie sich sein specifisches Gewicht vor und nach längerem starken Ausglühen verhält.

Man trocknet bei hoher Temperatur, bestimmt das absolute Gewicht und dann das specifische in der Pyknometerflasche; dann glüht man diese Silicate im Platintiegel entweder im Gasgebläse, oder eingesetzt in Asbestlager in einem hessischen Tiegel und bestimmt nachher das specifische Gewicht. Die Verminderung desselben durch starkes Glühen spricht entschieden für eine Bildung auf nassem Wege. Nach dem Glühen lösen sich die Silicate viel leichter in Flusssäure und können auf diesem Wege analysirt werden. Einen Werth für die Wissenschaft kann diese Analyse nicht haben.

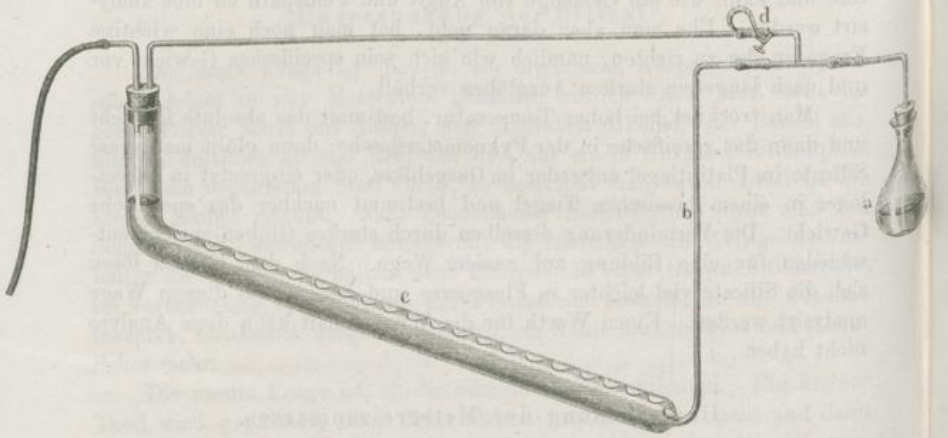
Untersuchung der Meteoreisenmassen.

Wenn keine Silicate darin stecken, so bestehen diese Eisenmassen aus Nickeleisen mit einem Nickelgehalt weniger Procente bis 10 Procent, und einer in schwachen Säuren unlöslichen Verbindung, Schreibersit, welche aus Eisen, Nickel und Phosphor besteht. Die Bestimmung der relativen Mengen dieser drei Stoffe hat ebenfalls keinen Werth für die Wissenschaft, da solche schon oft vorgenommen wurde und in einem neuen Falle höchstens andere Zahlen geben würde. Dagegen ist es von geologischer Seite von Wichtigkeit, zu bestimmen, ob das Nickeleisen gebundenen Kohlenstoff enthalte, und da man diese Frage zugleich mit der Analyse der Eisenmassen verbinden kann, so muss diese Untersuchung so eingerichtet werden, dass man eben beide Punkte erledigen kann. Es enthält aber das Meteoreisen häufig eingesprengtes Einfach-Schwefeleisen, und es kommen in gemengten Massen (Pultusk) Eisenmassen, Einfach-Schwefeleisen und Silicate zugleich vor. Es ist deshalb auch diese Bestimmung mit hereinzuziehen. Um alle diese Aufgaben zu vereinigen, habe ich den folgenden Apparat mit Erfolg angewendet (Fig. 139 a. f. S.).

Man wäge 6 bis 8 Grm. Meteoreisen ab und bringe es in die kleine Kochflasche *a*. Diese wird mit dem obigen Absorptionsapparat verbunden. Derselbe besteht aus der absteigenden Röhre und der schief aufsteigenden, etwa 350^{mm} langen und aussen 20^{mm} Durchmesser und enthält eine Auflösung von Silbersalpeter in Ammoniak. Die Kautschukröhre links wird mit dem Gasometer (Fig. 140) verbunden, nachdem die Flasche rechts ganz mit Wasser gefüllt ist und jene links so hoch steht, dass in beiden das Wasserniveau auf gleicher Höhe steht, was von selbst geschieht, wenn man beide Hähne vorher öffnet. Nachdem alles vorgerichtet ist, giesst man eine überschüssige Menge reiner Salz-

säure in die Flasche *a* und verbindet sie luftdicht mit dem Absorptionsapparat. Durch Erwärmen wird die Auflösung und Entwicklung der

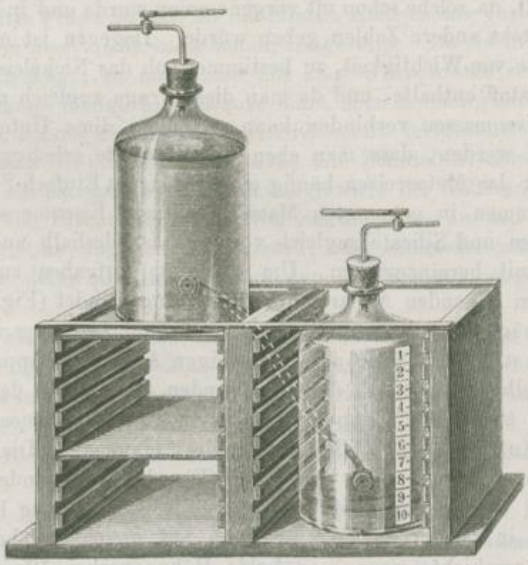
Fig. 139.



Analyse der Meteoreisenmassen.

ase eingeleitet. Das Gas steigt in der Röhre *b* abwärts und geht dann in einzelnen Blasen durch die Silberröhre *c* in den Gasometer. Aller

Fig. 140.



Gasometer.

Schwefelwasserstoff wird auf diesem Wege verschluckt und nur Wasserstoff und andere von Silberlösung nicht absorbirbare Gasarten gehen durch, natürlich auch die atmosphärische Luft aus der Entwicklungsflasche. Sobald die Entwicklung beginnt, kann man die Stellung der Flaschen in dem Gasometer wechseln, die linke tief und die rechte hoch stellen. Es wird dadurch der Druck im Entwicklungsapparate vermindert. Nachdem endlich die Gasentwicklung aufhört, was man sowohl am Gasometer als an der Absorptionsröhre deutlich sieht, öffnet man den Quetschhahn *d* an der Verbindungsröhre, zieht die Flamme unter der Flasche *a* weg und lässt erkalten. Es füllt sich nun die Entwicklungsflasche mit Luft aus dem Gasometer und die Silberlösung in *c* wird nicht zurück in die Flasche *a* getrieben. Nach dem Erkalten stellt man die Wasserniveaus der beiden Gasometerflaschen gleich und misst das Gas in der einen Flasche an der Scala, die sich an derselben befindet. Der Hahn der zweiten Flasche ist immer geöffnet, oder man hat den Kork ganz weggenommen. Man erhält so das Volum des entwickelten Wasserstoffs in Cubikcentimetern und kann daraus auf das reine Eisen einigermaassen schliessen; da aber auch Nickel in Lösung gegangen ist, so ist dieser Schluss nicht bindend, sondern nur annähernd, insofern die Atomgewichte beider Metalle nicht weit auseinander liegen.

Es folgt nun die Prüfung des Gases auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoff, welcher von Silberlösung nicht zurückgehalten wird. Nachdem man den Gasometer abgetrennt, versieht man ihn mit einer Glasröhre, welche in eine Spitze ausgezogen ist und mit einem übergeschobenen Korke in eine weite Flasche eingesetzt werden kann. Diese Flasche füllt man mit kohlensäurefreier Luft, die man durch eine Natronkalkröhre mit einem Blasebalg hineinbläst, dann giesst man Barytwasser hinein, schüttelt um, giesst dieses Barytwasser wieder aus, und eine neue Portion ganz klares Barytwasser hinein. Unterdessen hat man das Wasserstoffgas ausströmen gelassen, angezündet, und führt die Verbrennungsröhre mit der Flamme in die Flasche mit Barytwasser. Der auf der Röhre sitzende Stopfen schliesst die Flasche gegen aussen ab. Durch die Flamme entsteht immer etwas Druck, aber durch den Verbrauch von Sauerstoff wird er auch wieder gemildert, so dass man die Flamme bis zum Verlöschen ausbrennen lassen kann. Man schliesst den Gasometer ab und lässt erkalten. Bei 3 Meteoreisenmassen, welche ich untersuchte (Toluca, Atacama, Pultusk) war keine Spur Kohle in dem Gase; das Barytwasser blieb vollkommen klar; das ausströmende Gas war absolut geruchlos. Da nun Toluca Graphit enthält, wie Dr. Kranz gefunden hat, so folgt daraus, dass die Meteoreisenmassen nicht durch Schmelzen ihre Form erhalten haben, sondern nothwendig auf nassem Wege. Ebenso enthält Pultusk Nickeleisen ohne Schwefel neben Einfach-Schwefeleisen, welche beide durch den Magnet getrennt werden können. Doch dies ist in der analytischen Chemie Nebensache, und es zeigt nur, dass die Untersuchung der Meteoreisenmassen auf gebundene Kohle weit wichtiger ist, als eine

quantitative Analyse. Aber auch diese kann mit dem Inhalt der Kochflasche *a* vorgenommen werden.

Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, und behält auf dem Filtrum den Schreibersit in kleinen Krystallen und etwaige Reste von Silicaten.

Im Filtrat sind Eisen und Nickel vorhanden, die aus einem Theile der in der 300 CC. Flasche aufgefüllten Flüssigkeit bestimmt werden können.

Eisen wird oxydirt, mit essigsaurem Natron oder bernsteinsaurem gefällt, aus dem Filtrat das Nickel mit unterchlorigsaurem Natron als Sesquioxyd niedergeschlagen und bestimmt.

Gemischte Mangan- und Eisenerze.

1 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,010671 Grm. MnO
oder 0,008271 Grm. Mn.

§. 199. Behufs der Schlackenbildung im Hochofen werden im Eisenhüttenprocess schwache Manganerze, welche zur Chlorbereitung nicht zu gebrauchen sind, zugeschlagen, und es kommt dann nicht auf ihren Sauerstoffgehalt an, sondern nur auf ihren Gehalt an Mangan, und da das Eisenoxyd ebenfalls verwerthet wird, so muss auch eine Bestimmung dieses Körpers erfolgen. Um beide Bestimmungen in einer Analyse vorzunehmen, verfahre man in folgender Weise.

Man pulverisire das Erz fein, trockne es und wäge davon 0,5 Grm. ab; dies glühe man in einem Platintiegel zur hellen Kirschrothglühhitze, wodurch alle Manganoxyde in Mn_3O_4 übergehen. Diese Pulver destillire man in dem Apparate Fig. 83, S. 249, mit starker Salzsäure und leite das entwickelte Chlorgas in eine verdünnte Jodkaliumlösung. Nachdem bei Aufkochen kein Chlor mehr entweicht, was man an der Farbe des Gases in den Röhren deutlich sieht, zieht man die Entwicklungsröhre sammt dem Kochapparate rasch aus dem Jodkalium heraus und bestimmt das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron.

Die Flüssigkeit in der Kochflasche enthält das Eisen als Chlorid und dies kann mit Jodkalium in gleicher Weise bestimmt werden, oder mit Zinnchlorür und Jodlösung nach S. 292.

Das Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, giebt auf 3 At. Manganoxydul nur 1 At. Sauerstoff ab, und macht also auch nur 1 At. Chlor, resp. Jod frei. Da das unterschwefligsaure Natron auf 1 At. Sauerstoff gestellt ist, so entspricht jeder Cubikcentimeter der Zehntel-Lösung dem 10000sten Theil von 3 At. Manganoxydul oder Manganmetall. 3 MnO ist 106,71,

also 1 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2NaO = 0,010671 Grm. MnO oder = 0,00827 Grm. Mn.

Für das Eisenoxyd entspricht jeder CC. einer Menge von 0,0056 Grm. metallischem Eisen.

Bitterspath, Ankerit.

Trennung des Mangans und Eisens von Alkalien und Erden.

§. 200. Die in unregelmässigen Verhältnissen gemischten isomorphen Verbindungen der Kohlensäure mit Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Manganoxydul kommen häufig vor, und verlangen besondere Behandlungsweisen.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht nach Gewicht in einem der oben (S. 491) beschriebenen Apparate. Die Kohlensäure entwickelt sich erst in der Wärme vollständig und es geht deshalb leicht etwas Salzsäure mit über, welche in einer mit entwässertem Kupfervitriol gefüllten Röhre zurückgehalten wird. Ist bloss Kalk und Bittererde vorhanden, so geschieht die Bestimmung in bekannter Weise durch Kleesäure und phosphorsaures Natron. Ist aber Eisen und Mangan dabei, so macht man die Kohlensäurebestimmung durch Salzsäure, wie oben, nimmt aber zur Analyse eine neue Portion, welche man in Salpetersäure auflöst, zur Trockenheit abdampft und stark erhitzt. Dabei verwandelt sich das Mangan in Hyperoxyd und das Eisen in Oxyd, auch kann etwas Bittererde ausgeschieden werden. Den Rest kocht man mit salpetersaurem Ammoniak oder mit Salmiak, wodurch Kalk und Bittererde in Lösung gehen und durch das Filtrum abgeschieden werden. Das Filtrat enthält nur Kalk und Bittererde, die in bekannter Weise getrennt werden. Wären zugleich Alkalien vorhanden, so fällt man den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, dampft das Filtrat ein, und fällt die Bittererde nach Schaffgotsch mit concentrirter Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak. Das Filtrat von der kohlensauren Ammoniak-Bittererde verdampft und geglüht giebt die Alkalien.

Der Niederschlag von Manganhyperoxyd und Eisenoxyd wird ausgewaschen, geglüht und gewogen. Er enthält nun Manganoxydoxydul (Mn_3O_4)*) und Eisenoxyd. Er wird mit Salzsäure destillirt und das Chlor in Jodkalium aufgefangen und mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron gemessen. Zum Rest setzt man Jodkalium, digerirt verschlossen und lässt erkalten. Man bestimmt das jetzt ausgeschiedene Jod in gleicher Weise

*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. 87, 263.

und berechnet auf kohlensaures Eisenoxydul. War zugleich Thonerde vorhanden, so erhält man diese aus dem Gewichtsunterschiede nach Abzug von Mn_3O_4 und Fe_2O_3, oder man scheidet sie durch Aetzkali ab und bestimmt sie aus dem Filtrat durch Kochen mit Salmiak.

Da das Manganoxydoxydul 3 At. Mangan enthält und nur 1 At. freien Sauerstoff, nämlich über das Oxydul, so geschehen die Berechnungen auch auf diese Menge. Mn_3O_4 ist 114,71 und kohlensaures Manganoxydul ist 57,57 und dies dreimal genommen ist 172,71. Es berechnet sich also 1 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron zu 0,011471 Grm. Mn_3O_4 und zu 0,017271 Grm. CO_2, MnO; ebenso für Eisen 1 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2, NaO = 0,0080 Grm. Fe_2O_3 und 0,0116 Grm. CO_2, FeO.

Magneteisen in Basalten und ähnlichen Gesteinen.

§. 201. Die meisten vorhandenen Basaltanalysen sind sogenannte en bloc Analysen, worin die Bestandtheile einzeln aufgeführt werden, ohne Beziehung zu den einzelnen Mineralien. Nachdem es sich durch Untersuchungen als wahrscheinlich herausgestellt hat, dass die Spaltung des Basaltes in Säulen der Contraction der Masse durch Verwandlung des Spatheisens in Magneteisen zugeschrieben werden müsse, hat die Bestimmung des Magneteisens als solches eine besondere Bedeutung gewonnen. Wenn sich nämlich 3 At. kohlensaures Eisenoxydul in 1 At. Magneteisen umsetzen, so entstehen aus 174 Thln. kohlensauren Eisenoxyduls nur 116 Thle. Magneteisen nach der Gleichung $3\,FeO, CO_2 + O = Fe_3O_4 + 3\,CO_2$. Indem 1 At. Sauerstoff eintritt, treten 3 At. Kohlensäure aus. Die Volumina der Stoffe erhält man durch Division der absoluten Gewichte durch die specifischen. Die 174 Thle. Spatheisen nehmen bei dem specif. Gew. von 3,8 ein Volum von $\frac{174}{3,8} = 45,8$ ein, und die entstehenden 116 Thle. Magneteisen vom specif. Gew. 5,09 nehmen ein Volum von $\frac{116}{5,09} = 22,4$ ein. Es findet demnach eine Contraction des Spatheisens von 45,8 nach 22,4, also um mehr als die Hälfte des Volums statt. Indem dies in der ganzen Masse gleichmässig geschieht, muss eine Spannung entstehen, die zuletzt, wenn sie grösser als die Cohäsion geworden ist, durch Spaltung in die Säulenform wieder aufgehoben wird. Aus diesem Grunde ist die Bestimmung des Magneteisens von so grosser Wichtigkeit geworden, ausserdem dass es als ein freies Oxyd inmitten saurer Silicate jede vorläufige Schmelzung des Basaltes ausschliesst, so wie auch das freie Magneteisen durch Schmelzung des Basaltes verschwindet. Im natürlichen Basalt lässt sich das Magnet-

eisen durch schwache Säuren ausziehen, wobei sich der Basalt entfärbt, Hohlräume annimmt und in ein trachytisches Gefüge etc. übergeht.

Die Bestimmung des Magneteisens kann im Basalt und anderen Melaphyren nur auf seinen Gehalt an Eisenoxyd gegründet werden, da die meisten Basalte noch ausserdem kohlensaures Eisenoxydul und Olivin enthalten, welche ihren Gehalt an Eisenoxydul jenen des Magneteisens hinzufügen und deshalb seine Bestimmung unnütz machen. Andere Eisenoxydverbindungen können im Basalt nicht vorkommen, so lange noch kohlensaures Eisenoxydul vorhanden ist. Bei der vollständigen Verwitterung geht alles Eisen in Oxydhydrat über und es hört dann die Magneteisenbestimmung auf. In diesem Falle zeigt sich auch der Gehalt an Eisenoxydul sehr gering und nicht genügend, um mit dem gefundenen Oxyd Magneteisen zu bilden, während in den Basalten immer mehr Eisenoxydul vorhanden ist, als dem Oxyde entspricht. Zur Bestimmung des Eisenoxydes im Magneteisen eignen sich zwei Methoden. 1) die Zersetzung desselben in einem verschlossenen Glase mit Jodkalium und Salzsäure und Bestimmung des freien Jods mit zehntelunterschwefligsaurem Natron; 2) die Methode von Fresenius-Wallace mit Zinnchlorür und Rückmessung des nicht verbrauchten Zinnchlorürs mit Jodlösung. Beide geben sehr genaue und übereinstimmende Resultate.

Es wurde zu diesem Zwecke octaëdrisches, sehr reines Magneteisen im Achatmörser fein zerrieben und davon 0,200 Grm. mit Jodkalium und Salzsäure in einem Gläschen, aus welchem die Luft vor dem Schliessen mit einem raschen Strom Kohlensäure verdrängt war, digerirt. Es hatte sich alles Magneteisen nach einer Nacht gelöst und Jod in Freiheit gesetzt. Die Flüssigkeit wurde stark mit Wasser verdünnt, mit Stärkelösung versetzt und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron titrirt. Es wurden davon 17,3 CC. verbraucht. Wenn das Atomgewicht von $Fe_3O_4 = 116$ ist, so entspricht 1 CC. Zehntel NaO, S_2O_2 0,0116 Grm. Magneteisen. Obige 17,3 CC. geben also $17,3 \times 0,0116 = 0,20068$ Grm. Magneteisen statt der angewendeten 0,200 Grm. Es wurden in gleicher Art 0,400 Grm. Magneteisen in Arbeit genommen und diesmal 34,4 CC. $^1/_{10}$ NaO, S_2O_2 gebraucht. Diese geben $34,4 \times 0,0116 = 0,39904$ Grm. Magneteisen statt 0,400 Grm. Diese Methode hat den Vortheil, nur eine Maassflüssigkeit zu haben, die sich bekanntlich sehr gut auf dem Titer hält.

Es wird durch diese Analyse zugleich die Zusammensetzung des Magneteisens bestätigt.

Die Zinnchlorürmethode hat zwei Flüssigkeiten: 1) Zinnchlorür von beliebigem Gehalt und 2) Jodlösung von bekanntem Gehalt. Entweder steht der letzte aus der Bereitung fest, oder wenn er unbekannt oder zweifelhaft ist, wird er vorher festgestellt. Da man bei der Jodstärkereaction gern eine noch verdünntere Flüssigkeit als Zehntelnormal anwendet, so wollen wir annehmen, es wäre eine solche stark verdünnte

Jodlösung vorhanden, deren Verhältniss zur Zehntelflüssigkeit festzustellen sei.

Man wiege einen Krystall von chemisch reinem unterschwefligsaurem Natron genau aus, löse ihn in Wasser, setze Stärkelösung hinzu und titrire mit der zu prüfenden Jodlösung auf Blau. Da 24,8 Grm. unterschwefligsaures Natron 1000 CC. Zehntelflüssigkeit geben, so berechne man den Krystall nach diesem Ansatz:

$$24{,}8 : 1000 = \text{Krystall} : x.$$

Die wirklich verbrauchten müssen nun mit einer Zahl multiplicirt werden, dass sie genau dieses x geben. Man erhält also diesen Factor, wenn man das obige x oder den Sollverbrauch durch den wirklichen Verbrauch dividirt. Man bemerke diese Zahl auf die Jodlösung selbst und multiplicire damit alle verbrauchten Mengen um $^1/_{10}$ Jodlösung zu erhalten, die dann unmittelbar nach den Tabellen auf die gesuchten Stoffe ausgerechnet werden können.

Die Zinnchlorürlösung stellt man auf die Jodlösung fest, indem man 1 CC. Zinnchlorür mit einer feinen Pipette herausnimmt, mit Stärke versetzt und dann mit Jodlösung auf Blau titrirt. Dies Verhältniss wird ebenfalls notirt. Man gebraucht zur Zinnchlorürlösung immer dieselbe Pipette, die man zur Titerstellung genommen, wo es dann gleichgültig ist, ob die CC. dieser Pipette richtig sind oder nicht. Zur Prüfung dieser Methode wurden von demselben Magneteisen etwa 0,200 Grm. abgewogen, mit 2 CC. Zinnchlorür und Salzsäure versetzt und in einem kleinen Gläschen mit Kautschukventil (Fig. 93) bis zur Auflösung des Magneteisens leise gekocht. Die Flasche wird dabei luftleer, und man setzt sie in kaltes Wasser, wo die Flüssigkeit noch lange fortkocht. Nach dem Erkalten wurde die Flasche geöffnet, Stärkelösung zugesetzt und auf Blau titrirt.

Die wirklichen Zahlen waren folgende: die Jodlösung hatte den Factor 0,403 erhalten, sie war also viel schwächer als Zehntel-Lösung, 1 CC. Zinnchlorür war = 25 CC. Jodlösung, und es wurden bei 2 CC. Zinnlösung 7 CC. Jodlösung zurückverbraucht.

Die 2 CC. Zinnchlorür sind = 50 CC. Jodlösung, davon ab 7 CC. lassen 43 CC. Jodlösung; diese mit 0,403 multiplicirt geben 17,329 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung, und diese mit 0,0116 multiplicirt geben 0,2001208 Grm. Magneteisen statt 0,200 Grm., also auch hier eine sehr grosse Uebereinstimmung.

0,5 Grm. Magneteisen mit 5 CC. Zinnlösung zersetzt, erforderten noch 18 CC. Jodlösung. Es waren also von der Zinnlösung 125 — 18 = 107 CC. Jodlösung entfärbt worden; diese mit 0,403 multiplicirt geben 43,1 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung und diese mit 0,0116 multiplicirt geben 0,49996 Grm. Magneteisen statt 0,5 Grm.

0,5 Grm. desselben Magneteisens mit Schwefelsäure und Salzsäure aufgeschlossen und mit Chamäleon auf Eisenoxydul gemessen erforderten davon eine Menge, welche dem mit Eisendraht genommenen Titer gemäss

eine Eisenmenge von 0,1216 Grm. anzeigten. Diese nach dem Verhältniss von 28 : 36 berechnet geben 0,1563 Grm. Eisenoxydul = 31,26 Proc. Die Formel Fe_3O_4 verlangt 31,03 Proc. Es ist also auch synthetisch die Richtigkeit der Formel bewiesen.

Bei Bestimmung des Magneteisens in Basalten hat man darauf zu achten, dass das Steinpulver in der Salzsäure nicht gelatinirt, was sehr leicht geschieht, wenn grössere Mengen Olivin, Nephelin oder anderer in Salzsäure zersetzbarer Silicate vorhanden sind. Um dies zu verhindern, bringt man in die kleine Kochflasche, welche mit einem Krönig'schen Kautschukventil versehen ist, eine den Boden bedeckende Menge von Granaten, die vorher mit Zinnchlorür ausgekocht sind. Nimmt man 2 Grm. feines Basaltpulver und 2 CC. Zinnchlorür und eine ansehnliche Menge Salzsäure, so sieht man während des Kochens, ob eine genügende Menge Zinnchlorür vorhanden ist, wenn sich keine gelbliche Farbe mehr zeigt. Man treibt durch Kochen alle Luft aus, schüttelt mehreremale den ganzen Inhalt, um die Gallertklumpen zu zertheilen, lässt abkühlen und verfährt wie oben.

Die Resultate fallen bei Basalten nicht so übereinstimmend aus, als bei reinem Magneteisen, weil durch längeres Kochen auch kleine Mengen Augit und Hornblende etwas Eisenoxyd abgeben können. Es ist also zweckmässig, bei einer Reihe von Versuchen gleichviel Salzsäure zu nehmen und annähernd nach der Uhr gleich lange zu kochen.

Zweimal 2 Grm. Basalt vom Siebengebirge, mit 2 CC. Zinnchlorür und Granaten aufgeschlossen gaben

1) 8,43 Proc. Magneteisen,
2) 8,204 „ „

Basalt vom Kammerbühl bei Eger gab

1) 6,09 Proc. Magneteisen,
2) 6,67 „ „

Nehmen wir die zweite Bestimmung als die richtigere an, so enthalten die 6,67 Proc. Fe_3O_4 an Eisenoxydul 2,1032 Proc. vom ganzen Basalt. Eine directe Eisenoxydulbestimmung mit Chamäleon ergab

	4,781 Proc. FeO,
davon ab obige	2,103 „ „
lassen	2,678 Proc. FeO

als Bestandtheile von kohlensaurem Eisenoxydul und Olivin. Dieser Ueberschuss des Oxyduls über das Oxyd spricht dafür, dass das Oxyd als Magneteisen vorhanden war. Wäre bei einem Basalt das direct gefundene Eisenoxydul nicht hinreichend, um mit dem durch Zinnchlorür direct gefundenen Eisenoxyd Magneteisen zu bilden, so wäre natürlich auch die Berechnung auf Fe_3O_4 nicht zulässig.

In den Basalten und Grünsteinen kommt nicht selten Schwefelkies und Magnetkies vor. Der letztere zersetzt sich durch Salzsäure in Schwe-

felwasserstoff und dieser mit Eisenchlorid unter Ausscheiden von Schwefel in Eisenchlorür. Für einen solchen Fall würde die Magneteisenbestimmung unrichtig werden. Es giebt jedoch in diesem Falle kein Mittel, die Bestimmung des einen oder andern zu bewerkstelligen, weil wir im Basalt nicht selten sechs verschiedene Mineralien haben, welche von Salzsäure gelöst werden, nämlich kohlensaures Eisenoxydul, kohlensauren Kalk, Magnetkies, Olivin, Nephelin und auch etwas Labradorfeldspath, dagegen nur wenige, welche ungeglüht von Salzsäure nicht angegriffen werden, nämlich Oligoklas, Augit oder Hornblende. Eine en bloc Analyse der Basalte oder Grünsteine hat wissenschaftlich gar keinen Werth, weil man das Eisen aus drei bis vier Mineralien, den Kalk aus zwei (kohlensaurem Kalk und Labrador), die Kieselerde und Thonerde aus zwei oder drei Mineralien zusammen erhält. Es müssen deshalb noch Mittel gesucht werden, wenigstens einige dieser sechs bis sieben Bestandtheile annähernd zu bestimmen, da dies für die Geologie des Basaltes von der grössten Bedeutung ist.

Phosphorsaures Eisenoxyd, Raseneisenstein.

§. 202. Zur Bestimmung der Phosphorsäure eignet sich am besten die Ausziehung derselben durch kohlensaures Alkali und Fällung mit Magnesiamixtur. Man verfährt in folgender Weise:

Man macht sich ein Geschmelze aus nahezu gleichen Theilen Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron. Dies Gemenge schmilzt ungemein leicht und zwar leichter als jedes der einzelnen Salze. Von diesem bringt man auf der Weingeistflamme etwa 8 bis 10 Grm. im Platintiegel zum Schmelzen und bringt das gepulverte, vorher gut ausgetrocknete Raseneisenerz hinein, indem man mit einem Platindraht umrührt. Die Masse entwickelt etwas Kohlensäure, jedoch nicht unbequem. Man schmilzt etwa 10 Minuten und lässt erkalten. Die Salzmasse wird in destillirtem Wasser aufgelöst, auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen. Die wasserklare Flüssigkeit wird mit Salzsäure bis zum Aufhören des Brausens versetzt, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur gefällt. Sie giebt ein blendend weisses phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches nach dem Glühen gewogen wird.

Wenn sich Kieselerde aufgelöst haben sollte, so dampft man mit Salmiak zur Trockne ein, filtrirt und fällt nun die Phosphorsäure wie oben.

Der Eisengehalt kann in bekannter Weise durch Lösen in Salzsäure mit Jodkalium, oder Zinnchlorür, oder nach der Reduction zu Eisenoxydul mit Chamäleon oder zehntelchromsaurem Kali bestimmt werden. Von

allen Methoden, die Phosphorsäure zu bestimmen, kann ich nur diese als ganz zuverlässig empfehlen. Salpetersäure löst das phosphorsaure Eisenoxyd nicht sicher auf, und Salzsäure bringt zuviel Eisenoxyd in Lösung.

5 Grm. Raseneisenstein verloren durch Glühen 0,570 Grm.; der Rest mit obigem Gemenge geschmolzen, ausgewaschen und geglüht wog 4,366 Grm. Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Magnesiamixtur gefällt gab 0,116 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 0,07424 Grm. Phosphorsäure; dies ergiebt

Eisenoxyd (und Manganoxyd)	87,320	Proc.
Phosphorsäure	1,484	„
Wassergehalt	11,400	„
	100,204	Proc.

Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen.

Das feingepulverte Erz wird mit dem im vorigen Capitel beschriebenen Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium, dem man jetzt noch $^1/_4$ Salpeter zusetzt, im Platintiegel über der Weingeistlampe, um den Schwefelgehalt des Leuchtgases zu vermeiden, $^1/_4$ Stunde lang eingeschmolzen, in Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, um Kieselerde auszuscheiden, dann wieder in Wasser aufgenommen und filtrirt. Da die Beimengungen sehr klein sind, so darf man nicht zu kleine Mengen des Erzes anwenden, sondern etwa 5 bis 10 Grm. und diese zu 500 CC. verdünnen. Hat man 10 Grm. Erz genommen, so entsprechen 100 CC. der Verdünnung 2 Grm. des Erzes. §. 203.

Man nimmt 250 CC. = 5 Grm. Erz aus der Flasche, übersäuert mit Salzsäure und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Im Filtrat von schwefelsaurem Baryt fällt man das Kupfer kochend mit Schwefelwasserstoff.

Die zweite Hälfte von jenen 500 CC. fällt man mit Ammoniak und Bittererdemixtur und erhält phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches geglüht die Phosphorsäure giebt.

Eisenvitriol mit Kupfervitriol.

§. 204. Man kann den Gehalt an Eisenoxydul direct durch Chamäleon in bekannter Weise bestimmen, und aus derselben Flüssigkeit, oder besser aus einer neuen gleich schweren Menge das Kupfer mit Zink unter Zusatz von Salzsäure fällen und wägen.

Das ausgeschiedene Kupfer kann man auch in Eisenchlorid und Salzsäure lösen und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmen. Da nun hier der Fall vorliegt, dass beide Körper mit derselben Maassflüssigkeit gemessen werden können, so kann auch die Analyse ohne Wage und Gewichte (S. 58) und mit Titerflüssigkeit von unbekannter Stärke ausgeführt werden.

Wenn zwei Körper von ungleichem Atomgewicht in ganz gleicher Art auf eine gemeinschaftliche Maassflüssigkeit wirken, so wird für gleiche Mengen Substanz derjenige die kleinste Menge der Flüssigkeit verbrauchen, der das grösste Atomgewicht hat, und zwar wird dies genau im Verhältnisse der Atomgewichte sein. Man muss also, wie schon oben (S. 58) auseinander gesetzt wurde, die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit mit dem Atomgewicht multipliciren. Im vorliegenden Falle wirken aber beide Körper verschieden auf das Chamäleon.

Das Eisenoxydul wird oxydirt, wenn zu 1 Atom Eisenoxydul $^1/_2$ Atom Sauerstoff kommt. 1 Atom Kupfer macht aber aus 1 Atom Eisenchlorid 2 Atome Eisenchlorür frei:

$$Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2\,FeCl.$$

Man gebraucht also für das Kupfer doppelt so viel Chamäleon, als für die äquivalente Menge Eisenoxydul, und deshalb muss in diesem besondern Falle das Chamäleon für das Kupfer mit dem halben Atomgewicht des Kupfervitriols multiplicirt werden.

Ein wirklich ausgeführter Versuch wird dies deutlicher machen.

Es wurden auf einer Wage gleiche Mengen reiner Kupfervitriol und Eisenvitriol abgewogen, ohne dass man das absolute Gewicht kannte. Man weiss nur, dass gleiche Mengen im Spiele sind.

Der Eisenvitriol erforderte 35,5 CC. eines seiner Stärke nach unbekannten Chamäleons. Der Kupfervitriol wurde mit Schwefelsäure und Zink gefällt, das metallische Kupfer in Eisenchlorid und Salzsäure gelöst und mit demselben Chamäleon gemessen; es wurden 78,8 CC. davon verbraucht.

Multipliciren wir nun 35,5 mit 139, dem Atomgewicht des krystallisirten Eisenvitriols, so erhalten wir die Zahl

4934,5;

und ferner die 78,8 CC. mit 62,34, dem halben Atomgewicht des krystallisirten Kupfervitriols, so erhalten wir die Zahl

4912,39.

Die relativen Mengen beider Vitriole sind also

4934,5

und 4912,39,

d. h. gleiche Theile mit Zugutehaltung kleiner unvermeidlicher Beobachtungsfehler.

Eisenvitriol, Kupfervitriol und Zinkvitriol.

Man kann das Kupfer mit Zink niederschlagen und wägen, und das §. 205.
Eisen direct mit Chamäleon bestimmen, wo man dann das Zink aus dem Reste erhält. Der Beweis, dass ausser Kupfer und Eisen nur Zink vorhanden sei, wäre etwas umständlich beizubringen.

Anders kann man das Kupfer mit Eisendraht fällen und wägen (nach Kerl), aus dem Filtrate das Eisen durch Oxydation und Kochen mit essigsaurem Natron als Oxyd fällen, und im Filtrat das Zink mit Ammoniak und Schwefelnatrium bestimmen; das Eisen in einer besonderen Menge allein durch Chamäleon.

Auch lassen sich die drei Metalle durch Schwefelwasserstoff trennen. Das Kupfer fällt aus einer schwefelsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer heraus, das Zink aus dem Filtrat nach Zusatz von essigsaurem Natron ebenfalls durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink; das Eisen in dem letzten Filtrate nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs direct mit Chamäleon gemessen, die beiden Schwefelmetalle nach Behandlung mit Eisenchlorid und Salzsäure. Man erhält so drei Zahlen von Chamäleon. Da das Eisen direct nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, die beiden Schwefelmetalle aber jedes 2 At. Eisenoxydul frei macht, die 1 At. Sauerstoff aufnehmen, so muss das Chamäleon des Eisens mit dem doppelten Atomgewicht des Eisenvitriols, die beiden anderen Zahlen mit dem einfachen Atomgewicht der beiden Vitriole multiplicirt werden.

Kupfervitriol und Zinkvitriol mit freier Säure (galvanische Flüssigkeit).

Die freie Säure kann nach Kieffer mit Kupferoxyd-Ammoniak §. 206.
(S. 125) bestimmt werden.

Kupfer und Zink kann man mit Schwefelwasserstoff trennen, das Zink ebenfalls als Schwefelzink fällen, und beide Schwefelmetalle mit

Eisenchlorid und Salzsäure in Eisenchlorür umsetzen und mit Chamäleon bestimmen. Um das Verhältniss der Metalle zu der freien Säure zu bestimmen, muss hier das Chamäleon einen bestimmten Titer haben; oder man muss das gefällte Schwefelkupfer in Salpetersäure lösen, mit Ammoniak übersättigen und mit Schwefelnatrium beide Metalle bestimmen; oder das Kupfer direct mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron, aus dem Filtrat das Zink mit Schwefelnatrium bestimmen.

Schwefeleisen.

§. 207. Einfach-Schwefeleisen löst sich in Salzsäure zu Eisenchlorür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Ist dem Einfach-Schwefeleisen metallisches Eisen beigemengt, so enthält das entwickelte Gas neben Schwefelwasserstoff reinen Wasserstoff. Ist Doppelt-Schwefeleisen vorhanden, so bleibt dasselbe als schwarzer Rückstand ungelöst zurück. Auf diese Thatsachen gründet sich die maassanalytische Bestimmung der beiden Bestandtheile des Schwefeleisens, und zwar wird das Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, und das Gas durch gemessene Mengen von Jodlösung hindurchgeleitet; der Ueberschuss der Jodlösung wird durch zehntel-unterschwefligsaures Natron bestimmt. Das gebildete Eisenchlorür wird mit Chamäleon gemessen.

Das Schwefeleisen (0,5 Grm.) wird im Stahlmörser möglichst verkleinert und in ein etwas grösseres Proberöhrchen gebracht, welches durch einen Kork mit enger Gasleitungsröhre geschlossen ist. Man giesst eine überschüssige Menge starker Salzsäure hinzu, verstopft augenblicklich und führt die Entwicklungsröhre in das vorbereitete Gemenge von Jodlösung mit etwas Stärkelösung. Sehr zweckmässig kann man sich des auf S. 96 oder 258 beschriebenen Apparates bedienen. Die Vorlageflasche enthält etwa zur Hälfte ihres Volums ausgekochtes destillirtes Wasser, 100 CC. Zehntel-Jodlösung und etwas filtrirte Stärkelösung. Während der Entwicklung des Gases trübt sich die Jodlösung von ausgeschiedenem Schwefel. Sie muss aber immer noch blau bleiben. Sollte sie sich ganz entfärben, so giebt man mit einer Pipette noch 10 CC. Zehntel-Jodlösung durch die Glassplitterröhre hinzu. Zuletzt wird die Entwicklung durch Kochen befördert, welches durch Dampfbildung zugleich alles Schwefelwasserstoffgas austreibt. Am besten wird die Wirkung des Verfahrens aus einem wirklichen Versuche erhellen.

0,5 Grm. Gahn'sches Schwefeleisen wurde in der beschriebenen Art behandelt. Die Eisenoxydullösung zu 300 CC. verdünnt und 100 CC. herausgenommen, erforderten 40,8 CC. Chamäleon; im Ganzen also 122,4 CC. Von dieser Chamäleonlösung wurden 33,8 CC. verbraucht, um 0,1 Grm.

eben gelösten Eisendraht zu oxydiren. Die 122,4 CC. entsprechen also $\frac{122,4 \times 0,1}{33,8} = 0,3621$ Grm. = 72,42 Proc. metallischem Eisen.

In die Entwicklungsflasche waren 90,63 CC. Zehntel-Jodlösung gekommen, und nach geschehener Zersetzung 9,6 CC. zehntel-unterschwefligsaures Natron verbraucht worden. Der Schwefel ist also durch 81,03 CC. Zehntel-Jodlösung gemessen; diese geben (mit 0,0016 multiplicirt) 0,129648 Grm. = 25,93 Proc. Schwefel, und wir hätten demnach gefunden:

Schwefel . . .	25,93
Eisen	72,42
	98,35
Fremde Stoffe .	1,65
	100

Das vorliegende Schwefeleisen enthält also weit weniger als 1 Atom Schwefel (36,36 Proc.) und freies Eisen, welches auch mit der Thatsache, dass das entwickelte Gas immer viel freies Wasserstoffgas enthielt, übereinstimmt. Ein anderes käufliches Schwefeleisen vom Harz zeigte 27,16 Proc. Schwefel und 69,76 Proc. Eisen, hatte also ebenfalls einen Ueberschuss von Eisen. Wenn das Schwefeleisen mehr als 1 Atom Schwefel, also eine gewisse Menge Doppelt-Schwefeleisen enthält, so bleibt dasselbe in Säuren ungelöst zurück. Man bestimmt dann den löslichen Theil, wie oben, sondert den ungelösten auf einem Asbestpfropf in einer Glasröhre ab, und bringt nachher den ganzen Asbestpfropf mit seinem Inhalt in Salpetersalzsäure, worin sich der Schwefel zu Schwefelsäure löst und durch Barytsalze bestimmt werden kann, der Eisengehalt aber in gewöhnlicher Weise durch Chamäleon bestimmt wird.

Schwefel.

§. 208. Die Bestimmung des Schwefels in festen Schwefelmetallen geschieht am besten durch Ueberführen desselben in Schwefelsäure und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure. Zur Oxydation des Schwefels dient am besten chlorsaures Kali in Verbindung mit kohlensaurem Kali und Natron. Die Oxydation durch Salpeter giebt fast immer um 2 bis 3 Proc. zu hohe Resultate, weil die Gegenwart der Salpetersäure in dem unzersetzten Salpeter eine Fällung von salpetersaurem Baryt auf dem schwefelsauren veranlasst. Es wird dadurch mehr Baryt gefällt, als der Schwefelsäure entspricht; da die Bestimmung der Schwefelsäure auf maassanalytischem Wege eine Restmethode ist, so wird zu wenig Barytlösung abgezogen, also zu viel in Anrechnung gebracht. Man macht ein Gemenge von

1,5 Thln. reinem kohlensauren Kali, 1 Thl. kohlensaurem Natron und 2 Thln. chlorsaurem Kali. Mit diesem Gemenge mischt man das sehr fein gepulverte Schwefelmetall in einem Platintiegel und schmilzt bei aufgesetztem Deckel und langsam zunehmender Hitze, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Bedürfniss kann man eine kleine Menge chlorsaures Kali nachwerfen. Der aussen gereinigte Tiegel wird in einer Porzellanschale mit gutem Ausguss mit destillirtem Wasser zusammengebracht und das Salzgemenge durch Erwärmen gelöst, dann filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat enthält schwefelsaures Alkali mit kohlensaurem gemischt. Man übersättigt schwach mit Salzsäure, fällt dann die Schwefelsäure mit bestimmten und überschüssigen Mengen von Normal-Chlorbaryumlösung, dann nach einigem Erwärmen vollends mit kohlensaurem Ammoniak und filtrirt. Der kohlensaure Baryt im Niederschlage wird mit Normal-Salpetersäure bestimmt und nach S. 100 berechnet.

Die Schwefelbestimmung gelingt ganz gut, wenn die Aufschliessung gelingt. Dies ist aber nicht immer der Fall. Es mögen hier noch einige specielle Anwendungen Platz finden.

Bleiglanz.

0,5 Grm. Bleiglanz mit 2 Grm. Alkalimischung und 1 Grm. chlorsaurem Kali eingeschmolzen und noch etwas chlorsaures Kali nachgegeben. Das ausgeschiedene Bleioxyd hatte die Farbe der Mennige.

Zum Filtrat 10 CC. Normal-Chlorbaryumlösung, dann mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt. Der kohlensaure Baryt sättigte

1. 5,5 CC. Normalsalpetersäure,
2. 5,7 „ „

Im ersten Falle entsprechen dem Schwefel 10 — 5,5 = 4,5 CC. Normal-Chlorbaryumlösung. Diese mit 0,016 multiplicirt geben 0,072 Grm. = 14,4 Proc. Schwefel.

Im zweiten Falle kommen 10 — 5,7 = 4,3 CC. Normal-Chlorbaryumlösung zur Anwendung. 4,3 × 0,016 = 0,0688 Grm. = 13,76 Proc. Schwefel. Die Formel verlangt 13,38 Proc. Schwefel.

Schwefel in Kiesen und Blenden als Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt.

§. 209. Diese von Pelouze*) für die Bestimmung des Schwefels in den zur Schwefelsäurefabrikation verwendeten Kiesen angewandte Methode be-

*) Compt. rend. 53, 685; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 249; Dingl. polyt. Journ. 162, 366.

ruht auf der Sättigung von Alkali durch die gebildete Schwefelsäure. Schmelzt man das aufs Feinste gepulverte Schwefelmetall mit chlorsaurem Kali und einer genau gewogenen Menge wasserleeren kohlensauren Natrons unter Zusatz von Kochsalz, um ein zu lebhaftes Verbrennen zu verhindern, so geht der Schwefel in Schwefelsäure über, welche einen Theil des Natrons sättigt. Das chlorsaure Kali geht in Chlorkalium über, wodurch die Neutralität nicht geändert wird. Es wird dann der Rest des nicht zersetzten kohlensauren Natrons alkalimetrisch zurückgemessen.

Zur Ausführung des Verfahrens wird 1 Grm. des höchst fein zerriebenen Erzes mit 5 Grm. frisch geglühtem und aufs Genaueste gewogenem kohlensaurem Natron und annähernd 7 Grm. chlorsaurem Kali und etwa 5 Grm. abgeknistertem Kochsalz in einem Mörser aufs Innigste gemengt und in einem Platintiegel oder schmiedeeisernen Löffel 8 bis 10 Minuten zur dunkeln Rothgluht gebracht. — Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser aus und filtrirt in eine 500 CC. Flasche, oder man giesst in eine solche ohne Filtration ein und lässt absetzen; dann zieht man 100 CC. heraus, und misst sie alkalimetrisch mit Lackmus und Normal-Schwefel- oder Salpetersäure. Da die Schwefelsäure 1 Atom Schwefel enthält und auch 1 Atom Schwefelsäure sich mit dem Natron verbindet, so entspricht 1 CC. Normalsäure $^1/_{1000}$ Atom Schwefel, also 0,016 Grm. Schwefel. Hat man 1,6 Grm. Erz abgewogen, so sind die minder verbrauchten CC. Normalsäure unmittelbar Procente an Schwefel. Wäre die Masse reiner Schwefel gewesen, so würden 1,6 Grm. davon genau 4 Grm. wasserleere Schwefelsäure gegeben haben und diese würden 5,3 Grm. kohlensaures Natron sättigen, die nach dem System in 100 CC. vorhanden sind.

Da das öftere Ausglühen von kohlensaurem Natron unangenehm ist, so wäge man eine Anzahl Mengen von 5 Grm. ab, wenn man eben das kohlensaure Natron frisch ausgetrocknet hat. Man füllt diese Mengen in Kapseln von schwarzem Glanzpapier mit der Glanzseite nach innen und bewahrt sie in einem weithalsigen Glase, welches mit Glasstopfen und Talg gut verschlossen ist. Es wird dadurch das Wasseranziehen und zusammenbacken zu einem festen Kuchen vermieden, und später beim Gebrauche die Möglichkeit eines Verlustes vermindert.

Bei richtigem Verlaufe der Operation darf der ausgewaschene Rückstand mit Salzsäure behandelt keinen Schwefel absetzen, sondern muss sich bis auf den Quarz lösen. Bei gerösteten Kiesen ist der Zusatz von Kochsalz überflüssig. Das Auskochen der geglühten Masse ist unerlässlich. Das Verhältniss des Kochsalzes kann man nach der Heftigkeit der Einwirkung abändern. Das Kochsalz muss schwefelsäurefrei sein. Man fällt gelöstes Kochsalz mit Barytwasser, lässt an der Luft Kohlensäure anziehen oder leitet Kohlensäure hinein, filtrirt und lässt krystallisiren. Die getrockneten Krystalle werden gestossen, gesiebt und dann stark erhitzt. Die Bestimmung des Schwefels ist auf 1 bis $1^1/_2$ Proc. desselben genau.

Spatheisenstein.

§. 210. Das feine Pulver wird in Salzsäure gelöst unter Vertreibung der Luft aus dem Glase, und dann sogleich mit Chamäleon gemessen. Reine Spatheisensteine gaben, mit Zink behandelt, dieselbe Zahl, wie ohne dies.

Es kann noch Mangan, Kalk und Bittererde darin enthalten sein, deren Bestimmung verlangt wird.

Man oxydirt die salzsaure Lösung unter Erwärmung mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure und kocht das Stickoxydgas ab. Man verdünnt etwas und setzt kohlensaures Natron zu, bis das erste Eisenoxyd gefällt wird. Nun setzt man essigsaures Natron zu und fällt das Eisenoxyd durch Kochen. Filtration.

Aus dem Eisenoxyd auf dem Filtrum kann man durch Lösen in Salzsäure und Behandeln mit Zink auch das Eisen bestimmen.

Das Filtrat versetzt man mit unterchlorigsaurem Natron, vermischt und lässt bedeckt 24 Stunden stehen, wodurch das Mangan als Oxydhydrat gefällt wird. Dieses kann man mit Eisendoppelsalz und Chamäleon bestimmen.

Aus dem Filtrate von Manganoxydhydrat kann man den Kalk durch Kleesäure fällen und mit Chamäleon bestimmen, aus dem Filtrate vom kleesauren Kalk die Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak fällen und nach Gewicht bestimmen.

Chromeisenstein.

§. 211. Dieses Mineral, welches der Rohstoff zu den im Handel vorkommenden chromsauren Salzen ist, kann leicht auf seinen Gehalt an Chrom und Eisen geprüft werden. Zunächst bedarf es einer äusserst feinen Pulverisirung, welche im Achatmörser geschehen muss, ehe man mit der Aufschliessung vorgeht. Diese findet im Platin- oder Silbertiegel statt. Im Platintiegel wendet man kohlensaures Natron, im Silbertiegel Aetzkali oder Natron an. Nach beiden Weisen kann man das Mineral vollständig aufschliessen. Was durch das Aetzkali an chemischer Kraft geleistet wird, kann im Platintiegel durch die höhere Temperatur ersetzt werden. Das Chrom geht als Chromsäure in Lösung. Die Chromsäure wird nach S. 230 am leichtesten durch das Eisendoppelsalz bestimmt. Man übersättigt die filtrirte, verdünnte und erkaltete Lösung des chromsauren Kalis mit Schwefelsäure, und wirft aus einem tarirten und mit Eisendoppelsalz

gefüllten Gefässe mit einem Löffelchen kleine Mengen dieses Salzes in die saure chromsaure Lösung, bis die Farbe durch viele Abstufungen von Gelb, Braun und Grünlichbraun in reines Smaragdgrün übergegangen ist. Man bestimmt nun auf der Wage durch zugelegte Gewichte die Menge des verbrauchten Doppelsalzes. Da es aber jedenfalls in einem kleinen Ueberschuss angewendet worden, so bestimmt man diesen durch Chamäleon. Die verbrauchten CC. durch den Tagestiter dividirt geben das überschüssige Eisensalz, welches, von der angewandten Menge abgezogen, das zur Reduction der Chromsäure gebrauchte giebt. Dieses mit 0,0659 multiplicirt giebt Chromoxyd, als welches das Chrom im Chromeisenstein enthalten ist.

Noch sicherer kann man eine beliebige Eisenvitriollösung anwenden, die mit zehnteldoppeltchromsaurem Kali titrirt ist. Man erhält alsdann den Werth der chromsauren Lösung in doppeltchromsaurem Kali ausgedrückt.

Das auf dem Filtrum übriggebliebene Eisenoxyd löst man kochend in starker und reiner Salzsäure, indem man das Filtrum auf dem Trichter mit der erhitzten Salzsäure übergiesst, und das Filtrat allenfalls unter Zuziehung eines zweiten Untersetzglases nochmals erwärmt aufgiesst, bis sich alles auf dem Filtrum gelöst hat, was überhaupt löslich ist. Häufig bleibt etwas unaufgeschlossenes Pulver von Chromeisenstein übrig. Nach Einäscherung des Filters kann man dieses Pulver rein erhalten, im Achatmörser frisch zerreiben und einer neuen Aufschliessung unterwerfen.

Das abfiltrirte Eisenchlorid nach Aussüssung des Filters wird auf Zink gegossen, zu Chlorür reducirt und dies mit Chamäleon bestimmt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem Tagestiter auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak reducirt, und dies mit 0,1836 mutiplicirt giebt Eisenoxydul in Grammen, als welches das Eisen im Chromeisenstein enthalten ist.

Kupfererze und Hüttenproducte.

a. Oxydische Erze.

Rothkupfererz, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd.

Sie sind die seltneren und am leichtesten zu bestimmen. Es kommt §. 212.
in der Regel nur auf den Gehalt an Kupfer an. Das abgewogene Erz, 2 bis 3 Grm., wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bei Rothkupfererz unter Zusatz von wenig Salpetersäure filtrirt und mit reinem Zink gefällt. Das ausgeschiedene Kupfer wird, wie weiter unten be-

schrieben wird, im Wasserstoffgasstrom geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die Schwefelsäure hat den Zweck, etwa vorhandenes Blei unlöslich zu machen. Will man das Eisen bestimmen, so hat man in der schwefelsauren Auflösung zuerst zu prüfen, ob es als Oxyd oder Oxydul vorhanden ist. Es kann dann in bekannter Weise titrimetrisch bestimmt werden. Ist das Eisen als Oxyd vorhanden, so muss es mit Salzsäure ausgezogen werden, und kann dann nach Ausfällung des Kupfers durch Zink sogleich mit Chamäleon gemessen werden.

Bei armen Erzen wendet man 10 Grm. Substanz an.

b. Geschwefelte Erze.

1. Das Kupfer metallisch ausgeschieden.

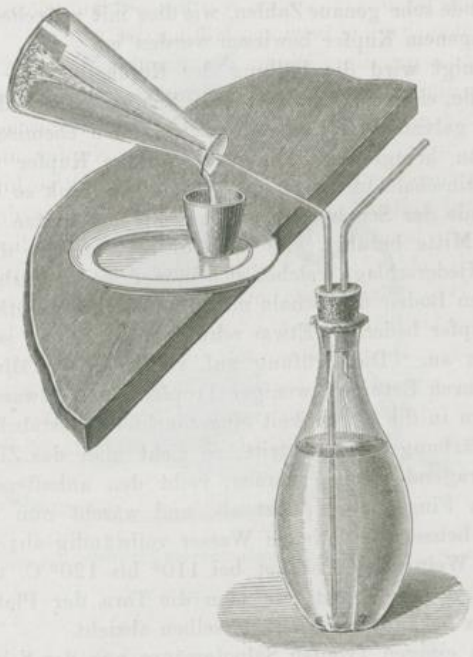
Kupferkies ($Cu_2S + Fe_2S_3$), in Procenten 34,55 Kupfer, 30,54 Eisen, 34,91 Schwefel; Buntkupfererz ($3\,Cu_2S + Fe_2S_3$); Kupferglas (Cu_2S).

Bestimmung des Kupfers allein.

Das Erz muss sehr fein gepulvert werden, ohne welches man sich die Arbeit des Aufschliessens sehr erschwert. Man bringt 5 Grm. in eine kleine Porzellanschale (100^{mm} Durchmesser), welche man mit einem abgesprengten Boden eines Kolbens bedeckt. Man giesst starke Salpetersäure und etwas Schwefelsäure zu, lässt eine Zeitlang digeriren, und erhitzt zuletzt bis zur Trockenheit. Es scheidet sich immer Schwefel aus, welcher Reste von Erz einschliesst. Man erhitzt die offene Schale bis zum Abbrennen des Schwefels, wobei zugleich alle Salpetersäure ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten giesst man warmes Wasser und etwas Schwefelsäure zu, erwärmt zum Kochen und giesst vorsichtig auf ein Filtrum, ohne den schweren Rest aus der Schale zu bringen. Was leicht abfliesst, enthält kein Erzpulver. Auf den Rest in der Schale giesst man noch einmal Salpetersäure und Schwefelsäure und verdampft wieder zur Trockne. Es brennt gewöhnlich noch einmal Schwefel ab. War das Erz fein gepulvert, so ist es mit zwei Operationen aufgeschlossen und es bleibt reiner Quarz übrig; ohne diese Vorsicht wird man viermal dieselbe Operation wiederholen müssen, was wegen der abnehmenden Menge immer schneller von statten geht. Die aufgeweichte Masse wird auf dasselbe Filtrum gebracht, mit heissem Wasser ausgesüsst und das Kupfer mit reinem Zink gefällt. Die Zinkstängelchen überziehen sich mit einem Schwamme von rosenrothem Kupfer. Man lässt über Nacht stehen, wo dann am folgenden Tage die Flüssigkeit farblos ist und alles Kupfer am Boden liegt. Davon hat man sich durch eine Probe zu überzeugen. Man giesst in eine kleine Porzellanschale etwas Schwefelwasserstoffwasser und giebt dann mit einem Glasstabe einen Tropfen der überstehenden Lösung hinzu. Es darf keine braune Färbung, sondern nur eine weisse Fällung von Schwefelzink entstehen. Tritt das ein, so giesst man die Flüssigkeit klar ab in ein Becherglas, verdünnt mit heissem Wasser und giesst

nach dem Umrühren und Absetzen in das Becherglas ab. Zuletzt spritzt man den ganzen Inhalt des Glases, mit Zurücklassung des Zinkstückchens, in einem Platintiegel, welcher auf einem Porzellanteller steht, den man an den Rand des Tisches rückt. Das Glas hält man mit der Mündung schief nach unten über den Tiegel und spritzt nun mit der aufwärts gerichteten Spitze einer besondern Spritzflasche in das Glas hinein. Alles Kupfer spült sich leicht ab, nur das Zinkstückchen bleibt noch liegen. Man lässt es in die Hand rollen, und spritzt es zwischen den Fingern in den Tiegel ab. Das Wasser wird nun noch einigemal im Tiegel gewechselt, bis es keine Spur von Säure mehr zeigt, dann abgegossen und das Kupfer getrocknet. Am sichersten ist es, das Kupfer in einem Strome Wasserstoffgas auszuglühen.

Fig. 141.



Sammeln des Kupfers im Platintiegel.

Man bedeckt den Tiegel mit einer Glimmerplatte, welche in der Mitte durchbohrt ist, lässt hier die Spitze eines Glasrohrs durchgehen, welches auf der anderen Seite mit dem Wasserstoffgasapparat in Verbindung steht. Man lässt den Strom durchgehen und erhitzt dann den Tiegel bis zum Glühen. Das zwischen Deckel und Tiegel verbrennende Gas hat immer die grüne Kupferflamme, ohne dass dadurch eine merkbare Verminderung des Kupfers stattfände. Man löscht jetzt die Flamme aus und lässt erkalten, während der Wasserstoffstrom noch schwach fortdauert. Nach dem Erkalten kann man unter Wechsel des Glimmerblattes gegen den eigentlichen Deckel mit der grössten Ruhe auswägen. Das Kupfer bleibt im rosenrothen, zuweilen etwas gelbroth angelaufenen Zustande zurück und dient zugleich als Beleg. Wenn man keinen Wasserstoffstrom zu Gebote hat, so wäscht man das Kupfer mit Weingeist aus und trocknet dann bei 110° bis

120° C. In jedem Falle müssen zwei hintereinander folgende Wägungen dasselbe Resultat gegeben haben.

Als Wasserstoffentwicklungsapparat dient dieselbe Construction, welche, als zur Schwefelwasserstoffbereitung passend, beschrieben werden wird.

Die beschriebene Methode ist in ihren Resultaten ganz zuverlässig und giebt übereinstimmende sehr genaue Zahlen, wie dies mit aufgelöstem und wieder niedergeschlagenem Kupfer bewiesen worden ist.

Wesentlich beschleunigt wird die Fällung des Kupfers durch Anwendung einer Platinschale, eines Platintiegels oder Spatels. Durch diese Combination entsteht ein galvanisches Element, welches den chemischen Vorgang befördert. Man bringt die Flüssigkeit, welche Kupfer und Eisen enthält, in die Platinschale und legt ein Stängelchen Zink so hinein, dass es auf dem Rande der Schale aufliegt und mit der Spitze den Boden der Schale in der Mitte berührt. Es entsteht sogleich um diese Spitze herum ein rother Niederschlag, welcher sich immer weiter ausbreitet und zuletzt den ganzen Boden der Schale mit einer rein rosenrothen, festhaftenden Schichte Kupfer bedeckt. Etwas schwammiges Kupfer setzt sich an das Zinkstäbchen an. Die Prüfung auf vollständige Fällung macht man, wie oben, durch Betupfen weniger Tropfen Schwefelwasserstoffwasser mit einem eben in die Flüssigkeit eingetauchten Glasstäbchen. Wenn keine bräunliche Färbung mehr eintritt, so zieht man das Zinkstäbchen an dem hervorragenden Ende heraus, reibt den anhaftenden Kupferschwamm mit dem Finger ab, spritzt ab, und wäscht nun das Kupfer in der Schale mit heissem destillirtem Wasser vollständig ab; zuletzt mit etwas starkem Weingeist, trocknet bei 110° bis 120° C. und wägt, was mit einer Wägung geschieht, da man die Tara der Platinschale gegenstellt oder das bekannte Gewicht derselben abzieht.

Das Kupfer wird mit einigen Tropfen Salpetersäure aus der Schale gelöst. Dies ist auch der Grund, warum man keine Schale von Silber gebrauchen kann. Eher liesse sich eine Schale aus dünnem Kupferblech anwenden, die natürlich bei jeder Operation eine neue Wägung nothwendig macht. Nach jeder Operation entfernt man alles Kupfer welches mechanisch abgerieben werden kann. Die Schale wird bei jeder Analyse etwas schwerer, und nach einer Reihe von Operationen lässt sich eine zusammenhängende galvanoplastisch gebildete Schale loslösen, wenn man vorher die ursprüngliche Schale mit einer Spur Fett eingerieben hat.

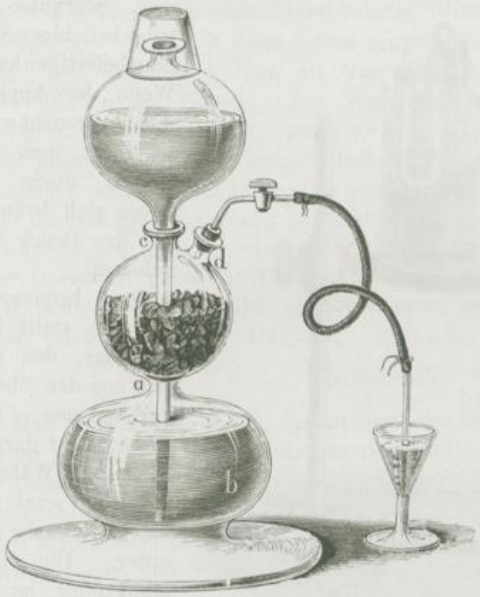
Das Kupfer in der Platinschale lässt sich ebenfalls im Wasserstoffstrom stark erhitzen und dann sicherer wägen.

2) Das Kupfer als Halbschwefelkupfer ausgeschieden.

Die Aufschliessung und Ausscheidung von Blei, Zinn, Antimon durch Schwefelsäure und Salpetersäure geschieht wie oben. Das heisse Filtrat

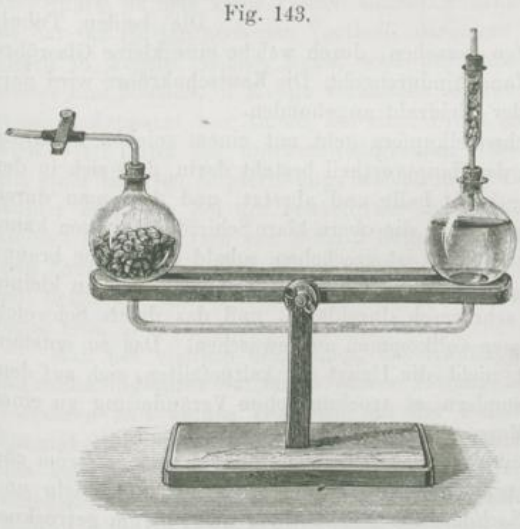
enthält alles Kupfer und daneben immer Eisen als Oxyd, kann auch noch Zink, Mangan und Erden enthalten. Aus dieser Flüssigkeit wird durch eine Operation das Kupfer allein ausgeschieden, und zwar durch Schwefelwasserstoff. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und lässt einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoffgas hineinströmen, während man zuweilen umschüttelt. Dazu dient am besten ein Apparat, der zu einer Entwicklung beständig bereit ist. Man hat mehrere Formen davon. Der Apparat, Fig. 142, von Kipp ist in den Laboratorien bekannt. Das Schwefeleisen befindet sich in der mittleren Kugel, und die Säure ist rohe mit gleichviel Wasser verdünnte Salzsäure. Um die Oxydation des Eisenoxyduls zu verhindern, kann man in die obere Kugel eine dünne Schichte Petroleum giessen. Statt des oben gezeichneten Stengelglases wählt man eine Kochflasche mit geraden nach oben in die Mündung auslaufenden Wänden. Zu demselben Zwecke

Fig. 142.



Schwefelwasserstoffentwickelung.

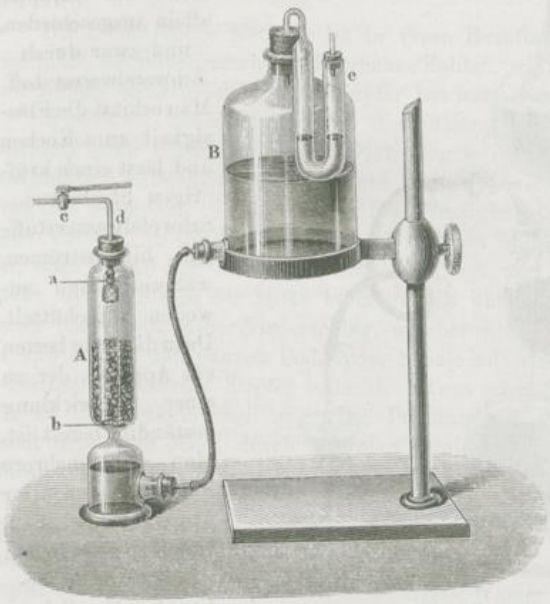
Fig. 143.



v. Babo's Schwefelwasserstoffapparat.

dient der Babo'sche Apparat, Fig. 143 (a. v. S.). Die beiden miteinander in Verbindung stehenden Kugeln ruhen in einem hölzernen Gestelle, welches man durch eine Schraube in jeder beliebigen Stellung befestigen kann. Wenn der Apparat nicht gebraucht wird, so neigt man die Kugel, worin die Säure sich befindet, um den Druck aufzuheben.

Fig. 144.



Schwefelwasserstoff.

Den bequemsten Apparat stellt Fig. 144 dar, den man sich aus den überall vorhandenen Flaschen leicht darstellen kann. Während der Ruhe setzt man die Säureflasche herunter. Die Kautschukröhre ist am besten aus schwarzem Stoff genommen. Die beiden Tubuli sind mit Kautschukstopfen versehen, durch welche eine kleine Glasröhre mit etwas erweitertem Rand hindurchgeht. Die Kautschukröhre wird darüber fest mit Kupfer- oder Bleidraht angebunden.

Die Fällung des Schwefelkupfers geht mit einem solchen Apparate sehr rasch vor sich, und der Hauptvortheil besteht darin, dass sich in der Hitze das Schwefelkupfer leicht ballt und absetzt, und dass man durch Halten der Entwicklungsröhre in die obere klare Schichte erkennen kann, ob alles Kupfer gefällt ist. Dies ist geschehen, sobald hier keine braune Färbung mehr eintritt. Die noch heisse Flüssigkeit wird auf ein kleines Filter gebracht, wo sie sehr rasch durchläuft, und das dichte Schwefelkupfer mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschen. Das so entstandene Schwefelkupfer hat nicht die Unart des kaltgefällten, sich auf dem Filtrum zu oxydiren, sondern es trocknet ohne Veränderung zu einer blauschwarzen dichten Masse ein.

Es ist nun das Kürzeste, das Schwefelkupfer in einem Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas in Halbschwefelkupfer zu verwandeln und als solches zu wägen. Nachdem der Niederschlag und Filtrum getrocknet ist, verbrennt man das Filtrum allein in freier Luft an einer Pincette

hangend und lässt die Asche in den Platintiegel fallen, der zur Vorsicht auf einem Porcellanteller steht. Erst verbrennt man das Filtrum vollständig, bis keine Kohle mehr glimmt, dann fügt man das Schwefelkupfer hinzu, bedeckt den Tiegel mit einer durchbohrten Glimmerplatte, durch welche die Gasleitungsröhre mit ihrer Spitze eingeht. Man lässt den Gasstrom gehen, und vergrössert dann die Gas- oder Weingeistflamme bis zum Hellrothglühen des Tiegels. Der Wasserstoff verbrennt mit dem verflüchtigten Schwefel an der Spalte zwischen Tiegel und Deckel. Der Kupferniederschlag ist für sich Einfach-Schwefelkupfer, enthält aber von dem immer vorhandenen Eisenoxyd noch einen Ueberschuss an Schwefel. Es ist deshalb Schwefel genug vorhanden, um die kleinen Mengen oxydirten Kupfers vom Filtrum wieder in Schwefelkupfer zu verwandeln. Bei dieser Operation muss die Hitze stark sein, weil sonst noch mehr als $^1/_2$ At. Schwefel zurückbleibt. Die Berechnung geschieht einfach mit dem Factor: $Cu_2S \times 0{,}798 = Cu$.

3. Titrimetrisch.

Man verfährt wie in 2), indem man das Schwefelkupfer auf einem Filtrum auswäscht. Man spritzt es dann mit warmem Wasser in eine Porzellanschale, fügt Salpetersäure, etwas Schwefelsäure und einige Krystalle Glaubersalz hinzu und dampft rasch zur Trockne ein. Es bleibt weisses schwefelsaures Kupferoxyd übrig. Dies löst man in der Schale, setzt Jodkalium und Stärke zu und misst mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron aus, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwindet. Das Verfahren ist oben (S. 286) beschrieben. Diese Operation ist sehr rasch ausgeführt, da man keine Pausen machen und nichts abwarten muss, und sie hat für Hütten noch den Vortheil, dass man eine Anzahl Proben zugleich in Arbeit nehmen kann, weil die dazu nöthigen Gefässe, wie Gläser und Schalen, in Menge vorhanden sein können, und der Schwefelwasserstoffapparat nur immer bei einer Probe eine kurze Zeit gebraucht wird. Den Titer der unterschwefligsauren Natronlösung bestimmt man mit einer titrirten Kupferlösung, welche in 10 CC. 0,1 Grm. metallisches Kupfer enthält. Bei der Schärfe der Jodstärkereaction kann man mit kleinen Mengen Erzes von 1 bis 2 Grm. arbeiten, und nur bei sehr armen Erzen, wie die Mansfelder, muss man etwas grössere Mengen in Arbeit nehmen. Eine Operation kann in $2^1/_2$ Stunden bis zum Resultate fertig sein.

Man hat vielfach empfohlen, das Kupfer als Schwefelkupfer durch unterschwefligsaures Natron in saurer Lösung kochend zu fällen. Dies Verfahren hält keinen Vergleich mit der Fällung durch SH aus. Die Flüssigkeit wird erst trüb, dann grau, endlich schwarz, allein es bildet sich kein sich absetzender Niederschlag, sondern der in Menge ausgeschiedene Schwefel schwimmt mit dem Schwefelkupfer immer fort, grosse Mengen schwefliger Säure entwickeln sich, und man hat kein sicheres Zeichen, ob die Fällung vollendet ist. Hat man die Filtration zu früh einge-

leitet, so ist die Arbeit so gut wie verloren. Es lässt sich also diese Methode nicht empfehlen. Ueber die vielfach angewandte Methode von Pelouze mit titrirtem Schwefelnatrium ist oben (S. 428) gesprochen worden. Die dabei übliche Abscheidung des Eisenoxyds durch Ammoniak ist ganz zu verwerfen.

4. Gemischte Methode.

Die Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection hatte speciell für ihre schwachen Kupfererze einen Preis ausgeschrieben und denselben in erster Linie dem Verfahren des Hrn. Dr. Steinbeck ertheilt.

Dasselbe besteht darin, dass 5 Grm. gepulverter Schiefer mit 40 bis 50 CC. roher Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht in einen Stehkolben übergegossen werden, wobei die kohlensauren Erden zersetzt werden und Kohlensäure mit etwas Schwefelwasserstoff entweicht. Alsdann werden 6 CC. einer Salpetersäure zugesetzt, welche aus gleichen Volumen Wasser und einer Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bereitet ist, und das Ganze $^1/_2$ Stunde lang auf dem Sandbade bei gelinder Wärme digerirt und zuletzt 10 bis 15 Minuten lebhaft gekocht, wonach alles Kupfer mit den andern vorhandenen Metallen Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan sich in Lösung befindet. Es wird nun in ein etwa 400 CC. fassendes Becherglas filtrirt, und das Kupfer durch ein Zinkstäbchen von $^1/_2$ Loth (8 Grm.) und einen dazu niedergelegten Platinblechstreifen niedergeschlagen. Das Platin muss das Zink in der Lösung berühren. Die vollständige Fällung wird durch Schwefelwasserstoffwasser ermittelt. Das Kupfer ist theils als Schwamm ausgeschieden, theils haftet es am Platinstreifen. Es muss nun alle Flüssigkeit durch Wasser weggewaschen werden, wobei die Möglichkeit, keine Mengen schwimmenden Kupfers wegzuspülen, ebenso gut vorhanden ist, als bei anderen Fällungsmethoden. Das gefällte Kupfer wird nun wieder in 8 CC. obiger Salpetersäure durch gelindes Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 10 CC. Ammoniak (aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Ammoniak von 0,93 specif. Gewicht) versetzt und in ammoniakalische Lösung gebracht, und dann aus dieser durch Cyankaliumlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe das Kupfer titrirt. Der Werth der Cyankaliumlösung wird auf ziemlich gleich starke Kupferlösung von bekanntem Gehalt gestellt.

Ueber diese Methode lässt sich von analytischer Seite Folgendes bemerken.

Da die Aufschliessung des Kupfererzes durch Salzsäure und Salpetersäure geschieht, so geht das Blei als Chlorid in Lösung, und da dieses mit dem Kupfer durch Zink gefällt wird, so wurde die zweite Auflösung des Kupfers nothwendig. Wenn man dagegen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, oder mit Salzsäure, Salpetersäure und Ueberschuss von Schwefelsäure aufschliesst, in einer Porzellanschale bis zur Trockenheit eindampft, dann heiss filtrirt, so ist weder eine Spur Salzsäure, noch Sal-

petersäure mehr vorhanden, und nur Kupfer und Eisen lösen sich ohne eine Spur Blei. Fällt man nun aus dieser Lösung in einer Platinschale durch Zink das Kupfer, so bedarf es nur einer einfachen Wägung, um das Kupfer auf 1 Milligramm richtig zu haben. Die hierbei stattfindende Auswaschung des Kupfers ist in beiden Fällen ganz gleich. Es fragt sich nun, ob das Wägen der getrockneten Platinschale nicht kürzer und sicherer ist, als die Wiederauflösung und Austitrirung des Kupfers und die dazu nöthige Titerstellung des Cyankaliums, die allerdings nicht für jede Analyse besonders stattfindet, aber doch, wenn nicht täglich gearbeitet wird. Die Wägung des Kupfers in der Schale von bekanntem Gewicht ist eine absolut sichere Operation, die gar keine Berechnung nach sich zieht, weil sie den gesuchten Körper unmittelbar als solchen ganz rein giebt. Einen möglichen Verlust von abgeschwemmten Kupfer vermeide ich in der Art, dass ich das Spülwasser in einem Becherglase sammle, nochmals absetzen lasse, abgiesse und den kleinen gesammelten Rest Kupfer wieder in die Schale bringe, und dort noch einigemal mit destillirtem Wasser, zuletzt mit Weingeist ausschwenke. Die ganze Reihe der in der Steinbeck'schen Methode folgenden Operationen ist nur dadurch veranlasst, dass das Blei nicht ausgeschieden war, was mit Schwefelsäure sehr leicht geschehen konnte. In freier Schwefelsäure ist schwefelsaures Bleioxyd so gut wie unlöslich, und es liegt auch kein Grund vor, warum man die Schwefelsäure zu vermeiden hätte. Selbst wenn man der bleihaltigen Flüssigkeit eine ansehnliche Menge Glaubersalz zusetzt, scheidet sich das Blei so vollständig aus, dass nun im Filtrat Schwefelwasserstoff kaum mehr eine Färbung hervorbringt, wenigstens nicht stärker, als in einer Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd allein. Es liegt nun gar kein Grund vor, warum das Blei nicht auf diese Weise ausgeschieden werden soll, da der Zusatz von Glaubersalz nachher die galvanische Zersetzung befördert.

Was nun die Wahl des Cyankaliums betrifft, um damit das Kupfer zu messen, so ist darüber nur eine Meinung, dass sie leicht zu Fehlern Veranlassung gebe. Steinbeck sucht nun diese durch Einhaltung möglichst gleichmässiger Verhältnisse in Concentration und Temperatur zu vermeiden, und kann auch einigermaassen diesen Zweck erreichen. Das kann jedoch eine Methode niemals empfehlen, dass man unter Einhaltung gleicher Umstände eine Anzahl nahe übereinstimmender Resultate erhält, sondern die Methode ist um so sicherer, je mehr sie von diesen Bedingungen abzusehen erlaubt; vor allem aber geht die Frage, ob sie überhaupt nothwendig ist. Schon Fleitmann hatte empfohlen, das metallisch gefällte Kupfer in Eisenchlorid zu lösen und dann mit Chamäleon zu messen. Diese Bestimmung war in jedem Falle ebenso gut und besser als jene mit Cyankalium, allein sie hatte den Fehler, das bereits zum Wägen fertige Kupfer noch einmal aufzulösen, statt es unmittelbar zu wägen. Die Titrirmethode ist nur dann von Nutzen, wenn sie die Bestimmung ohne vorherige Ausscheidung und Reindarstellung gestattet.

Wenn man durch eine Operation chemisch reines Kochsalz darzustellen in der Lage war, so ist es einfacher, dasselbe zu wägen, als mit Silberlösung zu titriren. Beim Kupfer ist dies der Fall, dass man es chemisch rein ausscheidet.

Eine zweite von der Berg- und Hüttengesellschaft anerkannte Methode der Kupferbestimmung ist die galvanische von Lukow, welche manches Eigenthümliche hat, sich aber wegen der dabei nöthigen kleinen Volta'schen Batterie zum hüttenmännischen Gebrauch nur bei täglicher Arbeit eignet.

Die Erze werden erst geröstet, was aber nur bei den bituminösen einen Zweck hat, im Allgemeinen aber überflüssig ist. Die anzuwendenden Mengen, welche kleiner genommen werden, von 3 bis 1 Grm. herab, werden in einem Becherglase von 2 bis $2^1/_2$ Zoll Höhe und $1^1/_2$ Zoll Weite mit 2 bis 3 CC. Salpetersäure und 10 bis 15 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure im Sandbade erst bedeckt, dann offen erhitzt, bis alle Schwefelsäure verdampft ist. Ein Zusatz von etwas Salzsäure soll das Eindampfen befördern und das Spritzen verhindern. Diese Aufschliessungsmethode genügt nur bei den armen Mansfelder Erzen, worin das Schwefelkupfer schon in sehr vertheiltem Zustande vorhanden ist, aber nicht bei reichen Kupferkiesen.

Es wird nun das Deckelglas mit etwas verdünnter Salpetersäure abgespritzt, dann das Glas bis zur Hälfte mit verdünnter Salpetersäure angefüllt, und nun, ohne Filtration, eine flache Drahtspirale aus etwas kräftigem Platindraht auf den am Boden liegenden Erzkuchen gesetzt, und diese Spirale mit dem Wasserstoffpol einer kleinen Volta'schen Becherbatterie von 4 bis 6 Elementen in Verbindung gesetzt. Das Kupfer scheidet sich nun in fester Gestalt auf die Platinspirale aus, wird mit dieser herausgezogen, abgespritzt, getrocknet und gewogen. Der zweite oder Sauerstoffpol der Kette endigt in einen hohlen Cylinder aus dünnem Platinblech und schwebt $1^1/_2$ Linien über der Platinspirale. So lange der Strom dauert, hindert die Gegenwart der Salpetersäure nicht die Ausfällung des Kupfers, sobald er aber unterbrochen wird, beginnt die Wiederauflösung des Kupfers. Man hebt also die Platinspirale sammt dem Platincylinder zugleich aus, ehe die Kette geöffnet ist, und taucht die Spirale sogleich in reines Wasser. Der Bleigehalt scheidet sich als Hyperoxyd an dem Sauerstoffpol, dem Platincylinder, ab.

Was an dieser Methode das grosse Lob der Wohlfeilheit und Kürze verdient, welches ihr die Direction ertheilt, ist nicht einzusehen. Das Ersparen der Filtration ist ohne allen Werth, denn mit gutem Papier ist dieselbe in 10 bis 12 Minuten nebst Auswaschen mit heissem Wasser vollendet, und hat dann den Vortheil, dass kein Theil des etwa ungelösten Kupfers unbemerkt in den Erzschlamm fallen könne. Die Gegenwart der Salpetersäure befördert auch nicht die Abscheidung des Kupfers, sondern man kann höchstens sagen, dass sie dieselbe nicht aufhält. In der sauren schwefelsauren Lösung geht die Ausfällung wenigstens ebenso

rasch vor sich, und beim Oeffnen des Stroms findet keine Wiederauflösung statt. Die Abscheidung des Bleies an dem Sauerstoffpol hat keinen Werth, weil das Blei vor der Filtration durch Glaubersalz abgeschieden sein kann, und auch nach Luckow's Methode abgeschieden sein würde, wenn er nicht überflüssiger Weise noch Salzsäure zugesetzt hätte. In der Volta'schen Kette löst sich wenigstens 6- bis 8mal so viel Zink auf, als wenn man die Fällung in einer Platinschale mit einer Zinkstange bewirkt hätte, den entsprechenden Kupfervitriol gar nicht zu rechnen, und an Kosten des Apparates kann auch nichts erspart sein, wenn man den Plantincylinder und die Spirale, nebst der ganzen Batterie gegen eine dünne Platinschale von 24 bis 25 Grm. an Gewicht stellt. Dass an Zeit nichts gespart wird, geht aus dem Berichte der Hüttendirection in Fresenius Zeitschrift Bd. 8, S. 1 hervor, wo nach Seite 11 die erste Abscheidung des Kupfers in Steinbeck's Methode mit einem Platinblech $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden dauert, während nach Luckow's Methode (Seite 30) 5 bis 6 Stunden nothwendig sind und 8 Stunden der Sicherheit wegen verwendet werden.

Es ist also ersichtlich, dass die Direction in der Auswahl der Methoden und Beurtheilung des Werthes derselben nicht ganz das Richtige getroffen hat.

Zinkerze.

Die Aufschliessung und Vorbereitung zur Analyse richtet sich nach §. 213.
der Methode der Bestimmung, die man wählt. Von den maassanalytischen Methoden ist die Fällung der ammoniakalischen Zinklösung mit Schwefelnatrium die bequemste und sicherste und man richtet darnach die Aufschliessung ein. Von Erzen sind in Erwägung zu ziehen: 1. Galmei, 2. gerösteter Galmei, 3. Blende. Die Aufschliessung ist für alle dieselbe.

Man wäge 1 Grm. feines Erzpulver ab und löse es durch Erhitzen mit Salzsäure, wobei Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff entweichen. Während die Flüssigkeit noch auf der Flamme steht, füge man Salpetersäure oder etwas chlorsaures Kali hinzu, bis sicherlich alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist. Um dies zu erkennen, könnte man ein Körnchen Kaliumeisencyanid in einem Glase lösen und mit Tropfen dieser Lösung einen Betupfungsversuch auf einem Porzellanteller machen, wobei keine blaue Farbe entstehen darf. Bei geröstetem Galmei findet dies gewöhnlich sogleich ohne Salpetersäure statt, doch ist es sicherer, sich diese Gewissheit zu verschaffen. Es muss jetzt das Eisenoxyd von dem Zinkoxyd geschieden werden. Dies kann in einer Operation nur durch essigsaures Natron geschehen.

Man setze der sauren Lösung erst essigsaures Natron zu, und dann tropfenweise kohlensaures Natron oder Ammoniak, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds sichtbar wird, alsdann erhitze man zum Kochen. Ehe man filtrirt, muss die Scheidung vollkommen stattgefunden haben, und die farblose klare Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Eisenoxyd stehen. So lange die Flüssigkeit noch trübe ist und sich nicht klärt, enthält sie gelöstes Eisenoxyd und lässt sich schwer filtriren. — Wenn die Essigsäure noch zu stark vorwaltet, findet die Scheidung nicht vollkommen statt; man muss alsdann noch einige Tropfen Ammoniak zusetzen, bis die Abscheidung eintritt. Die Flüssigkeit muss noch sauer sein, was man durch Eintauchen eines Glasstabes und Betupfen von blauem Lackmuspapier erkennt. Es wird nun filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, bis die entstandene weisse Fällung sich wieder gelöst hat, und nun mit titrirtem Schwefelnatrium das Zink gemessen.

Zur Titerstellung wendet man eine Flüssigkeit an, welche im Liter 10 Grm. Zink, also im CC. 0,010 Grm. Zink enthält. Man löse 10 Grm. Zinkmännchen oder destillirtes Zink in Schwefelsäure auf, versetze mit Ammoniak bis zum Auflösen der entstandenen Fällung und fülle bei 14° R. bis zur Marke der Literflasche an.

Wo viele Zinkerze zu untersuchen sind, richte man eine Bürette für diese Zinklösung ein. Man lasse 50 CC. = 0,5 Grm. Zink auslaufen und messe sie mit Schwefelnatrium aus, bis die schwarze Linie erscheint. Nun lasse man von derselben Zinklösung aus der Bürette tropfenweise zufliessen, bis die schwarze Linie eben aufhört zu erscheinen. Gesetzt, man habe auf 50 CC. Zinklösung 54 CC. Schwefelnatrium verbraucht, und dann noch 2,5 CC. Zinklösung, um den schwarzen Strich verschwinden zu machen, so sind im Ganzen 0,525 Grm. Zink = 54 CC. Schwefelnatrium gefunden worden, oder 1 CC. Schwefelnatrium $= \frac{0,525}{54} = 0,00972$ Grm. Zink.

Diese Art, mit der Zinklösung rückwärts die eingetretene Reaction wieder aufzuheben, hat mehrere Vorzüge. Erstlich ist nun kein überschüssiges Schwefelnatrium verbraucht, welches nach dem Volum der Flüssigkeit wandelbar ist, sondern eine dem Zink genau entsprechende Menge; und zweitens kann man jede auch etwas überstürzte Analyse vollkommen wieder in Ordnung bringen. Da man bei einer Analyse die zu verbrauchende Menge Zinklösung voraus nicht kennt, so würde die Operation sehr zeitraubend werden, wenn man für jeden kleinen Zusatz eine Betupfung machen wollte. So aber sieht man vom Anfang eine Zeit lang noch an der Oberfläche die Bildung von Neuem Schwefelzink, und wenn dies anfängt undeutlich zu werden, geht man mit Zusetzen von 2 CC. Schwefelnatrium vorwärts, bis die schwarze Linie eintritt, und dann mit Zinklösung rückwärts, bis sie eben wieder verschwindet. Eigentlich ist auch diese Methode nothwendig; denn wenn die schwarze Linie

nicht bei tropfenweisem Zusatz eintritt, so kann man nicht genau wissen, um wie viel man den eigentlichen Fällungspunkt überschritten hat. So aber wird jede Analyse und jede Titerstellung in gleicher Art ausgeführt und corrigirt. Den Zinkgehalt der zugesezten Zinklösung zieht man von der aus dem Schwefelnatrium berechneten Menge ab.

Um die Filtration zu vermeiden, kann man 2 Grm. Zinkerz auflösen, fällen und in einer 200 CC. Flasche bis an die Marke anfüllen, dann absetzen lassen und davon 100 CC. abgiessen oder mit der Pipette abziehen.

Auf den Zinkhütten wird die Scheidung des Zinks vom Eisenoxyd gewöhnlich durch Ammoniak bewirkt. Diese Methode ist jedoch fehlerhaft, weil sich ein Theil Zinkoxyd mit dem Eisenoxyd niederschlägt, das durch Ammoniak nicht ausgezogen werden kann. Das Schlimmste ist jedoch der Umstand, dass die Menge des zurückgehaltenen Zinkoxyds von ihrem Verhältniss zum Eisenoxyd abhängig ist. Bei sehr schwachen Galmeien, die zum grössten Theil aus Eisenoxyd bestehen, kann der grösste Theil des Zinkoxyds im Eisenoxyd stecken bleiben, und bei gewöhnlichen Galmeisorten mit 50 Proc. Zinkgehalt kann der Verlust 3 bis 4 Procent Zink betragen. Wenn man das zuerst ausgefällte Eisenoxyd noch einmal in Salzsäure löst und mit Ammoniak fällt, so giebt das Filtrat mit Schwefelnatrium bedeutende Niederschläge. Bei einem Galmei, wo auf das erste Filtrat 50,4 CC. Schwefelnatrium gebraucht wurden, mussten zu der zweiten Fällung noch 4,6 CC. Schwefelnatrium verwendet werden. Das Schwefelnatrium war der Zinklösung äquivalent gestellt. Es betrug also das zurückgehaltene Zink 4,6 Proc. des Erzes und $\frac{4,6 \times 100}{50,4 + 4,6} = 8,36$ Procent des vorhandenen Zinkgehaltes.

Wir haben bis jetzt nur die Bestimmung des Zinks im Auge gehabt. Will man auch das Eisen bestimmen, so hat man das ausgewaschene Oxyd nur vom Filtrum abzuspülen, das Filtrum mit Salzsäure auszuziehen, alles Eisenoxyd zu lösen und nach einer der bekannten Arten zu bestimmen.

Enthalten die Zinkerze Kupfer, so löst man eine grössere Menge in Salzsäure mit chlorsaurem Kali, scheidet das Eisenoxyd nach obiger Methode mit essigsaurem Natron ab, filtrirt und fällt das Kupfer mit metallischem Zink. Man bestimmt das Gewicht des getrockneten Kupfers.

Auch kann man das Kupfer durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron bestimmen.

a) Mit Bleiglanzgehalt.

Nicht selten ist die Blende sehr bleihaltig, oder richtiger mit Bleiglanz durchsetzt, so dass man mechanisch nicht trennen kann. Zur Bestimmung des Zinks muss das Blei abgeschieden werden.

Man sättigt die Lösung in Salz- und Salpetersäure mit kohlensau-

rem Natron, bis die ersten Eisenoxydflocken erscheinen, dann setzt man reichlich von einer Lösung von schwefelsaurem Kali oder Natron zu und filtrirt nach einiger Zeit. Die durchgelaufene Flüssigkeit versetzt man mit essigsaurem Natron, kocht, filtrirt und bestimmt das Zink wie oben.

Will man Eisen und Blei bestimmen, so muss man erst die Blendelösung filtriren, und dann mit Glaubersalzlösung fällen. Man erhält das schwefelsaure Bleioxyd allein, welches man dem Gewichte nach bestimmt. Aus dem Filtrat fällt man das Eisenoxyd mit kohlensaurem und essigsaurem Natron und Kochen. Das ausgewaschene Eisenoxyd vom Filtrum mit warmer verdünnter Salzsäure gelöst, ausgewaschen und durch Zink reducirt, giebt mit Chamäleon den Eisengehalt.

Im Filtrate vom Eisenoxyd bestimme man das Zink wie oben.

Ist Kupfer vorhanden, so kann man es aus einer neuen Probe durch Zink fällen und nach Gewicht bestimmen.

Geröstete Blende, welche immer einen Theil unzersetzte enthält, kann man auf beide Gehalte analysiren. Man zieht mit starker Essigsäure alles Zinkoxyd aus und bestimmt es mit Ammoniak und Schwefelnatrium. Den Rückstand behandelt man wie frische Blende und bestimmt seinen Zinkgehalt allein.

Die Methode von Schmidt, aus dem geglühten Galmei das Zinkoxyd allein durch ein Gemenge von reinem und kohlensaurem Ammoniak auszuziehen, ist nicht zuverlässig. Die Cohäsion des geglühten Oxyds tritt der schwachen Affinität des flüchtigen Ammoniaks entgegen. Aus den sehr lange behandelten Erzpulvern konnte mit Salzsäure in den meisten Fällen noch Zinkoxyd ausgezogen werden. Man hat kein rechtes Zeichen der vollständigen Ausziehung. Ein anderes Verfahren zur blossen Bestimmung des Zinks ist folgendes:

Man schliesst das Zinkerz mit reiner verdünnter Salpetersäure auf, verdampft zur Trockne und erhitzt stark. Aus dem Reste zieht man mit Essigsäure das Zinkoxyd aus. Ist Blei vorhanden, so setzt man vor dem Trockenwerden etwas schwefelsaures Natron oder Schwefelsäure zu. Eisenoxyd und Mangan kommen in einen Zustand, der ihre Lösung in Essigsäure verhindert.

b) Mit Kupfer, Blei, Eisen (gemengte Blenden).

Aufschliessen in der bedeckten Porzellanschale mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Ausgeschiedener Schwefel wird herausgenommen oder mit neuen Mengen Salpetersäure oxydirt. Warm lösen mit Zusatz von Schwefelsäure. Im Filtrat ist keine Spur Blei, aber Kupfer, Zink und Eisen.

In der erwärmten Lösung wird das Eisenoxyd mit schwefligsaurem Natron zu Oxydul reducirt, dann nach Wegkochen der schwefligen Säure das Kupfer mit SH kochend gefällt, ausgewaschen, und als Halbschwefelkupfer durch Glühen im Wasserstoffstrome oder in bekannter Weise als

Oxyd gewogen. Im Filtrat kann aus einem Theile das Eisen direct mit Chamäleon oder chromsaurem Kali gemessen werden; in einem anderen Theile oxydirt man das Eisenoxydul mit Salpetersäure zu Oxyd, fällt mit essigsaurem Natron, und aus dem Filtrat fällt man durch Kochen mit kohlensaurem Natron kohlensaures Zinkoxyd, welches geglüht als Oxyd gewogen wird.

In dem ersten Rückstand findet man das Blei als schwefelsaures Salz. Man zieht es mit Seignettesalz und Aetznatron aus, fällt das Filtrat mit Schwefelsäure und bestimmt als schwefelsaures Bleioxyd.

Kieselsaures Zinkoxyd, Willemit, wird mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, dann wieder gelöst, filtrirt und wie oben weiter analysirt.

Metallisches Zink.

Die Untersuchung des metallischen Zinks hat ein besonderes Interesse für den analytischen Chemiker, welcher sich desselben bedient, um Eisenoxydsalze zu Oxydul zu reduciren und um Kupfer im metallischen Zustande zu fällen. Es interessirt ihn deshalb zumeist der Gehalt des Zinks an Eisen und der in Salzsäure unlösliche Rückstand. §. 214.

Zur Untersuchung des Zinks darf man keine zu kleine Menge dieses Metalles anwenden, weil seine Verunreinigungen nur sehr wenig betragen, und deshalb bei kleinen Mengen kaum nachzuweisen sind.

Man wäge 5 oder 10 Grm. des Metalles genau ab, und löse es in reiner Salzsäure oder destillirter Schwefelsäure. Gemeine Schwefelsäure ist nicht anzuwenden, weil ihr Gehalt an Eisen sich zu dem des Zinks addiren würde. Um den Sauerstoff der Luft abzuhalten, lässt man das entweichende Wasserstoffgas durch eine Glasröhre in Wasser streichen. Es füllt sich deshalb das Glas, worin die Lösung stattfindet, bald mit Wasserstoffgas an, und jede Oxydation des Eisenoxyduls nach geschehener Lösung ist vermieden. Sobald alle Entwicklung von Gas aufgehört hat, öffnet man das Glas, füllt es mit ausgekochtem Wasser an und lässt absetzen. Die ausgeschiedenen Metalltheilchen setzen sich leicht und rasch zu Boden. Man giesst in ein reines Glas ab, spült noch einigemal unter Absetzenlassen ab, und vereinigt die abgegossenen Flüssigkeiten. Nun fügt man Chamäleon aus einer sehr engen Pipette hinzu, bis rothe Färbung eintritt. Hat man keine Pipette, welche 100tel CC. ablesen lässt, so bereitet man sich durch Verdünnung ein sehr schwaches Chamäleon, und bestimmt den Werth eines Tropfens, indem man genau 1 oder 2 CC. abtröpfeln lässt und die Zahl der Tropfen bemerkt. Man erhält dann den Werth eines Tropfens in Brüchen des Cubikcentimeters. Zu-

gleich bestimmt man den chemischen Werth des Chamäleons, indem man den Titer in gewöhnlicher Art nimmt, durch Eintröpfeln in die Lösung von 1 oder 0,7 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Beim Eintröpfeln bis zum Rothwerden der Flüssigkeit muss man den letzten Tropfen abzählen. Gesetzt, man hätte 12 Tropfen Chamäleon verbraucht, so sind nur 11 anzurechnen, diese werden mit dem bekannten Werthe eines Tropfens multiplicirt und geben die CC. Chamäleon, diese wieder mit dem Tagestiter des Chamäleons dividirt geben die Menge des Eisendoppelsalzes, und dieses durch 7 dividirt giebt den Werth an metallischem Eisen.

Um nun auch die Menge und annähernd die Zusammensetzung des Rückstandes zu erfahren, giesst man den kleinen Metallschwamm in ein leichtes Porzellantiegelchen, zieht das Wasser mit einer Pipette sorgfältig ab, lässt die letzten Tropfen durch Filtrirpapier aufsaugen und trocknet den Tiegel sammt Inhalt an einem warmen Orte. Man lässt ihn über Chlorcalcium erkalten, setzt ihn rechts auf die Wage und bringt ihn mit Messingfeile ins Gleichgewicht. Jetzt nimmt man den Metallrückstand heraus, indem man ihn loskratzt und auf ein Uhrglas schüttet, möglichst ohne Verlust. Den Tiegel reinigt man mit reinem Leinen, setzt ihn auf die Wage und bestimmt seinen Gewichtsverlust durch Auflegen der kleinen Gewichte. Man erfährt so den Werth des Gewichtes direct und durch doppelte Wägung.

Auf den Metallrest giesst man einige Tropfen reiner Salpetersäure. Etwaige Anwesenheit von Kupfer bemerkt man durch eine bläuliche Farbe, Zinn durch Bildung eines weissen Niederschlages. Man erhitzt gelinde bis zur Trockne. Dann weicht man mit destillirtem Wasser auf, und giesst sorgfältig von dem Absatze ab.

Die abgegossene Flüssigkeit enthält das Blei als neutrales salpetersaures Blei. Man setzt neutrales chromsaures Kali hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb erscheint. Der Absatz ist chromsaures Bleioxyd, einer der unlöslichsten Niederschläge, welche es giebt. Man lässt klar absetzen, giesst ab, wiederholt dies einigemal, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Nun wägt man 0,5 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak ab, fügt es zu dem Niederschlage, setzt etwas Salzsäure zu und schüttelt fleissig um. Nach wenigen Augenblicken ist vollkommene Entfärbung, meistens auch Lösung eingetreten. Man verdünnt mit Wasser und titrirt den Rest des Eisensalzes mit Chamäleon.

Aus dem Tagestiter des Chamäleons weiss man den Werth von 0,5 Grm. Eisensalz in Chamäleon. Zieht man die eben verbrauchte Menge von dem Tagestiter ab, so erhält man als Rest die CC. Chamäleon, welche dem chromsauren Blei entsprechen.

Da 2 At. Chromsäure 3 At. Sauerstoff abgeben, diese aber 6 At. Eisendoppelsalz oxydiren, so sind 3 At. Eisendoppelsalz = 1 At. Chromsäure = 1 At. Bleioxyd oder Blei.

Demnach sind 3 × 196 oder 588 Eisensalz = 103,57 Blei,
also Eisensalz × 0,17614 = metallisches Blei.

Zur Prüfung der Methode wurde folgende Analyse gemacht.

5 Grm. Zinkmännchen von Stolberg wurden in reiner Salzsäure gelöst. Ein Rückstand war nicht sichtbar, also auch nicht zu wägen. Die Lösung wurde mit einem verdünnten Chamäleon aus einer Pipette titrirt, an welcher 100tel CC. abzulesen waren. Es wurden genau 0,9 CC. Chamäleon verbraucht.

Titer: 0,1 Grm. Eisensalz = 5,8 CC. Chamäleon. Danach sind 0,9 CC. $= \frac{0,9 \times 0,1}{5,8} = 0,01551$ Grm. Eisensalz, und da der siebente Theil von diesem Salze Eisen ist, gleich 0,00221 Grm. Eisen, welche in 5 Grm Zink enthalten waren. Dies macht 0,0442 Proc.

5 Grm. Zink von der Sternerhütte bei Linz am Rhein, in destillirter verdünnter Schwefelsäure gelöst, erforderten 2,5 CC. Chamäleon (Titer: 0,2 Grm. Eisensalz = 11,35 CC. Chamäleon); danach sind die 2,5 CC. Chamäleon = 0,044 Grm. Eisensalz = 0,0063 Eisen in 5 Grm. Zink = 0,126 Procent.

Der im Porzellantiegel getrocknete Metallschwamm wog 0,107 Grm. = 2,14 Proc. Er wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedampft, wo sich eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Bleioxyd zeigte. Dieses in warmem destillirten Wasser gelöst gab mit chromsaurem Kali eine reichliche Fällung von hochgelbem chromsauren Bleioxyd. Es wurde ausgewaschen, mit Salzsäure versetzt und Eisensalz aus einem tarirten Gefässe hinzugefügt. Es waren 2,882 Grm. Eisensalz zugegeben worden. Zur Messung des überschüssigen Eisensalzes wurde so viel Chamäleon verbraucht, dass es nach dem Tagestiter 2,6145 Grm. Eisensalz repräsentirte. Das vom chromsauren Bleioxyd oxydirte Eisensalz betrug also 2,882 — 2,6145 = 0,2675 Grm. und dieses mit 0,1761 multiplicirt giebt 0,047 Grm. Blei = 0,94 Proc.

Es enthält also dieses Zink beinahe 1 Proc. Blei.

Kupfer und Zink.
(Messing, Tombak, Similor.)

§. 215. Um das Kupfer allein zu bestimmen, löst man die Legirung in Salzsäure, der man tropfenweise Salpetersäure zufügt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und Alles gelöst ist. Man setzt etwas Schwefelsäure und schwefelsaures Kali zu und dampft stark ab, um die Salpetersäure zu zerstören. Ist Blei vorhanden, so scheidet es sich durch das schwefelsaure Kali als schwefelsaures Bleioxyd ab. Man löst in Wasser

und fällt das Kupfer mit Zink, bestimmt es nach Gewicht, oder nach geschehener Lösung in Salpeter- und Schwefelsäure mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Soll das Zink auch bestimmt werden, so löst man in Salzsäure oder Salpetersäure und zerstört den Ueberschuss der Salpetersäure durch Einkochen mit Salzsäure. Die verdünnte Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff, bis alles Kupfer gefällt ist, filtrirt, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, übersättigt mit Ammoniak bis zur Wiederlösung und bestimmt das Zink mit Schwefelnatrium und alkalischer Bleilösung. Das Schwefelkupfer löst man in verdünnter warmer Salzsäure mit tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure, versetzt mit Ammoniak bis zu anfangender Fällung und Essigsäure bis zum Wiederklarmachen. Jetzt bestimmt man das Kupfer mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Versuche, beide Körper in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelnatrium in derselben Flüssigkeit zu bestimmen, sowie dieselben in alkalischer Lösung durch Traubenzucker zu trennen, gaben keine erwünschte Klarheit der Erscheinung.

Kupfer und Zinn.

(Bronce, Kanonengut, Glockenmetall.)

§. 216. Man bringe die gewogene Probe in Salzsäure, setze tropfenweise Salpetersäure zu und erwärme, um die Lösung zu bewirken. Sobald die Gasentwicklung aufhört, setze man wieder Salpetersäure tropfenweise zu, bis Alles gelöst ist. Hat die Flüssigkeit eine braungrüne Farbe, so fehlt es an Salpetersäure und es ist Kupferchlorür vorhanden. Man setze dann unter Erhitzen Salpetersäure zu, bis die grüne Farbe des concentrirten Kupferchlorids eintritt.

Man verdünne mit Wasser, setze Ammoniak zu, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, dann etwas verdünnte Schwefelsäure und erhitze zum Kochen. Nun werfe man Glaubersalzkrystalle hinein, bis unter fortgesetztem Kochen alles Zinnoxyd gefällt ist. Das Zinnoxydhydrat setzt sich leicht ab, und man kann die überstehende Flüssigkeit auf Zinngehalt prüfen, wenn man einige Tropfen der klaren Flüssigkeit mit Glaubersalzlösung in einem Probirröhrchen erhitzt. Sobald keine Trübung mehr entsteht, ist die Fällung beendigt. Man filtrirt, das ausgewaschene Zinnoxydhydrat wird geglüht und gewogen. In der filtrirten Flüssigkeit kann man das Kupfer nach Zusatz von essigsaurem Natron mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron bestimmen.

Die gewöhnliche Trennungsmethode des Zinns durch Salpetersäure ist bei weitem weniger genau und leicht, weil sie ein kupferhaltiges Zinnoxyd liefert und eine langweilige Abdampfung erfordert.

1 Grm. von einem Drehspahn einer Kanone aus der Geschützgiesserei zu Spandau wurde in Salzsäure und Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak etwas abgestumpft, dann wenig Schwefelsäure und viel Glaubersalz unter Erhitzen zugesetzt und das Zinnoxyd gefällt. Dasselbe wurde ausgewaschen und geglüht. Es wog 0,110 Grm. = 0,0864776 Grm. Zinn. Das Filtrat wurde mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, dann mit Essigsäure bis zur Klärung versetzt, dann mit überschüssigem Jodkalium in einer Stöpselflasche 1 Stunde hingestellt. Zum Aufheben der blauen Farbe nach Stärkezusatz wurden 144 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese entsprechen $144 \times 0.006336 = 0{,}912384$ Grm. Kupfer. Es sind also erhalten worden 0,912384 Grm. Kupfer,

0,0864776 „ Zinn,

0,9988616 Grm.

statt 1 Grm.

Bleiglanz, Bleierze.

§. 217. Das gewöhnliche Vorkommen des Bleies ist die Schwefelverbindung theils rein, meistens aber mit anderen Schwefelverbindungen, Quarz, Gestein vermengt. Die technischen Anstalten zur Gewinnung des Bleies sind an die Analyse nicht anspruchsvoll, indem sie sich meistens der Ausschmelzungsmethoden bedienen, welche bei reinem Bleiglanz oft einen Verlust von 6 Proc. ergeben. Bei einer gut gerathenen Pottaschenprobe bringt man aus reinem Bleiglanz 80 Proc. Blei, statt 86,142 Proc., welche darin enthalten sind, aus. Die Probe mit schwarzem Fluss und Erzen (Freiberg, Przibram) bringt 84 bis 84$^1/_2$ Proc. Blei aus; also immer noch ein Verlust von 2 Proc. Die belgische, Stolberger, Ramsbecker Methode in schmiedeeisernen Tiegeln mit Pottasche, Salpeter, Weinstein und Borax bringt 84 Proc. Blei aus. Die Anforderungen an die Analyse sind demnach nicht gross.

Mag man nun eine maassanalytische oder Gewichtsbestimmung im Sinne haben, so muss das Blei immer erst in Lösung gebracht und von den anderen Metallen, welche es begleiten, geschieden werden. Dazu dient am besten seine schwefelsaure Verbindung. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, aber sehr schwer löslich in einer Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure enthält, und ganz unlöslich in einer Flüssigkeit, welche verdünnten Weingeist und etwas Schwefelsäure enthält. Man hat in diesen Auswaschflüssigkeiten eine Wahl, wenn man die Genauigkeit weiter treiben will: für die meisten Zwecke genügt ein mit wenig Tropfen Schwefelsäure versetztes destillirtes Wasser.

Die Aufschliessung der Bleierze geschieht am besten in Salpeter-

säure, welcher man gegen Ende etwas Schwefelsäure zusetzt, mit Vermeidung der Salzsäure, welche Chlorblei bildet, das selbst durch Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt wird. Bleiglanz wird durch starke und viel Salpetersäure unmittelbar in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, wobei sich sowohl das Blei als der Schwefel oxydirt. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure scheidet sich Schwefel in reinen gelben Tropfen aus, die man nach dem Erkalten mit einer Pincette rein herausnehmen kann. In diesem Falle enthält die Flüssigkeit gelöstes salpetersaures Bleioxyd. In Salpetersäure ist überhaupt das schwefelsaure Bleioxyd ziemlich löslich, und man hat sich so einzurichten, dass mit der Aufschliessung des Erzes die meiste Salpetersäure zerstört ist, oder dass man sie durch starkes Eindampfen allmälig vertreibt. Aus der salpetersauren Lösung wird das Blei ebenfalls durch freie Schwefelsäure gefällt, allein man muss davon mehr anwenden, als bei der Ausfällung aus Wasser. Man verfährt deshalb am besten in folgender Weise.

Aufschliessung und Scheidung des Bleies.

Man wäge von dem fein gepulverten Erze 2 bis 3 Grm. ab, bringe sie in eine Porzellanschale von circa 100^{mm} Durchmesser und gebe eine genügende Menge mittelstarker Salpetersäure hinzu, indem man die Schale mit dem abgesprengten Boden einer Retorte bedeckt. Die Einwirkung beginnt sogleich in der Kälte, und wird nachher durch eine kleine Flamme unterstützt. Die gelben Dämpfe entwickeln sich reichlich, die Masse wird weiss und Schwefeltropfen scheiden sich aus. Sie vereinigen sich leicht zu einer Masse.

Man fügt nun etwas reines Glaubersalz und etwas freie Schwefelsäure hinzu und fährt fort, die Salpetersäure zu vertreiben. Der Zusatz von Glaubersalz verhindert das feste Zusammenkleben des schwefelsauren Bleioxydes und dessen vollständigere Auflösung bei dem späteren Verfahren. Wenn die Flüssigkeit beinahe verschwunden ist, hört man mit dem Eindampfen auf, setzt Wasser und etwas Schwefelsäure zu, rührt um und lässt absetzen.

Die klare überstehende Flüssigkeit enthält die schwefelsauren Verbindungen der übrigen Metalle, namentlich von Kupfer, Silber, Zink, Eisen. Man giesst die Flüssigkeit auf ein Filtrum, und wiederholt dies Ausziehen in der Schale mehrmal, wobei man die Hauptmasse des schwefelsauren Bleioxyds in der Schale zurücklässt. Es kommt nun darauf an, das schwefelsaure Bleioxyd von dem Quarz und anderen in Säuren unlöslichen Stoffen zu trennen und für sich rein darzustellen. Den Schwefeltropfen nimmt man mit einer Pincette heraus und spritzt ihn rein ab.

Das beste Lösungsmittel für das schwefelsaure Bleioxyd ist ein weinsaures Salz in Verbindung mit einer Lösung von ätzendem Natron. Zu diesem Zwecke wirft man Krystalle von Tartarus natronatus in kleiner

Menge hinein, löst dieselben durch Erwärmen und fügt dann das Natronhydrat hinzu. Die Flüssigkeit klärt sich sehr rasch. Die vorherige Entfernung des Schwefels ist deshalb nöthig, weil sich sonst Schwefelnatrium bildet, welches Blei als Schwefelblei niederschlägt. Bleibt die Flüssigkeit farblos, so war kein Schwefel mehr in der Masse vorhanden. Den Niederschlag auf dem eben benutzten Filtrum spritzt man in die alkalische Lösung zurück, und nachdem alles eine Zeitlang digerirt worden, bringt man das Ganze auf dasselbe eben abgespritzte Filtrum. Den Rest in der Schale kann man mit kleineren Mengen Tartarus natronatus und Natron noch einmal behandeln, auf das Filtrum bringen und heiss auswaschen.

Aus dem Filtrat fällt man das schwefelsaure Bleioxyd durch freie Schwefelsäure, welche das Natron sättigt und die weinsauren Verbindungen zersetzt. Der Niederschlag ist blendend weiss und setzt sich leicht ab. Er wird auf einem Filtrum ausgewaschen, getrocknet und durch Verbrennen des Filtrums bestimmt. Die durchgelaufene Flüssigkeit gibt weder mit Schwefelwasserstoffwasser, noch mit diesem und Ammoniak eine Fällung, sondern nur eine kaum bemerkbare bräunliche Färbung.

Die Gewichtsbestimmung des schwefelsauren Bleioxyds geschieht in folgender Weise. Man trenne den Niederschlag so viel wie möglich vom Filtrum, indem man ihn auf schwarzes Glanzpapier schüttet und mit einer Glocke bedeckt. Das Filtrum fasse man an eine Pincette und verbrenne es in freier Luft über dem in einer Schale stehenden Platin- oder Porzellantiegel. Es entsteht so am wenigsten Bleirauch. Das Filtrum brenne man für sich allein zu Asche, füge dann den Niederschlag dazu, und erhitze bedeckt bis zur schwachen Rothgluht. Der Inhalt des Tiegels wird gewogen. Zur Controle wurde 1 Grm. reines schwefelsaures Bleioxyd in Tartarus natronatus und Natron gelöst, filtrirt, gefällt, ausgewaschen und geglüht. Es wurden erhalten 0,995 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; 2 Grm. ebenso behandelt gaben 2,007 Grm.

2 Grm. reiner würfeliger Bleiglanz gab in zwei getrennten Versuchen 1) 2,534 Grm. und 2) 2,516 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Die erste Probe ergiebt 86,575 Proc. Blei, die zweite 85,9 Proc. in Bleiglanz.

2 Grm. reiner Bleiglanz mit Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Filtration zur Trockne gebracht gaben in zwei Operationen 1) 2,513 Grm. 2) 2,520 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird durch Digestion mit kohlensaurem Natron vollkommen zersetzt, und in kohlensaures Bleioxyd umgesetzt. Man kann hierauf eine alkalimetrische Messmethode gründen. Digerirt man das ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd mit gemessenen Mengen normal kohlensauren Natrons, so kann man im Filtrat den nicht zersetzten Theil des kohlensauren Natrons alkalimetrisch bestimmen, und die Differenz wird auf Blei berechnet.

Etwas umständlicher wird die Operation, wenn man das schwefelsaure Bleioxyd mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss zersetzt, abfil-

trirt und auswäscht, und dann das kohlensaure Bleioxyd in titrirter Salpetersäure auflöst, und den Ueberschuss mit titrirtem kohlensaurem Natron bestimmt, bis die erste bleibende Färbung von kohlensaurem Bleioxyd auftritt.

Von den verschiedenen (von Domonte, Schwarz, Streng, dem Verfasser u. A.) vorgeschlagenen Titrirmethoden für Blei ist keine in die Praxis übergegangen. Die Fällung als chromsaures Blei schliesst die Gegenwart der Schwefelsäure aus, allein diese kann man nicht entbehren, wenn andere Metalle von Blei zuerst geschieden werden müssen. Die Verwandlung in Hyperoxyd durch Behandeln des schwefelsauren Bleioxydes mit unterchlorigsaurem Natron ist nicht immer vollständig, weil hierbei ein unlöslicher Körper in einen anderen unlöslichen übergehen soll, ohne vorher flüssig gewesen zu sein. Es finden dabei leicht Umhüllungen statt und Schutz gegen chemischen Eingriff. Trotz alledem ist die Methode immer noch genauer, als die beste der Ausschmelzungsmethoden.

Zur Prüfung wurden 0,5 reines schwefelsaures Bleioxyd in einer Porzellanschale mit Aetznatronlösung zerrieben und dann unter Zusatz von unterchlorigsaurem Natron bis zum Schwarzwerden der Masse gekocht. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und heiss ausgewaschen. In der Schale setzt sich immer ein Theil Hyperoxyd so fest an, dass er nicht auf das Filtrum gebracht werden kann. Das Filtrum wurde sammt Niederschlag in eine Kochflasche gebracht, die Schale mit etwas Jodkalium und Salzsäure gereinigt, und die Flüssigkeit ebenfalls in die Kochflasche gebracht, dann noch Jodkalium und Salzsäure zugesetzt und das Ganze eine Zeitlang digerirt. Um Verdunstung von Jod zu verhindern, setzt man einen unten zugeschmolzenen Glastrichter auf, der mit kaltem Wasser gefüllt ist. Es entsteht gelbes Jodblei und freies Jod, und letzteres wird mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron und Stärkelösung gemessen.

Für 0,5 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder das daraus entstandene Hyperoxyd wurden 32,5 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron verbraucht. Dies macht $32,5 \times 0,010357 = 0,3366$ Grm. metallisches Blei. Nach der Formel sind 0,3415 Grm. darin enthalten.

In gleicher Weise wurde 1 Grm. schwefelsaures Bleioxyd in Hyperoxyd verwandelt, und darauf 65 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron verwendet. Dies entspricht 0,6732 Grm. Blei statt 0,683, welche darin enthalten sind.

Die Resultate sind nicht schlechter als bei der directen Bestimmung des schwefelsauren Bleioxydes, und es fragt sich nur, welche Methode man für bequemer und kürzer hält. In jedem Falle muss schwefelsaures Bleioxyd gebildet und von den anderen Metallen getrennt werden *).

*) Ein Versuch, das Blei mit Chamäleon zu bestimmen, hatte folgenden Verlauf. Es musste vom schwefelsauren Bleioxyd ausgegangen werden, weil dies immer aus Bleiglanz entsteht. Schwefelsaures Bleioxyd mit neutralem kleesaurem Kali gekocht zersetzte sich vollständig. Das Filtrat enthielt aber etwas Blei. Es gab mit SH einen

Metallisches Blei auf fremde Beimischungen.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen von metallischem Blei sind §. 218.
Kupfer und Eisen. Um diese in verhältnissmässig sehr kleinen Mengen verbrennenden Metalle genau zu bestimmen, habe ich in wirklich vorgekommenen Fällen die folgenden Methoden in Anwendung gebracht.

Man wäge 10 Grm. Blei genau ab, was keine Schwierigkeiten hat, und löse es in einer geräumigen Kochflasche in sehr verdünnter reiner Salpetersäure auf. Diese Auflösung muss durch Wärme unterstützt werden, und dauert ziemlich lange, für die angenommene Menge 3 bis 6 Stunden. Wenn das Blei vollständig gelöst ist, erkennt man an der Klarheit der Lösung, ob Kohlenstoff, Antimon, Zinn oder Schwefel darin vorhanden war. Eine weisse Trübung kann Antimon, Zinn und schwefelsaures Blei anzeigen. In diesem Falle filtrirt man ab und untersucht den Rückstand auf diese Stoffe. In den käuflichen guten Bleisorten hat sich mir noch keine Trübung der salpetersauren Lösung gezeigt.

Aus der klaren Flüssigkeit wird nach einiger Verdünnung das Blei durch destillirte Schwefelsäure gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit durch ferneren Zusatz von Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit trotz der Gegenwart von Salpetersäure fast ganz unlöslich und der etwa gelöste Rest wird nachher noch abgeschieden.

Man filtrirt nun vom schwefelsauren Bleioxyd ab, und wäscht mit destillirtem Wasser aus. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird zuerst in einer Porzellanschale, dann zuletzt in einer Platinschale vollkommen zur Trockne verdampft, wobei die überschüssige Schwefelsäure und die Salpetersäure verfliegt und es bleibt ein Rest von schwefelsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd. Man setzt Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure zu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Es bleibt eine kleine Menge schwefelsaures Bleioxyd, und Kupfer und Eisen sind in der Lösung. Diese wird zum Kochen erhitzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird, und das Eisen als Oxydul in Lösung bleibt. Wenn die Fällung vollständig stattgefunden hat und der überschüssige Schwefelwasserstoff weggekocht ist, so filtrirt man heiss. Das im Sieden gefällte Schwefelkupfer hat nicht die Eigenschaft, sich auf dem Filtrum zu oxydiren und nachher wieder aufgelöst durchzulaufen. Man kann es Tage lang feucht stehen lassen, ohne dass es sich wieder oxydirt.

---

schwarzen Niederschlag, mit einfach chromsaurem Kali einen gelben, mit Schwefelsäure einen sehr unbedeutenden weissen, mit Salpetersäure und Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Das kleesaure Bleioxyd lässt sich mit Schwefelsäure und Chamäleon, wie Kleesäure, titriren, doch geht die Operation zu langsam, so dass vom Ganzen Abstand genommen wurde.

Das Eisenoxydul in der Lösung titrirt man mit Chamäleonlösung.

Das Schwefelkupfer spritzt man mit warmem Wasser vom Filtrum in eine Porzellan- oder Platinschale, setzt einige Tropfen Salpetersäure und einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und verdampft zur Trockne. Es bleibt wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd. Dieses löst man in warmem Wasser, bringt die Lösung in ein Stöpselglas und setzt reines Jodkalium hinzu, dann nach vollständiger Zersetzung fügt man Chlorzinkstärke hinzu, und titrirt das Kupfer mit Hundertstel unterschwefligsaurem Natron (2,48 Grm. auf 1 Liter).

Bei solchen kleinen Mengen Substanz ist die Titrirmethode ganz unschätzbar, weil sie von der Asche des Filters unabhängig macht.

Hat man es mit einigen Milligrammen Eisenoxyd zu thun, so hört alle Sicherheit auf, wenn die Filterasche selbst 3 Milligramme beträgt. Da man diese nicht mit dem Filtrum selbst, sondern mit einem anderen gleich grossen misst, so macht 1 Milligramm Differenz bei 2 Milligrammen Eisenoxyd 50 Proc. des Eisenoxydes aus.

Die Titrirung des Kupfers durch Jodausscheidung nach de Haen und Fresenius lässt nichts zu wünschen übrig, wenn man reines schwefelsaures Kupferoxyd hat, wie es hier der Fall ist. Man sieht an dem ausgeschiedenen Kupferjodür, dass man wirklich Kupfer unter Händen hat, und wäre selbst noch ein fremdes Metall dem Kupfer beigemischt, so wird es nicht mit titrirt, wohl aber mit gewogen.

Nickel in seinen Erzen.

§. 219. Das Nickel kömmt in seinen geschwefelten Erzen in verhältnissmässig kleiner Menge mit einer sehr grossen Menge anderer Schwefelmetalle verbunden vor. Den grössten Antheil derselben macht der Schwefelkies aus, dann noch daneben Kupfer, Kobalt, Mangan, Zink, Blei, Antimon, Arsenik.

Bei der technischen Bedeutung des Nickels ist es von besonderer Wichtigkeit, seine Menge vorzugsweise genau bestimmen zu können, und daneben noch die anderen werthvollen Metalle, Kupfer und Kobalt. Eine genaue Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile dieser Erze gehört zu den schwierigsten und zeitraubendsten Arbeiten der Analyse, und hat für den Techniker keinen Werth, da es ihm nur auf den Gehalt an den werthvollen Metallen ankommt, und hat für den Chemiker keinen Werth, da es sich nur um ganz zufällige Gemenge handelt. Es kommt deshalb bei der technischen Analyse wesentlich darauf an, dass das Hauptmetall, hier Nickel, mit der grössten Genauigkeit bestimmt werden könne. Um dies zu erreichen, ist es nothwendig, den Gang der Analyse so zu wählen,

dass alle fremden Metalle von selbst ausgeschieden werden, ohne dass man genöthigt sei, auf dieselben seine Aufmerksamkeit zu richten. Nach vielfachen Versuchen wurde der folgende Gang als der sicherste und kürzeste befunden.

Das geschwefelte Nickelerz wird aufs Feinste pulverisirt und davon 5 Grm. in Arbeit genommen. Man bringe sie in eine kleine Porzellanschale und brenne sie drei- bis viermal mit kleinen Mengen starker Salpetersäure in gleicher Weise ab, wie dies bei der Analyse der Kupfererze genau beschrieben wurde. Die Schale ist bei dieser Operation mit einem flachen Boden einer Retorte oder eines Kolbens bedeckt. Bei kleinen Mengen von Salpetersäure findet kein Spritzen statt, so lange alle Bestandtheile zusammen sind. Hat man aber einmal mit Wasser gelöst und behandelt den Rest in gleicher Art, so spritzt er sehr bedeutend. Es ist deshalb nothwendig, dass die Aufschliessung vollständig sei, ehe man ans Ausziehen geht. Man erkennt an der Einwirkung der frischen Salpetersäure, ob noch unaufgelöste Theile vorhanden sind. Beim letzten Abbrennen setze man etwas Schwefelsäure zu und erhitze bis zur scharfen Trockne. Durch diese Operation wird Antimon, Zinn, Blei und der grösste Theil des Eisens ausgeschieden und in Wasser unlöslich. Man kocht den Rest mit destillirtem Wasser und filtrirt in eine Kochflasche mit vollständigem Aussüssen. Im Filtrate sind die Sulphate von Nickel, Kobalt, Zink und Kupfer, und noch ein grosser Theil Eisenoxyd und Arsensäure enthalten. Die erste Arbeit ist die vollständige Ausscheidung des Eisenoxydes. Man erhitzt die blassgrüne verdünnte Flüssigkeit beinahe bis zum Kochen und fügt dann tropfenweise verdünntes Aetznatron hinzu, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd sich nicht mehr beim Umschütteln und längern Stehen löst. Kohlensaures Natron wird deshalb nicht angewendet, weil beim Aufbrausen die kochende Flüssigkeit leicht übersteigt. Jetzt setzt man eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron zu, wodurch sich das Eisenoxyd mit Arsensäure ausscheidet, und erhitzt bis zum Kochen. Man muss sich jedoch durch einen Versuch überzeugen, dass wirklich alles Eisenoxyd gefällt sei, weil davon die ganze folgende Operation abhängt. Man setzt mit einem Glasstabe einen kleinen Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier und gleich daneben einen Tropfen Blutlaugensalz; wenn von der Vermischungsstelle nicht die kleinste Spur einer blauen Färbung mehr eintritt, so ist das Eisenoxyd gefällt. Dies findet aber nur statt, wenn die Menge der freien Essigsäure klein ist. Im Falle sich die blaue Farbe zeigt, so gebe man aus einer Pipette einzelne Tropfen von verdünntem Aetznatron zu, bis die verlangte Bedingung geleistet ist. Die Flüssigkeit ist nun noch ganz deutlich sauer und enthält die Lösung von Nickel, Kobalt, Kupfer und Zink.

Von hier an sind zweierlei Wege möglich. Entweder scheidet man das Kupfer und Zink aus der eben erhaltenen essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff kalt aus, wo dann im Filtrat nur Nickel und Kobalt und Mangan übrig bleibt; oder man setzt erst etwas Salzsäure hinzu,

um das essigsaure Natron zu übersättigen, fällt das Kupfer und Reste von Arsen kochend mit Schwefelwasserstoff, und aus dem Filtrate das Zink nach vorherigem Zusatz von essigsaurem Natron, in der Kälte durch Schwefelwasserstoff. Essigsaures Nickeloxyd wird auch durch dieses Gas in der Wärme und bei zu langer Einwirkung schwarz niedergeschlagen, weshalb die Trennung vom Zink kalt und rasch vorgenommen werden muss. Ist kein Mangan vorhanden, so kann man das Nickeloxydul durch Kalihydrat, oder als Sesquioxyd durch kohlensaures oder unterchlorigsaures Natron fällen und durch Wägen bestimmen.

Ist Mangan vorhanden, so muss die Trennung durch das ungleiche Verhalten der Schwefelverbindungen gegen verdünnte Salzsäure stattfinden; sie werden beide mit Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt und das Schwefelmangan mit sehr verdünnter Salzsäure wieder gelöst.

Bei weniger complicirten Erzen ist die Scheidung einfacher. Das Arsennickel, auch Kupfernickel genannt, mit der Zusammensetzung Ni_2As löst man in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure und fällt das Arsen mit schwefligsaurem Natron und Schwefelwasserstoff.

Oder man schmilzt das Nickelarsen mit 2 Thln. Salpeter und 2 Thln. kohlensaurem Kali, und zieht die alkalische Masse mit Wasser aus, wodurch das meiste Arsen entfernt wird. Die Oxyde löst man in Salzsäure unter Erwärmung auf, fällt Kupfer, Wismuth und einen Rest von Arsen mit Schwefelwasserstoff, wobei das Gemenge 24 Stunden stehen bleibt; das Filtrat fällt man kochend mit kohlensaurem Natron, und der Niederschlag, welcher Nickel, Kobalt und alles Eisen enthält, wird ausgewaschen. Den noch feuchten Niederschlag übergiesst man mit einer heissen und starken Lösung von Kleesäure im Ueberschuss und digerirt damit, wodurch alles Eisen aufgelöst wird und Nickel und Kobalt als kleesaure Salze ungelöst bleiben. Diese löst man in Ammoniak und trennt die beiden Metalle nach Laugier's Methode. Das kleesaure Nickel setzt sich grün ab, und das Kobalt bleibt in rother Lösung. Im Ganzen dient das Verfahren mehr zur Reindarstellung des Nickels als zur Analyse.

Argentan.

§. 220. Im Argentan oder Neusilber sind drei Metalle mit einander verbunden, nämlich Kupfer, Zink und Nickel, welche sich sehr schwierig von einander trennen lassen. Ihre Oxyde sind isomorph, indem sie in gewissen Doppelsalzen mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali ohne Veränderung der Krystallform sich vertreten können. Die vollkommensten Trennungen geschehen durch das ungleiche Verhalten zu Schwefelwasserstoff Kupfer wird aus einer schwach sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff

als Schwefelkupfer vollständig gefällt, Nickel und Zink nicht aus der mineralsauren Lösung. Dagegen wird Zink aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt, während Nickel nicht gefällt wird. Man sollte danach glauben, dass die Trennung dieser drei Metalle keine Schwierigkeit hätte; in der Wirklichkeit zeigt sich aber, dass die Trennung von Zink und Nickel aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig ist, und dass sich etwas Nickel als Schwefelnickel mitfällt (Rose's ausführliches Handb. d. analyt. Chem. II, S. 984). Jedoch geschieht dies nicht immer, sondern wenn man sehr lange Schwefelwasserstoff einleitet. Unter Zugrundelegung dieser Thatsachen würde sich die Analyse des Argentans so gestalten: Man löst das Argentan in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure auf, indem man Sorge trägt, von letzterer Säure nicht zu viel zuzusetzen, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer kochend durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffgas. Das ausgewaschene Schwefelkupfer bestimmt man auf eine beliebige Weise als Oxyd, oder nach Lösung und Fällung durch Zink als metallisches Kupfer oder als Cu_2S.

Zu dem nach Schwefelwasserstoff riechenden Filtrate setzt man essigsaures Natron, um die freie Säure in Essigsäure zu verwandeln, und fährt mit Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis das Zink gefällt ist. Man filtrirt vom Schwefelzink ab, welches man nun selbst weiter bestimmt.

Aus dem Filtrate kann man nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs das Nickeloxydul durch Aetzkali fällen, auswaschen und im geglühten Zustande wägen. Diese Methoden sind jedoch nur die gewöhnlichen gewichtsanalytischen, und es ist dadurch für die Technik nichts gewonnen, welche auf leichtere Weise und mit geringerem Zeitverlust analytische Resultate zu erhalten benöthigt ist. Herr Hermann Maste in Iserlohn hat sich vielfach damit beschäftigt, die Methoden der Maassanalyse auf die Zersetzung des Neusilbers anzuwenden, und hierbei manche schätzenswerthe Beobachtungen gemacht, deren Resultate zum Theil auch negativer Natur sind. Er fand zunächst, dass, wenn man Zink und Nickel beide durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällt, diese sich nicht durch verdünnte Salzsäure von einander trennen lassen, was man aus ihrem Verhalten einzeln hätte vermuthen können.

Er fand ferner, dass, wenn man die gefällten Oxyde in Cyankalium löst, durch Schwefelnatrium allerdings ein Niederschlag von Schwefelzink entsteht, dass aber bei Weitem nicht alles Zink auf diesem Wege gefällt wird. Ebenso wenig gelang die von Wöhler vorgeschlagene Methode, die Oxyde in Cyanwasserstoffsäure zu lösen und das Zink mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium zu fällen. Wenn man das Filtrat vom Schwefelzink erhitzt, so trübt es sich von Neuem und lässt nochmals Schwefelzink von körniger Consistenz fallen. Man ist der vollständigen Fällung des Zinks gar nicht sicher. Ebenso fand er, dass das mit unterchlorigsaurem Natron niedergeschlagene schwarze Nickeloxyd in seiner

Zusammensetzung schwankend ist und deshalb oxydometrisch mit Eisendoppelsalz gemessen unrichtige Resultate giebt.

Um nun die einzelnen Methoden auf die Richtigkeit ihrer Resultate zu prüfen, analysirte er ein Argentan auf gewichtsanalytischem Wege, und verglich nun mit diesen Resultaten die durch die anzuwendenden Maassmethoden erhaltenen Resultate. Es wurden demnach 2,016 Grm. Argentan abgewogen, in Salpetersäure gelöst, woraus sich kein Zinnoxyd abschied, darauf mit Schwefelsäure behufs der Bestimmung des Bleies zur Trockne eingedampft, wieder gelöst, filtrirt, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, und nach dem Filtriren und Aussüssen mit Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Lösung das Zink ausgeschieden und in üblicher Weise die Oxyde gefällt, geglüht und gewogen. Es wurden erhalten:

			Procent
Kupfer	1,2356	Grm.	61,29
Zink	0,5333	„	26,45
Nickel	0,2537	„	12,58
Blei	0,0072	„	0,35
	2,0298	Grm. statt 2,016;	100,67 statt 100.

Nun wurden zur Titriranalyse 4,008 Grm. desselben Argentans gelöst, und die Lösung zu 300 CC. verdünnt und dann folgendermaassen verfahren.

1. Aus 50 CC. wurde das Kupfer mittelst Eisendrahts gefällt, getrocknet und gewogen; es ergab sich 0,4035 Grm. statt 0,409 Grm.

2. Aus 50 CC. durch Zink das Kupfer gefällt gab 0,418 Grm. statt 0,409 Grm.

3. Aus 50 CC. mit Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt und nachher aus der essigsauren Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink aus essigsaurem Natron bestimmt gab 0,107 Grm. Zink statt 0,176 Grm.

4. 50 CC. wurden mit unterchlorigsaurem Natron mit Aetzkali gefällt, und das Nickeloxyd mit Eisendoppelsalz gemessen. Es ergab sich 0,067 Grm. Nickel statt 0,084 Grm.

Eine Wiederholung derselben Analyse gab ebenso schlecht stimmende Zahlen, weshalb diese Methoden aufgegeben wurden. Dies bewog Herrn Maste, über ein anderes Verfahren nachzusinnen, und er fiel auf die constante Verbindung von Kleesäure und Nickeloxydul, welche bei Abwesenheit freier Mineralsäuren nicht nur in Wasser, sondern auch in freier Kleesäure und Essigsäure ganz unlöslich ist. Leider verhalten sich Kupfer- und Zinkoxyd ganz ähnlich zu Kleesäure wie das Nickeloxydul, weshalb man auch die Kleesäure nicht dazu gebrauchen kann, das Nickel von den beiden anderen Metallen zu trennen, sondern nur um zu bestimmen, wenn bereits die anderen Metalle getrennt sind. Es muss deshalb das Kupfer zuerst aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und

das Zink aus der essigsauren Lösung ebenfalls durch Schwefelwasserstoff getrennt sein. Um aber die grosse Menge freier Mineralsäure, welche durch die Lösung des Argentans ins Spiel kam, zu entfernen, wurden Nickel und Zink kochend durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen und dann in Essigsäure gelöst, worin sich die kohlensauren Salze leicht lösen. Aus der essigsauren Lösung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem Filtrat von Schwefelzink, nachdem es etwas eingedampft ist, das Nickeloxydul durch freie Kleesäure gefällt. Da das kleesaure Nickeloxydul mit kleesauren Alkalien lösliche Doppelverbindungen einzugehen scheint, so hat man kleesaure Salze zur Fällung zu vermeiden. Im ersten Augenblicke des Zusatzes der Kleesäure bemerkt man keine Fällung, allein nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es zetzt sich ein hellgrünes Pulver ab. Erwärmung und Umschütteln befördern den Absatz. Die grüne Farbe der Flüssigkeit wird immer heller, indem sie an den Niederschlag übertritt, und endlich ist die Flüssigkeit ganz farblos. Es ist zweckmässig, längere Zeit unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist ganz frei von Nickel, da sie mit Schwefelammonium gar keine Färbung giebt. Der Niederschlag ist dicht und lässt sich leicht durch ein Filtrum trennen. Im Aussüsswasser ist er ganz unlöslich. Man spritzt ihn vom Filtrum herunter in ein Becherglas, setzt etwas Salzsäure zu, erwärmt bis zu 40° R. (50° C.) und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon. Die Cohäsion des kleesauren Nickeloxyduls ist so gross, dass es sich selbst in Mineralsäuren sehr wenig löst, und dass deshalb auch das Chamäleon nur allmälig auf die Kleesäure wirken kann, wie nämlich das Salz nach der Zerstörung der gelösten Kleesäure selbst zur Lösung gelangt. Die Titrirung der Kleesäure im kleesauren Nickeloxydul geht entschieden langsamer, als die des kleesauren Kalkes. Maste fand die Resultate sehr genau, indem der Niederschlag von gleichem Volum Normalkleesäure- und Normalnickellösung eben so viel Chamäleon erforderte, als die Normalkleesäure für sich allein.

Obschon dies eine maassanalytische Bestimmung des Nickels ist, so ist damit für die Technik doch nicht viel gewonnen, weil das Austitriren des kleesauren Nickeloxyduls so viel Zeit wegnimmt und in seiner Erscheinung nicht sehr klar ist, da die Flüssigkeit noch trübe von Niederschlag und zugleich roth von Chamäleon sein kann.

Man könnte vielleicht eben so rasch das ausgewaschene kleesaure Nickeloxydul durch Glühen im offenen Platintiegel in Oxydul verwandeln und dann dem Gewichte nach bestimmen. Somit müsste es noch ferneren Versuchen vorbehalten bleiben, bei der Analyse des Argentans eine leichte und sichere Methode zu entdecken.

Chlorsilber.

§. 221. Man zersetzt das Chlorsilber mit reinem Zink, filtrirt und wäscht aus. Im Filtrate stumpft man die freie Säure mit reinem kohlensauren Natron ab, bis die ersten Flocken kohlensauren Zinkoxyds bleibend niederfallen. Man setzt chromsaures Kali zu und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung.

Das metallische Silber kann man wägen, oder man löst es in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, und bestimmt das Silber mit Zehntel-Kochsalzlösung, chromsaurem Kali und zuletzt mit Zehntel-Silberlösung.

Chromgelb.

§. 222. Die im Handel vorkommenden gelben Chromfarben enthalten meistens nur eine sehr kleine Menge chromsaures Bleioxyd, daneben aber bedeutende Mengen schwefelsaures Bleioxyd. Der eigentliche Werth wird durch Bestimmung des reinen chromsauren Bleioxyds gefunden, und dazu genügt, die Chromsäure allein zu bestimmen.

Wir haben dazu zwei sehr bequeme Methoden kennen gelernt, nämlich die Zersetzung der chromsauren Verbindung durch freie Salzsäure und überschüssiges Eisendoppelsalz, und die Zersetzung durch Jodkalium und Salzsäure und Bestimmung des frei gewordenen Jods durch $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron.

Nach der ersten Methode wägt man das Chromgelb ab, zerreibt es in einem Mörser mit Wasser zu einem feinen Schlamme und giebt es in eine Kochflasche. Man setzt eine gewogene Menge Eisendoppelsalz zu, so dass nach der Digestion dieses Salz jedenfalls im Ueberschuss vorhanden ist, und bestimmt dann rückwärts mit $^1/_{10}$ Chromlösung (4,919 Grm. doppelt chromsaures Kali im Liter) das überschüssige Eisensalz. Jeder CC. $^1/_{10}$ Chromlösung ist gleich 0,00392 Grm. Eisendoppelsalz. Die so gefundene Menge Eisendoppelsalz zieht man von der im Ganzen angewendeten ab, und den Rest multiplicirt man mit 0,275, wodurch man das chromsaure Bleioxyd erhält, und dies berechnet man auf Procente der angewendeten Menge. Da der Gehalt der Chromgelbe an chromsaurem Bleioxyd sehr wechselnd ist und oft unter 10 Proc. herunter geht, so lässt sich für die Menge des Eisensalzes keine bestimmte Zahl im Voraus angeben.

Nach der zweiten Methode bringt man das im Mörser zu Schlamm

zerriebene Chromgelb in eine Stöpselflasche, setzt Salzsäure und Jodkalium zu, und digerirt die Substanz in der fest verschlossenen Flasche, bis die gelbe Farbe des Chromgelbes verschwunden ist, und farbloses Chlorblei als Bodensatz erscheint. Nach dem Erkalten setzt man Stärkelösung zu, und titrirt mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Jeder CC. dieser Flüssigkeit ist 0,010787 oder in runder Zahl 0,0108 Grm. chromsaurem Bleioxyd. Das Atomgewicht desselben ist 161,81, und da es nur 1 At. Chromsäure enthält, so muss nach S. 232 $^2/_3$ eines $^1/_{10000}$ Atom der Verbindung gerechnet werden.

Wägt man 1,08 Grm. Chromgelb ab, so sind die CC. des unterschwefligsauren Natrons Procente an reinem chromsauren Bleioxyd.

Die erste Methode ist in der Praxis wohlfeiler wegen des Eisendoppelsalzes, dagegen ist sie eine Restmethode mit Tüpfelung und umständlicher Berechnung; die Jodkaliummethode ist direct und giebt sogleich das Resultat an der Bürette.

Alaunerde.

Die Alaunerde ist ein erdiges Gemenge von fein vertheiltem Schwefelkies, Thon und Braunkohle. §. 223.

Man pulverisirt die zu untersuchende Probe, trocknet sie im Wasserbade oder im Sandbade bei 110° C., bringt die Substanz in ein weithalsiges, mit gut schliessendem Stopfen versehenes Glas, aus welchem man die einzelnen Proben abwägt.

1. Bestimmung des Schwefels.

Man vermischt 1 Grm. Alaunerde mit 5 bis 6 Grm. eines Gemenges von gleichen Atomen reinen kohlensauren Kalis und Natrons (etwa 4 Thle. kohlensaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron) und 1 Grm. chlorsauren Kalis; dieses Gemenge erhitzt man in einem Platintiegel, bis es mit merkbarem Zischen (Kohle) anfängt, zersetzt zu werden. Man vermindert das Feuer, bis dies vorüber ist, hebt den Deckel ab und giebt in das schwärzliche Gemenge kleine Mengen chlorsaures Kali, bis die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat. Die Masse schäumt etwas auf, spritzt aber nicht. Gegen Ende giebt man starkes Feuer, damit alles ruhig fliesse. Der Tiegel sammt Inhalt wird in heisses destillirtes Wasser gelegt, und nach der Auflösung filtrirt und vollkommen ausgesüsst. Nun wird die Bestimmung der Schwefelsäure durch gemessene Mengen Normal-Chlorbaryumlösung (S. 117) vorgenommen, nachdem man das kohlensaure Alkali eben mit reiner Salzsäure gesättigt hat. Es wird dann vollständig mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt

und der kohlensaure Baryt auf dem Filtrum mit Normalsalpetersäure bestimmt.

Die CC. Normal-Chlorbaryumlösung, weniger die CC. Normal-Salpetersäure mit 0,016 (= $^1/_{1000}$ Atom Schwefel) multiplicirt, geben den Schwefel in Grammen, der in 1 Grm. Alaunerde enthalten ist; oder sicherer, man fällt die angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach Gewicht.

2. Eisenbestimmung.

Das Filtrum aus der vorigen Operation, welches das Eisenoxyd von 1 Grm. Alaunerde enthält, wird getrocknet, im Platintiegel zu Asche verbrannt und dann im Tiegel in starker reiner Salzsäure das Eisenoxyd gelöst. Das Eisenchlorid wird mit Zink (S. 177) behandelt und mit Chamäleon gemessen, welches auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak titrirt ist.

3. Thonerdebestimmung. Mit der Eisenbestimmung vereinigt.

Man fällt die salzsaure Eisenlösung aus der vorigen Operation zuerst mit Ammoniak, wäscht aus, glüht und bestimmt das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde zusammen. Nun löst man die geglühte Masse in starker Salzsäure und bestimmt das Eisen allein mit Zink und Chamäleon und zieht das Eisenoxyd von dem Gesammtgewicht ab, wodurch man die Thonerde erhält. Oder man bestimmt die Thonerde allein, nach C. Mohr: Man verwandelt das Eisenchlorid in concentrirter Lösung durch Zusatz von Jodkalium und Kochen in Oxydul, übersättigt dann mit Aetzkali und Cyankaliumlösung, wodurch das Eisen in Blutlaugensalz übergeht. Ammoniak fällt dann nur die Thonerde allein.

4. Die organischen Bestandtheile.

Eine organische Analyse ist bei diesem Körper kaum angezeigt. Es genügt, wenn man die Summe der organischen Stoffe, die Braunkohle sind, bis auf ein Procent genau weiss.

Man wäge einige Grammen Alaunerde ab, bringe sie in einen Platintiegel und erhitze, bis keine Flamme oder Rauch mehr zwischen dem Deckel herausdringt. Nun lässt man einen sehr schwachen Strom Sauerstoffgas durch die Spitze eines Löthrohrs, welches mit dem Mundende durch eine Kautschukröhre mit dem Gasometer in Verbindung steht und mit der Spitze durch ein Loch eines aufgesetzten Deckels von Eisenblech geht, hineinströmen. Der Tiegel wird lebhaft glühend. Wenn er bei äusserer Erhitzung und gelindem Sauerstoffstrom nicht stärker glüht, als in der Flamme selbst, so ist die Verbrennung beendigt. Es wird sehr wenig Sauerstoff verzehrt. Nach dem Erkalten bestimmt man den Gewichtsverlust. Derselbe ist jedoch etwas zu gross, weil der Schwefel verbrannt ist und an dessen Stelle weniger Sauerstoff getreten ist. Ohne Anwendung von Sauerstoff mischt man das Pulver mit einer gewogenen

Menge ($^1/_4$ bis $^1/_2$) reinen und wasserleeren Eisenoxydes und glüht in einer flachen Platinschale. Das Eisenoxyd befördert die vollständige und rasche Oxydation (Graeger).

Den Schwefelgehalt kennt man aus der Analyse und ebenso den Eisengehalt. Man berechnet, wie viel das vorhandene Eisen Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen; dieses zieht man vom Schwefel ab, und den Rest zieht man vom Glühverlust im Sauerstoff ab. Der letzte Rest giebt die organische Substanz.

Trennungen der Bittererde und Alkalien.

Der gewöhnliche Verlauf der Mineralanalyse, wobei keine seltene §. 224.
Stoffe vorkommen, ist der, dass man nach Abscheidung der Kieselerde durch Eindampfen mit Salzsäure aus dem Filtrat Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak fällt, und diese nachher wieder löst und trennt, dass man im Filtrat von Eisenoxyd den Kalk mit kleesaurem Ammoniak fällt und dann noch die Alkalien und Bittererde in der Lösung behält. Dampft man nun ein und zerstört durch Glühen die Ammoniaksalze und die Kleesäure, so behält man die Alkalien und Bittererde. Diese sind entweder als schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle vorhanden und darnach sind die Trennungsmethoden verschieden.

A. Aus der schwefelsauren Verbindung.

1) Man fällt mit essigsaurem Baryt, wodurch die Schwefelsäure entfernt wird, und erhält die Salze im Filtrat als essigsaure. Durch Eindampfen und Glühen gehen diese in Kohlensäure über. Die Alkalien zieht man mit Wasser und die Bittererde mit verdünnter Schwefelsäure und fällt sie dann mit phosphorsaurem Ammoniak.

2) Einfacher: Man fällt mit Barytwasser in kleinem Ueberschuss, dampft zur Trockne ab, wobei sich der Baryt kohlensauer ausscheidet, und hat im Filtrat die Alkalien allein, Baryt und Bittererde trennt man mit Schwefelsäure.

3) Man wägt im Zustande neutraler Sulfate, löst und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile; in dem einen bestimmt man die Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak, im anderen das Kali mit Chlorplatin; das Natron wird aus der Differenz berechnet (Scheerer).

4) C. Rabe (Fresen. Zeitschrift 4, 415) schlägt vor, die Sulfatlösung nicht zu theilen, sondern das Kali mit Chlorplatin zu fällen (und Schwefelsäure?), das Filtrat zur Abscheidung des Kalirestes nochmals einzudampfen, die Lösung durch Salmiak vom Platinchlorid zu befreien, die Bittererde mit phosphorsaurem Natron zu fällen und das Natron aus der Differenz zu bestimmen (?).

B. Aus der Chlorverbindung:

5) Glühen unter Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch die Bittererde in kohlensaure übergeht und unlöslich wird, die Alkalien aber löslich bleiben, Trennung durch Wasser. Bei einigen Grammen Substanz sind acht Glühungen nothwendig.

6) Nach Berzelius: Glühen der Chlorverbindung mit Quecksilberoxyd, wodurch Chlormagnesium zersetzt wird, die Chloralkalien aber unverändert bleiben. Trennung durch Wasser.

7) Nach Laspeyres (Fresen. Zeitschr. 4, 415): Durch blosses anhaltendes Glühen. Sehr langweilig und zuletzt ungenügend.

8) Nach Mitscherlich: Durch mehrmaliges Eindampfen mit Kleesäure und Glühen, wodurch beide als Carbonate übrig bleiben, welche durch Wasser getrennt werden.

9) Nach Heintz: Fällen der Bittererde mit Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak. Der Niederschlag giebt die Bittererde ganz. Aus dem Filtrat die Phosphorsäure mit essigsaurem Blei fällen, das Blei mit kohlensaurem Ammoniak; das Filtrat eindampfen und die Alkalien ferner trennen.

10) Nach Sonnenschein (Pogg. 74, 313): Durch 10 Minuten langes Kochen mit kohlensaurem Silberoxyd; giebt kohlensaure Alkalien und Bittererde; die ersten werden mit Wasser ausgezogen, die Bittererde mit Salzsäure und dann beliebig bestimmt.

11) Nach v. Schaffgotsch (Pogg. 104, 482) durch eine concentrirte Lösung von reinem und kohlensaurem Ammoniak. Das Fällungsmittel besteht aus etwa 300 CC. Ammoniak von 0,96 specif. Gew. und 200 Grm. anderthalbkohlensaurem Ammoniak in 1 Liter. Neutrale Bittererdesalze werden anfangs von dem Fällungsmittel, welches in ziemlichem Ueberschuss angewendet wird, kaum getrübt und diese Trübung löst sich noch einmal auf. Nach einiger Zeit bilden sich körnige Krystalle von kohlensaurem Bittererde-Ammoniak ($NH_4O, CO_2 + MgO, CO_2 + 4\,HO$), welche in dieser Flüssigkeit so gut wie unlöslich sind. Man lässt über Nacht stehen, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum, indem man die durchgelaufene Flüssigkeit benutzt, um den Rest der Krystalle auf das Filtrum zu spülen. Die durchlaufende Flüssigkeit wird von phosphorsaurem Ammoniak nicht im geringsten getrübt, enthält also keine Spur von Bittererde mehr. Man lässt vollkommen ablaufen und süsst dann mit dem Fällungsmittel aus. Ein Gemenge von schwachem Weingeist und etwas Ammoniak hat ebenfalls keine lösende Wirkung und lässt sich aus einer kleinen Spritzflasche sehr gut zum Aussüssen verwenden. Die grosse Unlöslichkeit des kohlensauren Bittererde-Ammoniaks beruht auf der bedeutenden Cohäsion. Ehe dies eingetreten ist, war es in ziemlicher Menge in der Flüssigkeit gelöst; liegt es aber einmal auf dem Filtrum, so widersteht es den Lösungsmitteln kräftig. Es hat in seiner Bildung und Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit dem

bekannten phosphorsauren Tripelsalz, setzt sich an gestrichene Stellen des Glases ebenso in dicken Krusten an, die nachher abfallen, und löst sich in schwachen Säuren leicht auf.

Zu den beiden Alkalien Kali und Natron verhält es sich nicht ganz gleich. Die Aehnlichkeit des Kalis mit dem Ammoniak bewirkt, dass auch ein Theil Kali sich als homologes Tripelsalz, als kohlensaures Kali-Ammoniak, mit absetzt. Es muss deshalb die geglühte Bittererde, wenn Kali in dem Gemenge war, noch einmal mit Wasser ausgezogen werden, und das Filtrat der Hauptflüssigkeit zugesetzt werden. Natron wird nicht mit niedergeschlagen, weshalb in diesem Falle die Trennung scharf ist. —

Diese Methode hat vor den anderen angeführten den wesentlichen Vorzug, dass man keinen fremden Körper mehr auszuscheiden hat, wie oben bei 1) und 2) den Baryt, bei 9) die Phosphorsäure und Bleisalz, bei 10) kleine Mengen Silber.

Die Bestimmung der Bittererde ist genügend scharf. 2 Grm. Bittersalz gaben 0,330 Grm. Bittererde und 4 Grm. ergaben 0,662 Grm. statt 0,3252 und 0,6504.

Harn.

Die meisten der quantitativen Bestimmung fähigen Bestandtheile des §. 225.
Harns können maassanalytisch bestimmt werden. Es giebt Fälle, wo man nur einen Bestandtheil zu bestimmen wünscht (das Kochsalz bei Nervenfiebern), meistens werden die drei Bestandtheile Kochsalz, Harnstoff und Phosphorsäure bestimmt. In einzelnen Fällen werden noch einige andere Bestandtheile bestimmt. Die Menge des gelassenen Harns wird ausschliesslich nur nach Volum gemessen, indem man sich dazu graduirter Cylinder bedient, die nöthigenfalls mehrmals ausgeleert werden. Aus diesem Grunde werden die Bestandtheile auch nur auf Volum reducirt, weil man den Vortheil hat, die einzelnen Mengen Harn geradezu aus einer Bürette auslaufen lassen zu können, und die Gewichtsbestimmung eines einzelnen Körpers, auf das ganze gelassene Volum reducirt, sogleich die ganze ausgeschiedene Menge eines einzelnen Körpers für den Tag oder die gelassene Menge Harn ergiebt. Da das Ansaugen des Harns in Pipetten etwas Unangenehmes hat, so bedient man sich zum Messen einer in der Etagère stehenden Bürette von 50 bis 60 CC. Inhalt, in fünftel Cubikcentimeter getheilt.

Der zur Analyse bestimmte Harn wird zweckmässig vor dem Versuche filtrirt, weil die auch in jedem gesunden Harn befindlichen Epithelialzellen die Erscheinungen trüben und spätere Filtrationen erschweren.

Man habe also mit dem filtrirten Harn eine Bürette gefüllt und gehe zur Analyse über.

1. Kochsalzbestimmung.

Wenn man den Chlorgehalt des Kochsalzes im Harn direct durch Zehntel-Silberlösung unter Zusatz von neutralem chromsauren Kali als Indicator bestimmen will, so bemerkt man gegen Ende der Operation nicht jenes plötzliche Eintreten der rothen Färbung, wie bei reinen Salzen, sondern die Farbe geht durch zunehmendes Gelb so allmälig in die röthliche über, dass zwei Beobachter um namhafte Volumtheile der Maassflüssigkeit von einander abweichen. Directe Versuche mit reiner Kochsalzlösung unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und dann von Harnstoff zeigten, dass diese beiden Bestandtheile des Harns nicht die Ursache der abweichenden Erscheinung sind. Es scheint ziemlich festzustehen, dass die Extractiv- und Farbestoffe des Harns, über deren Natur man so wenig weiss, die Veranlassung zu der erwähnten Erscheinung geben.

Der Farbestoff des Harns lässt sich durch keines der bekannten Entfärbungsmittel, wie Kohle, Thonerde, Kalkmilch, entfernen, und es musste ein Verfahren gesucht werden, denselben auf eine leichte Weise zu zerstören. Es geschieht dies am leichtesten durch Eindampfen und Erhitzen mit Salpeter.

Wenn man 5,85 Cubikcentimeter Harn aus einer getheilten Pipette abfliessen lässt, und darin durch eine zuverlässige Methode durch Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmt, so sind die Cubikcentimeter der verwendeten Silberlösung durch 10 dividirt Procente Kochsalz im Harn, und zwar in Grammen auf 100 CC. bezogen. Die Zahl 5,85 CC. ist nämlich der zehnte Theil des Atomgewichtes des Kochsalzes, und nach dem Systeme der Titrirmethode wird die Substanz immer im Gewichte des zu suchenden Körpers angewendet.

Man lässt aus einer in Zehntel CC. getheilten Pipette die 5,85 CC. Harn in eine kleine Schale (am besten aus Platin) ablaufen, setzt 1 Grm. chlorfreien Salpeter hinzu, dampft die kleine Menge rasch zur Trockne ab, und erhitzt bei allmälig gesteigerter Hitze, bis die Kohle sich oxydirt und der Rest ein geschmolzenes farbloses Salz darstellt. Wenn man langsam arbeitet, so findet gar keine Lichterscheinung statt. Eine Schale verdient den Vorzug vor einem Tiegel, weil in letzterem die Masse zu hoch steigt und leicht kleine Verpuffungen eintreten. Eine Silberschale würde auch anwendbar sein, sogar eine eiserne; eine Porzellanschale lässt sich nicht leicht zu der nöthigen Hitze bringen. Die Menge des zugesetzten Salpeters ist bei weitem grösser, als zur Verbrennung der Kohle nöthig ist, da schon 0,2 Grm. Salpeter hinreichen. Allein je richtiger das Atomverhältniss genommen wird, desto heftiger ist die Deflagration, so dass der überschüssige Salpeter nur zur Mässigung der Hitze hinzugefügt wird. Die Salzmasse löst man in wenig Wasser. Sie bedarf keiner Filtration. Da durch die Zersetzung des Salpeters kohlensaures Kali entsteht, die Titrirung des Chlors am deutlichsten aber in einer neutralen

Flüssigkeit auftritt, so sättigt man dies kohlensaure Alkali durch Hinzufügen von salpetersaurem Kalk, wodurch kohlensaurer Kalk gefällt wird, der in der Flüssigkeit bleiben kann. Man setzt zwei Tropfen chromsaure Kalilösung hinzu, und bestimmt den Chlorgehalt in bekannter Weise.

Ein und derselbe Harn zeigte nach diesem Verfahren einen Chlorgehalt, welcher durch die Zahlen 11,8, 11,9, 11,85 gemessen wurde, also einen Kochsalzgehalt von 1,18, 1,19, 1,185 Procent, während der natürliche Harn 1,31 und 1,28 Proc. Kochsalz zeigte. Man ersieht hieraus die Grösse des Fehlers, den man ohne die Zerstörung der Farbstoffe begeht.

Nimmt man 10 CC. Harn und 1 Grm. Salpeter, so berechnet man das Chlornatrium nach den Tabellen und erhält dann gleich den Kochsalzgehalt im Liter, wenn man mit 100 multiplicirt. Es ist empfohlen worden, den Harn durch Auflösen von Alaun und Fällen mit Barytwasser oder kohlensaurem Natron zu entfärben und dann die Chlormessung mit $^1/_{10}$ Silber vorzunehmen. Ich fand, dass die Entfärbung sehr unbedeutend ist, dass die Flüssigkeit nachher noch schäumt, und dass der Farbenübergang undeutlich bleibt. Zudem hat man eine Filtration nothwendig. Die Abdampfung von 10 CC. Harn mit Salpeter und Verglühung bedarf keiner Filtration und die ganze Operation ist in 15 Minuten vollendet. Sie giebt viel rascher ein absolut scharfes Resultat, als die Methode von Liebig.

2. Harnstoffbestimmung.

a. Ohne Correction.

Man lässt 10 CC. Harn aus der Bürette in ein Becherglas ausfliessen, bringt sie unter die Bürette mit der empirischen salpetersauren Quecksilberoxydlösung (Seite 433) und lässt so lange davon hinzu, bis eine kleine auf ein Uhrglas gegossene Menge Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron eine gelbliche Färbung erzeugt. Dies tritt erst nach einiger Zeit ein, weshalb man das Uhrglas, ohne durch Rütteln zu mischen, eine Zeit lang ruhig hinstellt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung durch 10 dividirt geben die Procente Harnstoff.

b. Mit Correction.

Die Gegenwart von Kochsalz und Phosphorsäure macht einen kleinen Fehler, weil diese Stoffe ebenfalls mit der Quecksilberoxydlösung in Wechselwirkung treten. Man muss deshalb diese beiden Stoffe vor der Harnstoffbestimmung entfernen.

Man mische 50 CC. Harn, den man aus der Bürette ausfliessen lässt, mit 50 CC. Barytwasser, schüttele um und filtrire. Von dem Filtrat nehme man 20 CC. = 10 CC. Harn, stumpfe das freie Barythydrat mit einigen Tropfen Salpetersäure ab und versetze sie mit soviel Zehntel-Silberlösung, wie aus der vorher ausgeführten Kochsalzbestimmung zur vollständigen Fällung des Kochsalzes nöthig ist. Man weiss, wie viel Silberlösung man auf 5,85 CC. Harn verbraucht hat, und berechnet die

Menge für 10 CC. Harn durch eine Proportion. Diese Flüssigkeit braucht man nicht zu filtriren, sondern bringt sie mit dem Chlorsilber unter die Quecksilberbürette und bestimmt den Harnstoff in der bekannten Weise. Da kohlensaures Natron nicht auf Chlorsilber wirkt, so ist dessen Anwesenheit nicht schädlich.

Der Unterschied beider Analysen ist häufig sehr unbedeutend.

Chlorsilber wird von Barythydrat in gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Harnsäure. Wenn man 10 CC. Kochsalzlösung mit 10 CC. Silberlösung zersetzt, was genau aufgeht, und fügt Barytwasser hinzu, so bleibt das Gemenge weiss. Fügt man jetzt Harnsäure hinzu, so schwärzt es sich sehr bald von metallischem Silber und das Filtrat enthält wieder Chlor. Die Harnsäure, als sauerstoffbegieriger Körper, veranlasst diese Zersetzung, gerade wie Chlorsilberlösung und kohlensaures Natron sich allein nicht zersetzen, wohl aber wenn Traubenzucker dazu kommt. Aus diesem Grunde wurde oben das Abstumpfen des Barythydrates empfohlen.

3. Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn macht darum weniger Schwierigkeit, weil kein Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind. Am besten scheidet man die Phosphorsäure aus 100 CC. Harn durch sogenannte Magnesiamixtur, ein klares Gemenge von Bittersalz, Salmiak und Ammoniak ab. Das Bittererdetripelsalz sondert sich sehr leicht ab, und Harnsäure und Extractivstoffe bleiben wegen des Ammoniaks gelöst. Nach vollständigem Absetzen bringt man es auf ein Filtrum und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag wird ganz weiss, und alle färbenden Bestandtheile finden sich im Filtrat. Man hat es nun in der Hand, den Niederschlag durch Glühen und Verbrennen des Filtrums in gewöhnlicher Weise zu bestimmen. Bei der Mangelhaftigkeit der volumetrischen Phosphorsäurebestimmungen dürfte diese Methode die sicherste sein, da sie sich an die vorzüglichste Phosphorsäurebestimmung anschliesst.

Will man die Phosphorsäure volumetrisch bestimmen, so dient dazu ebenfalls dieser gereinigte Niederschlag, der sich mit Leichtigkeit in Essigsäure auflöst und alsdann die richtige Auflösung liefert, aus der man die Phosphorsäure mit essigsaurem Uranoxyd, essigsaurem Bleioxyd oder Eisenoxyd fällen kann. Von diesen Fällungsmitteln dürfte das essigsaure Eisenoxyd wegen seiner unsicheren Wirkung am ehesten zu verlassen sein, und das essigsaure Uranoxyd sich am besten eignen.

Man löse den Niederschlag des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks in wenig Essigsäure, fülle mit der Lösung eine 100 CC. Flasche an, und nehme aus dieser mit einer Pipette 25 CC. zur Probe heraus.

Man hat eine Lösung von phosphorsaurem Natron vorräthig, welche 25,11 Grm. des Salzes in einem Liter enthält, was 0,01 Grm. PO_5 in 1 CC. entspricht. Wir nehmen an, die essigsaure Uranoxydlösung sei

dieser Lösung gleichgestellt, oder man habe ihren Werth gegen diese Lösung abgemessen.

Nun lasse man von der Uranlösung in die phosphorsaure Lösung einfliessen, schüttele um und warte die Zersetzung, die sich erst nach einiger Zeit vollendet, ab. Jetzt bringe man eine fast farblose Lösung von reinem Blutlaugensalz tropfenweise auf eine Porzellanplatte, und betupfe nach jedem CC. Zusatz der Uranlösung einen solchen Tropfen. Sobald sich die braunrothe Färbung zeigt, lasse man sie durch tropfenweisen Zusatz der phosphorsauren Natronlösung wieder verschwinden, und ziehe die CC. des phosphorsauren Natrons von jenen der Uranlösung ab, wenn sie gleichwerthig sind, sonst erst nach der Berechnung der Phosphorsäure.

Die Gegenwart von Kalk schadet bei dieser Bestimmung nichts, denn wenn er auch als dreibasisch phosphorsaurer Kalk niederfällt, so löst er sich als solcher wieder in Essigsäure.

Das zu verwendende Blutlaugensalz kann in ganz farbloser Lösung angewendet werden. Am besten reinigt man das Salz durch Fällen einer concentrirten Lösung mit Weingeist. Im Ganzen darf man bei dieser Methode nicht zu rasch verfahren, da die Reactionen nicht immer sogleich, sondern erst nach einiger Zeit eintreten.

Die zweite sehr gut anwendbare Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure ist die Fällung der essigsauren Lösung mit $^3/_{10}$ Bleilösung (S. 424). Durch die Ausscheidung des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks sind die störenden Stoffe, Schwefelsäure und Chlor, vollkommen entfernt, und man hat mit einer ganz reinen und klaren Lösung zu thun.

Wenn das Tripelsalz in Essigsäure gelöst ist, so verdünne man die Lösung ansehnlich und erwärme sie bis zu 50 bis 60° C. Man lasse nun die $^3/_{10}$ Bleilösung hinzufliessen, so lange man noch auf der Oberfläche die Bildung von phosphorsaurem Bleioxyd wahrnimmt. Von nun an lasse man nach jedem Zusatze absetzen, giesse etwas der klaren überstehenden Flüssigkeit in ein Uhrglas ab, halte dies über schwarzes Papier und gebe nun tropfenweise die Bleilösung hinzu, bis bei diesem Verfahren zuletzt keine Trübung mehr stattfindet. Die verbrauchten CC. werden nach dem System berechnet.

10 CC. Harn wurden mit Magnesiamischung gefällt, ausgewaschen und das Tripelsalz in Essigsäure gelöst und zu 100 CC. verdünnt.

50 CC. wurden mit Uranlösung gefällt, deren Titer war 11,4 CC. = 0,1 Grm. PO_5. Es wurden 14,3 CC. verbraucht. Dies giebt $\frac{0,1 \times 14,3}{11,4}$ = 0,1254 Grm. PO_5 in 50 CC., also 0,2508 Proc. Phosphorsäure.

50 CC. derselben Lösung wurden mit $^3/_{10}$ Bleilösung sorgfältig gefällt und davon 17,6 CC. verbraucht. Diese mit 0,007136 multiciplirt geben 0,1255 Grm. PO_5 oder 0,2510 Proc. Phosphorsäure, also mit grosser Uebereinstimmung.

Für Diejenigen, welche keine Uranlösung anwenden, die auch bei

häufigen Arbeiten wegen ihres hohen Preises erhebliche Ausgabe veranlasst, hat die Bleilösung den Vortheil, dass man grössere Mengen Harn anwenden und dadurch genauere Resultate erzielen kann. Hat man sich in dieser Operation einige Uebung verschafft, so gehen die Bestimmungen sehr rasch und sind im System richtig.

Zu einer anderen Zeit wurden 2 mal 100 CC. desselben Harns mit Magnesiamixtur gefällt und beide Niederschläge in gleicher Art ausgewaschen. Der eine Niederschlag wurde in Essigsäure gelöst und mit $^3/_{10}$ Bleilösung titrirt, wovon 22,2 CC. verbraucht wurden. Dies giebt $22 \times 0{,}0071 = 0{,}1562$ Grm. Phosphorsäure. Der andere Niederschlag wurde geglüht und gewogen und betrug 0,236 Grm.; diese berechnen sich zu 0,15168 Grm. Phosphorsäure, woraus die Anwendbarkeit der Methode zur Genüge hervorgeht.

4. Kalk.

Man versetze 100 CC. filtrirten Harn mit Essigsäure und dann mit kleesaurem Kali oder Ammoniak, lasse in der Wärme absetzen, filtrire, wasche aus, und bestimme die Kleesäure mit Chamäleon (S. 183):

$$\text{Eisensalz} \times 0{,}07143 = \text{Kalk}.$$

Man hat also das auf Eisendoppelsalz reducirte Chamäleon mit 0,07143 zu multipliciren, um Kalk zu erhalten.

Hat man das Chamäleon auf krystallisirte Kleesäure gestellt, so ist $\text{Kalk} = \frac{\text{Kleesäure} \times 63}{28}$, also $\text{Kleesäure} \times 0{,}444 = \text{Kalk}$.

5. Eisen.

Man dampfe 100 CC. Harn ein und verbrenne den Rest in einem Platintiegel unter Zuwerfen von salpetersaurem Ammoniak, die geglühte Masse ziehe man mit Salzsäure kochend aus, bringe die Lösung (filtrirt oder nicht) auf Zink und bestimme das Eisen mit Chamäleon. $^1/_7$ des Eisendoppelsalzes ist Eisen, dies mit 10 multiplicirt und mit 7 dividirt giebt Eisenoxyd.

6. Harnsäure.

Man versetze 300 CC. Harn mit 5 CC. englischer Schwefelsäure, lasse einen oder einige Tage möglichst kalt stehen, giesse die Flüssigkeit sanft vom Niederschlage ab, füge etwas kaltes Wasser hinzu und giesse nochmals ab. Den Niederschlag löse man in wenig warmem Kali, verdünne, setze viel Schwefelsäure zu und bestimme die Harnsäure mit Chamäleon. Dieses wird auf Eisendoppelsalz reducirt und dessen Gewicht mit 0,19 multiplicirt giebt Harnsäure.

Die Harnsäure wirkt nämlich in saurer Lösung auf die Chamäleonlösung ebenso rasch wie Eisenoxydulsalze, während Harnstoff als ein höher oxydirter Körper auf Chamäleon gar nicht wirkt. Der eben mitgetheilte Factor des Eisendoppelsalzes zu 0,19 ist aus Versuchen mit reiner Harnsäure ermittelt, gegen welche ein auf Eisendoppelsalz gestelltes Chamäleon angewendet wurde. Wenn die Harnsäure rein ist, so kann ihre Bestimmung mit grosser Schärfe geschehen. Bei der Anwendung

der Methode auf Harn kommen zwei Fehlerquellen vor, welche sich glücklicher Weise wechselseitig zum Theil aufheben. Zunächst wird nicht alle Harnsäure durch Schwefelsäure gefällt, und wenn man reine Substanzen angewendet hat, so zerstört die über der ausgeschiedenen Harnsäure stehende Flüssigkeit eine kleine Menge Chamäleon. Sodann werden aber aus dem Harne mit der Harnsäure kleine Mengen Farbestoff gefällt, die ebenfalls etwas Chamäleon entfärben. Der erste Fehler vermindert, der zweite erhöht den Gehalt an Harnsäure. Man wird nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man beide Fehler als sich wechselseitig aufhebend ansieht und ganz unberücksichtigt lässt. Uebrigens hat die Gewichtsbestimmung der ausgeschiedenen Harnsäure dieselben Fehler, die ebenfalls nicht beseitigt werden können.

Zabelin hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. 2. Suppl. 313) die blosse Ausscheidung der Harnsäure durch Salzsäure zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, und den Verlust, der durch die Löslichkeit der Harnsäure entsteht, durch eine Correction beseitigt, indem er für jede 100 CC. der nach der Filtration und dem Auswaschen gemessenen Flüssigkeit, im Mittel von vielen Bestimmungen, 4,5 Milligramm Harnsäure der gewogenen Menge hinzufügt, dabei aber übersehen, dass Neubauer schon 6 Jahre früher dasselbe Correctionsverfahren ausgeführt und veröffentlicht hat, welcher Letztere die durch Zabelin sehr übereinstimmende Correction von 3,9 Milligramme für je 100 CC. Flüssigkeit gefunden hatte. Diese Correction kann beim Arbeiten mit reiner Harnsäure sicher angebracht werden, dagegen weniger bei röthlichem Harn, da sich die Harnsäure fast niemals farblos ausscheidet, also jedenfalls noch mit Farbstoffen behaftet ist. Da aber die Farbstoffe auch Chamäleon entfärben, so habe ich vorgezogen, keine Correction anzubringen, weil beide Fehler sich bis zu einem gewissen Grade ausgleichen.

Die Harnsäure, $C_5 H N_2 O, HO$, ist eine einbasische Säure und stellt im reinen Zustande ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes sehr lockeres Pulver dar. In kaltem Wasser wirkt sie auf Lackmustinctur gar nicht, beim Erwärmen färbt sie die Lackmustinctur wie Kohlensäure. Sie kann nicht alkalimetrisch bestimmt werden.

Von Jodlösung wird sie nicht verändert und der erste Tropfen derselben färbt die beigemengte Stärkelösung blau. In alkalischer Lösung wird Jod eine Zeitlang aufgenommen und die zuerst gebildete blaue Farbe verschwindet wieder. Man bleibt aber zuletzt ganz ungewiss, weil die blaue Farbe erst nach längerer Zeit verschwindet. Man kann daraus schliessen, dass sich organische Verbindungen bilden, die selbst nicht ganz unempfindlich gegen freies Jod sind.

Gegen freie Chromsäure ist die Harnsäure unempfindlich in saurer und alkalischer Lösung, ebenso lässt Kaliumeisencyanid keine bestimmte Reaction erkennen.

Eine alkalische Lösung von Harnsäure färbt sich durch Chamäleon erst grau, wie bei Zucker und anderen Körpern, und setzt Mangan-

hyperoxydhydrat als braunes Pulver ab, so dass nur die Bestimmung durch Uebermangansäure in saure Lösung übrig blieb. Die Zahlen bei reiner Harnsäure stimmen ganz gut mit einander.

7. Freie Säure.

Man messe 100 CC. Harn ab, bringe sie unter die Bürette mit Normalkali, lasse dies tropfenweise einfliessen und prüfe durch Streichen mit einem Glasstabe oder einer Federfahne über violettes Lackmuspapier, bis dieses leicht gebläuet wird. Die Zahlen sind unter gleichen Verhältnissen vergleichbar. Da man die Natur der freien Säure nicht kennt, so kann man das Normalkali nicht auf eine bestimmte Säure berechnen (S. 150).

8. Ammoniak.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn bietet wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Harnstoff, welcher durch die Einwirkung der zersetzenden Alkalien selbst zersetzt wird, eine eigene Schwierigkeit. Der Harnstoff wird von ätzenden Alkalien in der Wärme leicht zersetzt, aber nicht in der Kälte, während die Ammoniaksalze schon in der Kälte vollständig zersetzt werden. Nach der Methode von Schlössing wird der Harn mit etwas Aetzkali gemischt, mit einer flachen Schale, welche eine gemessene Menge einer normalen Säure enthält, zugleich unter eine dicht schliessende Glasglocke gestellt und längere Zeit darunter stehen gelassen. Es verdunstet hier das Ammoniak aus dem Harn und wird von der Säure absorbirt. Diese sättigt sich zum Theil. Man bestimmt den nicht gesättigten Theil der Säure mit Normalkali und findet so den gesättigten durch Abzug, welcher das Aequivalent des Ammoniaks ist. 1 CC. Normalsäure = 0,017 Grm. Ammoniak. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, dass man nicht wissen kann, ob die Zersetzung und Absorption durch die Säure vollständig vor sich gegangen ist. Hebt man die Glocke auf, so ist der Versuch unterbrochen und kann nicht weiter fortgesetzt werden. Erwärmen darf man den Teller der Glocke auch nicht, weil sonst Ammoniak austritt. Ja schon der wechselnde Barometerstand und die Temperatur des Apparates können dasselbe bewirken.

Ein Vorschlag zur schnelleren Beendigung der Operation bestände darin, durch den mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzkali versetzten Harn einen Strom atmosphärischer Luft zu saugen, und das Ammoniak in dieser Luft durch einen Absorptionsapparat mit normaler Salz- oder Salpetersäure zu absorbiren. Den Harn dürfte man auch bis 30 oder 40° R. erwärmen. Die gemessene vorgeschlagene Säure rückwärts gemessen gäbe die Menge der durch das Ammoniak gesättigten Säure.

Bei näherer Betrachtung der eigenthümlichen Zersetzung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze gelang es, eine directere und viel einfachere Bestimmung des Ammoniaks aufzustellen.

Wenn Ammoniaksalze mit fixen Alkalien zersetzt werden, so geht die Säure an das Alkali und das Ammoniak entweicht im Kochen. Wenn die ausbrechenden Wasserdämpfe keinen Ammoniakgehalt mehr durch geröthetes Lackmuspapier zu erkennen geben, ist die Zersetzung vollendet

und das zugesetzte Alkali hat ebensoviel an Alkalität verloren, als dem entwichenen Ammoniak entsprach. Wird Harnstoff durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, so entweicht ebenfalls Ammoniak, aber das Kali bleibt als kohlensaures Kali zurück und hat nichts an seiner Alkalität eingebüsst. Es ist also ganz gleichgültig, ob bei der Destillation des Harns mit Aetzkali der Harnstoff zersetzt wird oder nicht. Wir messen nicht die Alkalität des entweichenden Ammoniaks, welche zum Theil dem Harnstoff zukommt, sondern nur die übrigbleibende Alkalität des titrirten Kalis. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

100 CC. Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violettem Lackmuspapier nach Nr. 7 des vorliegenden Artikels genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das Fünffache dieses Volums Inhalt haben muss, setzt 10 CC. Normalkali zu und bringt ihn vorsichtig zum Kochen. Anfänglich ist der Harn besonders geneigt zum Blasenwerfen und Uebersteigen. Ist diese Periode vorbei, so kocht er ruhig, ohne überzusteigen. Es entwickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen lässt. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammoniakalisch reagiren, lässt man etwas erkalten und giesst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt dies unter eine Bürette mit Normalsalpetersäure und stumpft das noch freie Kali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen eines violetten Lackmuspapiers. Sobald dies keine Veränderung mehr zeigt, ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten CC. Normalsalpetersäure von den 10 CC. Normalkali ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak.

1 CC. Normalkali = 0,017 Grm. Ammoniak.

Versuch. 100 CC. Harn erforderten zur Sättigung der freien Säure 0,6 CC. Normalkali. Es wurden nun noch 10 CC. Normalkali zugefügt und der Harn damit abgekocht. Zur Sättigung des überschüssigen Kalis wurden verbraucht 3,5 CC. Normalsalpetersäure. Es waren also 6,5 CC. davon gesättigt. Diese mit 0,017 multiplicirt geben 0,1105 Procent Ammoniak.

Eine Wiederholung derselben Analyse mit demselben Harn, wobei sehr lange gekocht wurde, gab 3,4 CC. Normalsalpetersäure zur Sättigung des nicht abgestumpften Kalis. Es kamen also 6,6 CC. Normalkali zur Berechnung = 0,1122 Proc. Ammoniak.

Diese Methode ist leichter auszuführen, als die von Schlössing; man kann die Beendigung der Zersetzung an einem sicheren Zeichen erkennen und dieselbe beliebig herbeiführen.

Rautenberg (Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 63) hat die obige Methode näher geprüft und sie mit den Resultaten der Schlössing'schen Methode verglichen. Er fand, dass die beschriebene Methode im Vergleich zu jenen von Schlössing und Boussingault constant einen Ammoniaküberschuss und zwar meistens einen sehr bedeutenden giebt.

Er findet den Grund dieses Ueberschusses mit Wahrscheinlichkeit darin, dass gewisse ursprünglich neutrale „Extractivstoffe“ des Rinderharns durch die Einwirkung der Alkalien in Producte saurer Natur übergeführt werden, und hält die Methode für Rinderharn nicht für anwendbar. Auf der anderen Seite liegt auch kein Beweis vor, dass durch das Schlössing'sche Verfahren sämmtliches Ammoniak ausgetrieben und gewonnen werde. In der 2. Auflage des Commentars zur preussischen Pharmacopoe habe ich (II, 77) nachgewiesen, dass bei gleichen Theilen Salmiak und Aetzkalk, also bei 2 At. Kalk, und Abdestilliren bis zur Trockne sich noch Salmiak unzersetzt im Rückstand befand. Bei dem Schlössing-schen Verfahren lässt sich auch die Probe nicht anstellen, denn bei stärkerem Erwärmen, was grundsätzlich vermieden wird, zersetzen sich auch Harnstoff und andere Körper *).

9. Freie Kohlensäure.

Man erhitzt eine gemessene Menge Harn in einer Kochflasche und saugt mittelst eines Aspirators einen Strom atmosphärischer Luft, der durch eine Glaubersalzkalkröhre gegangen ist, durch den stark erwärmten Harn und dann durch Barytwasser in eine Knieröhre.

Der gefällte kohlensaure Baryt wird mit heissem Wasser ausgewaschen und alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure (S. 100) gemessen, oder in Salzsäure gelöst zur Trockne gebracht, und das Chlor mit Silber bestimmt (S. 341). Setzt man dem Harne einige Tropfen Essigsäure zu, dass er sauer reagirt, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben.

10. Kali und Natron.

Eine gemessene Menge Harn wird mit Barytwasser vollkommen präcipitirt, filtrirt, dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und wieder filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak geglüht. Der Rückstand wird kochend mit Salzsäure ausgezogen, filtrirt, zur scharfen Trockne verdampft und in einer Platin- oder Porzellanschale das Gewicht der Chlormetalle bestimmt. Man löst in destillirten Wasser auf, setzt einige Tropfen chromsaures Kali hinzu und bestimmt durch $^1/_{10}$ Silberlösung das Chlor, was man am Eintreten der röthlichen Färbung erkennt. Aus dem Chlorgehalt und der Summe der beiden Chlormetalle bestimmt man nach Seite 392 das Kali und Natron. Die etwa übrig gebliebene kohlige Masse kann man im

*) Ein Versuch, das Ammoniak durch Fällung zu bestimmen, hat kein Resultat gegeben. Bittersalz und phosphorsaures Natron lassen sich ohne Fällung mischen. Es war also denkbar, dass man mit diesem Gemenge das Ammoniak aus einer neutralen Verbindung herausschlagen könnte. Ein Gemenge von Bittersalz, phosphorsaurem Natron und etwas Salmiak gab keinen Niederschlag. Es wurde nun doppelt kohlensaures Natron zugesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit trübte, aber bald wieder aufhellte. Nach einiger Zeit hatten sich deutliche Krystalle von dem Tripelsalz abgesetzt, aber nicht vollständig, denn das Filtrat gab mit dem Nessler'schen Reagenz noch eine starke Fällung eines rothbraunen Niederschlags. Wurde zu dem Gemenge der drei Salze verdünntes Aetzkali gesetzt, so schied sich das Tripelsalz und Bittererdehydrat aus, aber auch hier war das Filtrat nicht frei von Ammoniak.

Tiegel noch einmal glühen, um sie einzuäschern, was jetzt viel leichter geschieht, um zu sehen, ob noch feuerbeständige Reste vorhanden sind.

Durch das Barytwasser wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Bittererde und Eisenoxyd gefällt, durch das kohlensaure Ammoniak der überschüssige Baryt. Es konnten also im Filtrat nur die Salze der fixen Alkalien und des Ammoniaks vorhanden sein mit den organischen Stoffen, welche durch die spätere Glühung zerstört wurden.

Da die indirecte Analyse leicht Veranlassung zu grösseren Fehlern giebt, als die Schärfe der directen Ausmessung und Wägung eines Körpers, und da die Bestimmung des Natrons wegen des Kochsalzgenusses keinen Werth hat, so ist es zweckmässig, die Bestimmung des Kalis allein vorzunehmen, und dazu die Platinmethode oder die Weinsteinmethode (S. 144) zu wählen.

11. Harnzucker.

Man vermischt eine gemessene Menge Harn mit etwas Kalkmilch, verdünnt ihn zu seinem doppelten Volum und filtrirt. Das Filtrat kommt in die Blasebürette (Fig. 28, S. 21). In einer Porzellanschale löse man eine Portion weinsaures Kupferoxyd, welches für 0,5 oder 1 Grm. reinen Stärkezucker titrirt ist (S. 440), in Aetznatron auf, erhitze bis nahe zum Kochen und lasse nun den Harn hinzu, bis die bekannte Erscheinung der Entfärbung eingetreten ist. Das verbrauchte Volum Harn, welches wegen seiner Verdünnung nur der Hälfte natürlichen Harnes entspricht, enthält alsdann 0,5 oder 1 Grm. Zucker, wonach man den Procentgehalt berechnet.

12. Jod.

Dieser Körper kann nur im Harn enthalten sein, wenn er durch Arzneien, Bäder oder Einreibungen in den Körper gelangt ist. In den meisten Fällen genügt es die Gegenwart des Jods durch eine der vielen Methoden *) nachzuweisen, wenn man erkennen will, ob Jod überhaupt in den Körper gekommen sei, was bei Bädern und Einreibungen allein zweifelhaft sein könnte. Will man das Jod quantitativ bestimmen, so ist zu bemerken, dass es sich durch Eisenchlorid nicht ausscheiden lässt, da auch andere Stoffe im Harn das Eisenchlorid reduciren, wie die Harnsäure. Es ist am zweckmässigsten eine gemessene Menge Harn mit kohlensaurem Kali einzudampfen und durch Schmelzen die organischen Körper zu zerstören, den Rückstand mit Wasser auszuziehen und mit Eisenchlorid und Salzsäure zu destilliren. Im Destillat kann man dann das Jod durch Stärke und Zehntel oder Hundertstel unterschwefligsaures Natron bestimmen.

*) Das Jod kann ausgeschieden werden 1. durch Chlor, 2. Brom, 3. unterchlorigsaure Salze, 4. salpetrige Säure, 5. Eisenchlorid, und erkannt werden 1. durch Stärke, 2. durch Chloroform, 3. durch Schwefelkohlenstoff, 4. durch Benzin etc. Dies giebt allein 20 Methoden, das Jod nachzuweisen.

13. Summe der festen Bestandtheile.

Dieselbe lässt sich nicht durch Eindampfen im Wasserbade oder einem trocknen Luftstrome bestimmen, weil sich gegen Ende Harnstoff zersetzt, Ammoniak entweicht, ja unter Umständen sogar kohlensaures Ammoniak sublimirt. Neubauer (Fresen. Zeitschr. 1, 166) hat diese Frage erschöpfend behandelt, und zu Normalbestimmungen eine sehr mühsame Methode angewendet, wo das entweichende Ammoniak von Säuren aufgesammelt und durch Rückmessung alkalimetrisch bestimmt wird. Indem man es auf Harnstoff reducirte und dem übrigen Reste zufügte, erhielt man die Summe der Bestandtheile. Neubauer hat diese mühsame Arbeit unternommen, um die Beziehungen zum specifischen Gewichte des Harnes festzustellen, wodurch dann anderen die Mühe derselben Arbeit erspart bleibt, weil man aus dem specifischen Gewichte die Summe der festen Bestandtheile berechnen kann. Er fand nun übereinstimmend mit einer früheren Arbeit von Häser, dass wenn man das specifische Gewicht des Harnes auf 4 Decimalen bestimmt, die drei letzten Decimalen mit 0,233 multiplicirt annähernd die Summe der Bestandtheile in 1000 Theilen geben. Wäre zum Beispiel das specif. Gew. = 0,0160 gefunden worden, so würden die drei letzten Ziffern als Ganze genommen und mit 0,233 multiplicirt die Summe geben: $160 \times 0{,}233 = 37{,}28$. Der Versuch hatte 37,4 gegeben, oder 3,74 Proc. Für das specifische Gewicht 1,0137 wäre $137 \times 0{,}233 = 31{,}92$; der Versuch hatte 32,55 gegeben.

Da sich aus der Summe der Bestandtheile medicinisch nicht viel machen lässt, und wissenschaftlich noch weniger, so dürfte man sich bei diesem einfachen Verfahren beruhigen.

14. Specifisches Gewicht.

Auf einer guten Wage bringt man ein leeres Glas von genügendem Inhalt ins Gleichgewicht, das Glas links, das Gleichgewicht rechts. Man lässt nun die mit Harn bis an die Marke gefüllte 100 CC. Pipette in das leere Glas auslaufen und bestimmt das Gewicht in Grammen. Das Komma um zwei Stellen links gerückt, giebt das specifische Gewicht.

Man kann natürlich auch jede andere gute Pipette anwenden. Eine gute empfindliche Spindel mit dünner Senkröhre und dickem Körper giebt am einfachsten eine genügend scharfe Angabe.

15. Harnsedimente.

a. Freie Harnsäure.

Das Bestimmen des Gewichtes eines solchen Sedimentes ist misslich. Man bestimmt am einfachsten die Harnsäure selbst. Man löst den Niederschlag in wenig heissem Aetzkali, verdünnt bis zu 300 CC., nimmt 50 oder 100 CC. heraus, versetzt sie mit viel Wasser und überschüssiger Schwefelsäure und bestimmt die Harnsäure mit Chamäleon (Seite 636).

b. Enthält dieser Niederschlag saures harnsaures Natron, so reagirt seine Asche alkalisch. Man trennt das Sediment durch Abgiessen der Flüssigkeit, glüht und verwandelt in Asche. Diese löst man in Wasser, filtrirt, wenn sich die Lösung nicht klar abgiessen lässt, und bestimmt die Alkalität mit Normalsalpetersäure und Kali.

c. Kleesaurer Kalk.

Wenn das Sediment sich in verdünntem Aetzkali nicht löst, so ist es keine Harnsäure. Nach dem Auswaschen giesst man reine Schwefelsäure hinzu, löst, verdünnt mit Wasser und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon (S. 182). Aus einem anderen Theile stellt man durch Glühen hohlensauren Kalk dar, befeuchtet ihn mit Wasser und prüft, ob er alkalisch reagirt. Im Falle dies stattfindet, zieht man ihn mit Wasser aus und bestimmt den Rest wie kohlensauren Kalk mit Normalsalpetersäure und Kali.

d. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn man die Natur des Absatzes durch Reactionen erkannt hat, so genügt es die Phosphorsäure zu bestimmen. Das Tripelsalz ist sehr leicht in Essigsäure löslich, und kann aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak wieder gefällt werden. Man hat alsdann die Wahl, diesen ausgewaschenen Niederschlag nach dem Verbrennen durch Gewicht zu bestimmen oder die Phosphorsäure mit $^3/_{10}$ Bleilösung (S. 424) oder essigsaurer Uranlösung zu bestimmen (vgl. S. 422).

Sollte gleichzeitig Kalk vorhanden sein, so kann dieser durch Kleesäure in essigsaurer Lösung gefällt und durch Chamäleon bestimmt werden; aus dem Filtrat vom kleesauren Kalk kann die Bittererde mit Ammoniak als Tripelsalz gefällt und nach dem Auswaschen bestimmt werden.

e. Harnsaures Ammoniak.

Das Ammoniak kann man durch eine Destillation mit Aetzkali, Auffangen des Destillats in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (S. 96) und Rückwärtsbestimmen der noch nicht gesättigten Salpetersäure bestimmen; die Harnsäure in der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit durch Verdünnen, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Bestimmen der Harnsäure mit Chamäleon (s. oben Nr. 6).

§. 226. Indigo.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
143. Indigo . . .	?	?	7,415 Grm.	0,07415 Grm.

1 Grm. Indig = 0,742 Grm. Eisen,
1 „ Eisen = 1,348 „ Indig.

Die Bestimmung des Indigos auf seinen Handelswerth ist eine rein technische Operation ohne alle wissenschaftliche Ansprüche. Sie entspricht aber vollkommen ihrem Zwecke, indem sie das Quantum desjenigen Stoffes vergleichsweise angiebt, welcher in der Technik allein Bedeutung hat, nämlich des blauen Farbestoffs. Alle bis jetzt angewendeten und die vorliegende von mir angegebene Methode *) beruhen auf Entfärbung des Indigs durch Zerstörung desselben. Meistens zersetzt man den Indig durch Chlor; bei Chamäleon geschieht es mit Sauerstoff. Dies ist jedoch ganz gleichgültig und es kommt nur darauf an, welche Methode am leichtesten zu guten, unter sich übereinstimmenden Resultaten führt.

Tröpfelt man in eine schwefelsaure Indiglösung von bedeutender Verdünnung Chamäleonlösung, so bemerkt man im ersten Augenblicke wegen der Intensität der Farbe keine Veränderung, allmälig aber geht die blaue Farbe in die grüne über und diese wird heller, indem sich ein brauner Ton beimengt; lässt man nun Chamäleon unter beständigem Umschwenken tropfenweise hineinfallen, so verschwindet mit einem Male der letzte Stich von Grün, und ein schmutziges Gelb, bei grösserer Concentration ein schwaches Braun, ist an die Stelle getreten. Die Operation ist nun vollendet. Giebt man mehr Chamäleon hinzu, so wird die Farbe noch eine Zeit lang heller, allein die rothe Farbe des Chamäleons tritt noch lange nicht ein, weil die aus dem Indig entstandenen organischen Körper noch viel Chamäleon zerstören können, ohne selbst merkbare Erscheinungen darzubieten. Man hat also bei dieser Operation das Verschwinden der blauen und grünen Tinte, nicht aber das Eintreten der rothen Farbe des Chamäleons abzuwarten. Und darin liegt auch die

*) Dingler's polytechn. Journal, 132, 363.

Richtigkeit des Schlusses, dass die Färbekraft des Indigs proportional sei der zu seiner Zerstörung nöthigen Menge Chamäleonlösung, weil nur der Farbestoff zerstört wird. Um eine solche Bestimmung auf absolutes Maass zurückzuführen, hat man nur noch nachträglich den Titer der Chamäleonlösung mit metallischem Eisen oder Kleesäure zu bestimmen.

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung der Farbe gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkürlichkeit giebt. Der Farbestoff ist allerdings der zerstörbarste Theil des Gemenges, allein bei nicht vollständiger Durchdringung beider Flüssigkeiten wirkt sowohl das Chlor als das Chamäleon auch auf andere Stoffe, mit denen es in Berührung kommt. Bei starkem Schütteln während des Mengens braucht man weniger Entfärbungsmittel, als wenn man schwach schüttelt, weil im letzteren Falle vor vollständiger Zerstörung des Farbestoffs auch andere Stoffe angegriffen werden, und sogar der entfärbte Farbestoff weiter gechlort und oxydirt wird.

Von einer schwefelsauren Indiglösung wurden 50 CC. herauspipettirt und unter starkem Schütteln mit Chlorwasser, welches aus einer Bürette ausfloss, gemengt. Es waren 46,7 CC. Chlorwasser gebraucht worden. Es wurden nun wieder 50 CC. derselben Indiglösung genommen und 46,7 CC. Chlorwasser hinzugelassen, dann das Glas verschlossen hingestellt und erst nach einigen Minuten umgerüttelt. Die Flüssigkeit war jetzt noch ganz blau, und um sie wie die erste Probe zu entfärben, mussten noch 10,8 CC. Chlorwasser hinzugelassen werden. Es ist klar, dass man bei verschiedener Manipulation des Mischens jede Zahl zwischen 46,7 und 57,5 CC. hätte erhalten können, und bei noch langsamerem Mischen weit über 57,5 CC. hinaus. Es muss deshalb bei allen derartigen Versuchen eine ganz gleiche Manipulation beobachtet werden, und bei den noch immer verschiedenen Zahlen ist offenbar die niedrigste der Wahrheit am nächsten. Es bleibt aber immer die Entfärbungsmethode bei Indigo eine der am wenigsten sicheren maassanalytischen Methoden und dürfte auch nicht leicht gründlich verbessert werden können, ausser wenn man einen Stoff entdeckte, welcher nur den blauen Farbestoff veränderte, wozu wenig Hoffnung vorhanden ist.

Der zu prüfende Indig muss unter allen Umständen in schwefelsaurer Lösung sein. Der im Wasser vertheilte Indig giebt gar keine deutlich wahrnehmbare Farbenveränderungen und erfordert viel mehr Entfärbungsmittel als der wirklich in Lösung befindliche.

Von einer schwefelsauren Indiglösung, welche 1 Grm. Indig im Liter enthielt, wurden 50 CC. durch 46,7 CC. Chlorwasser entfärbt.

Als 1 Grm. Indig in 1 Liter Wasser fein aufgeschlämmt war, konnten zu 50 CC. frisch geschüttelter Flüssigkeit 94 CC. Chlorwasser zugegeben werden, und noch erschien die Flüssigkeit trüb blau. Sie roch durchdringend nach Chlor und war noch nicht entfärbt. Chamäleon wirkt

besser; es entfärbt auch suspendirten Indig vollständig, allein es geht eine weit grössere Menge darauf.

Es ist deshalb die vollständige Aufschliessung des Indigs in Schwefelsäure die erste unerlässliche Bedingung, und ob diese von den früheren Bearbeitern dieser Probe überall vollkommen erreicht worden sei, finde ich nirgendwo deutlich ausgesprochen. Es ist bekannt, dass, wenn man noch so fein gepulverten Indig mit Schwefelsäure behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser sich immer ein ungelöster Rest vorfindet, der sich im Glase absetzt oder auf dem Filtrum bleibt. Bei ungleicher Feinheit des Pulvers ist dieser Umstand allein schon hinreichend, die ganze Methode unsicher zu machen, denn der nicht gelöste Theil entgeht gänzlich der Chlorwirkung. Um eine vollständige Vertheilung des Indigs zu erhalten, hat man den Indig in einem Mörser mit Schwefelsäure abgerieben. Dies ist jedoch nicht genügend, denn ausserdem, dass die Schwefelsäure durch Wasseranziehung ihre lösende Kraft bald verliert, drückt sich der Indig auch durch das Pistill fest auf den Boden des Mörsers auf und entgeht durch seine schlüpfrige Consistenz ganz der Vertheilung. Spült man einen solchen Mörser mit Wasser aus, so bleiben die festgedrückten Theile am Boden sitzen und geben bei künstlicher Ablösung mit der Fahne einer Feder eine trübe Lösung.

Um den Indig vollständig mit der Schwefelsäure in Berührung zu bringen und bei abgehaltenem Luftzutritt beliebig lange zerdrücken zu können, bedient man sich mit dem besten Erfolge der folgenden Methode.

Man wägt 1 Grm. feingepulverten getrockneten Indig genau ab, bringt ihn in ein mit Glasstopfen gut verschliessbares, etwa 4 Unzen haltendes Glas, worin sich 60 bis 80 Grm. gekörnte Granaten befinden. Diese Steine werden in Böhmen aus dem Granatfels herausgemahlen und zum Tariren verwendet. Man kann sie pfundweise von Batka, oder Alois Kreidl, in Prag zu sehr billigem Preise erhalten. Man vertheilt das Indigpulver erst trocken durch kräftiges Umschütteln und giebt dann 12 bis 15 Grm. concentrirte Schwefelsäure, was gemessen 7 bis 8 CC. ausmacht, hinzu. Man setzt nun den Glasstopfen fest auf und schüttelt kräftig mit den Granaten um. Es findet dadurch die vollständigste Vertheilung statt, und wenn man das Glas 6 bis 8 Stunden bei dann und wann wiederholtem Schütteln an einen mildwarmen Platz stellt, so ist eine vollständige Auflösung erfolgt. Man öffnet nun die Flasche, füllt sie halb mit Wasser und giesst nach gehörigem Umschwenken in eine Literflasche ab. Die Granaten verhindern hier die augenblickliche Vermischung von Schwefelsäure und Wasser und dadurch auch die zu starke Erhitzung des Glasbodens. Es ist dabei nie eine Flasche gesprungen. Durch öfteres Auswaschen der Granaten bleiben dieselben bald von allem Indig befreit zurück. Die Literflasche füllt man bis an die Marke an und vermischt das Gemenge gehörig. Man hat nun 1 Grm. Indig in 1 Liter gleichmässig vertheilt und gelöst. Von dieser Flüssigkeit pipet-

tirt man 100 CC. in ein anderes geräumiges Glas, verdünnt mit 300 bis 400 CC. Wasser und giebt dann das Chamäleon tropfenweise unter beständigem Umschütteln hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht bald in Grün und Braun über. Sobald der letzte Rest von Grün verschwunden ist, liest man die verbrauchte Chamäleonlösung ab. Man hat Substanz genug, um den Versuch noch neunmal zu wiederholen, wird es aber nur noch einmal thun müssen. Geben beide Versuche übereinstimmende Zahlen, so kann man den Versuch als beendigt ansehen und aufs Ganze schliessen. Man erhält niemals gleichbleibende Zahlen, wenn man ungeich verdünnt. Die verdünnteste Lösung erfordert am wenigsten Chamäleon, weil in der concentrirteren das Chamäleon örtlich auch mit anderen Stoffen in Wechselwirkung tritt und vernichtet wird, ehe es mit fernerem Farbestoffe zusammenkommt. Verdünnung wirkt also genau so, wie starkes Umschütteln.

Um die Anwendbarkeit der Methode praktisch zu versuchen, verschaffte ich mir von einem hiesigen Handelshause fünf Indigproben, welche als folgende bezeichnet waren:

Nr. 1. Java, sehr fein,
„ 2. Bengal, sehr fein,
„ 3. Caraque, gering von Ansehen,
„ 4. Madras, mittelmässig von Ansehen,
„ 5. Kurpah, mittelmässig;

dazu kam

„ 6. ein gestohlener Indig, Gegenstand einer Criminaluntersuchung,
„ 7. Indig, von welchem Nr. 6 muthmaasslich gestohlen war und deren Identität nachgewiesen werden sollte.

Alle Sorten wurden fein zerrieben zu $^1/_2$ Grm. in Gläser gebracht und mit Granaten geschüttelt, dann in jede Flasche 5 CC. concentrirte Schwefelsäure pipettirt und tüchtig geschüttelt. Die Gläser wurden an einen warmen Ort gestellt und nach 5 Stunden der Reihe nach vorgenommen, zu 1 Liter verdünnt, daraus 50 CC. herausgenommen und mit demselben Chamäleon entfärbt.

Nr. 1. Java 50 CC. erforderten Chamäleon:
1. 3,25 CC.
2. 3,15 „
100 CC.: 3. 6,4 „
folglich 1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 2. Bengal.
50 CC. Lösung = 1. 3,2 CC. Chamäleon.
2. 3,2 „ „
3. 3,2 „ „
1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 3. Caraque.

50 CC. = 1. 1,8 CC. Chamäleon
2. 1,75 „ „
3. 1,7 „ „

Mittel 1,75 CC. per 1 Liter = 35 CC.

Nr. 4. Madras.

50 CC. = 1. 2,45 CC. Chamäleon
2. 2,5 „ „
3. 2,5 „ „
4. 2,5 „ „

Mehrzahl 2,5 CC.; per 1 Liter = 50 CC.

Nr. 5. Kurpah.

50 CC. = 1. 2,6 CC. Chamäleon
2. 2,5 „ „
3. 2,6 „ „
4. 2,6 „ „

Mehrzahl 2,6 CC.; per 1 Liter = 52 CC. Chamäleon.

Nr. 6. Entwendeter Indig.

50 CC. = 1. 3 CC. Chamäleon
2. 3 „ „
3. 3 „ „

der 1 Liter = 60 CC.

Nr. 7. Vergleichsindig zu Nr. 6.

50 CC. = 1. 3 CC. Chamäleon
2. 3 „ „
3. 3,05 „ „

Mehrzahl 3 CC.; per 1 Liter = 60 CC.

Der Titer des Chamäleons war 24,5 CC. für $^1/_4$ Grm. Eisen = 98 CC. per 1 Grm.

Berechnet man darauf die einzelnen gewonnenen Resultate, so ist 1 Grm. Indig:

von Nr. 1. = 0,653 Grm. metall. Eisen
„ 2. = 0,653 „ „ „
„ 3. = 0,357 „ „ „
„ 4. = 0,510 „ „ „
„ 5. = 0,530 „ „ „
„ 6. = 0,612 „ „ „
„ 7. = 0,612 „ „ „

Später erhielt ich von Hrn. Prof. Heinrich Rose eine Probe von reinem Indig, welchen derselbe durch Reduction und Oxydation bereitet hatte. Es war mir nun möglich, die obigen nur vergleichbaren Resultate

auf einen reinen Indig, wenigstens so rein, als man ihn auf diesem Wege darstellen konnte, zu beziehen.

0,571 Grm. über Chlorcalcium getrockneter Indig wurden in der beschriebenen Weise aufgelöst, zu 500 CC. verdünnt, davon 100 CC. herausgenommen und mit Chamäleon entfärbt. Es wurden erfordert

1. 8,2 CC. Chamäleon
2. 8,2 „ „

im Ganzen also 5 mal 8,2 = 41 CC. Chamäleon, dessen Titer war 27 CC. = 5 CC. Normalkleesäure. Diese 41 CC. sind also = 7,5926 CC. Normalkleesäure, welche selbst der angewendeten Menge von 0,571 Grm. reinem Indig entsprechen.

Es ist demnach 1 CC. Normalkleesäure $= \frac{0,571}{7,5653} = 0,0752$ Grm. Indig.

Nun ist aber auch 1 CC. Normalkleesäure = 0,056 Grm. metallischem Eisen, folglich 0,056 Grm. metall. Eisen = 0,0752 Grm. Indig, und daraus 1 Grm. reiner Indig $= \frac{0,056}{0,0752} = 0,745$ Grm. reinem Eisen.

Es ist nun möglich, die obigen Resultate auf Procente reinen Indigs zu berechnen. Nr. 1. enthält z. B. $\frac{0,653 \,.\, 100}{0,745} = 87,65$ Proc.

Demnach enthält

1.	Java	87,65	Proc.
2.	Bengal	87,65	„
3.	Caraque . . .	48	„
4.	Madras . . .	68,46	„
5.	Kurpah . . .	71,14	„
6.	. . . . .	82,15	„
7.	. . . . .	82,15	„

Von den anderen Methoden, den Indig auf ein bestimmtes, vergleichbares Maass zurückzuführen, ist jene von Bolley (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 119, Seite 114) zu erwähnen. Er zerstört den Indig durch eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali, welche er der erhitzten, mit Salzsäure versetzten Indiglösung zufügt. Da sich hierbei Chlor entwickeln muss, welches dann den Indig zerstört, so sind die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von Chlorwasser. Nur erlaubt das chlorsaure Kali, wegen seiner bestimmten Zusammensetzung und sonstigen physischen Eigenschaften, die Menge des Chlors immer zu wissen. Ein Nachtheil ist, dass verdünntes chlorsaures Kali nur in der Wärme oder Siedhitze den Indig zerstört, was Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Schlummberger (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 84, S. 369) titrirt seine Chlorkalklösung mit reinem Indig, den er durch Oxydation

einer Indigküpe an der Luft dargestellt hat. Indem er diesen Indig als rein = 100 Proc. annimmt und danach seine Chlorkalklösung abliest, kann er den Verbrauch derselben Chlorkalklösung bei anderen Indigsorten auf reinen Indig berechnen. Da die Chlorkalklösung nicht haltbar ist, so erfordert jeder Versuch nach längerer Zeit eine neue Titrirung mit reinem Indig, welcher ein schwierig herzustellender und theurer Körper ist.

Penny (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 128, Seite 208) wendet saures chromsaures Kali und Salzsäure zur Entfärbung des Indigs an. Da sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe ebenfalls Chlor bildet, so tritt diese Methode in die Reihe der mit Chlor arbeitenden. Sie gehört mit zu den besten, da das saure chromsaure Kali seinen Titer behält, die Lösung auch zu anderen Arbeiten der Maassanalyse dienlich ist und mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Indig wirkt, was es vor dem chlorsauren Kali voraus hat. Dass das gebildete Chromoxydsalz eine grünliche Farbe hat, ist ein Nachtheil, welcher das Erkennen erschwert.

Alle Chlormethoden haben die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens. Schwach grüne Flüssigkeiten verlieren nach einiger Zeit den Rest der grünen Farbe und erscheinen dann ganz gebleicht; stark nach Chlor riechende Flüssigkeiten sind anfangs noch grün gefärbt. Setzt man einer eben entfärbten Probe frische Indiglösung zu, so wird sie nicht sogleich blau gefärbt, sondern eine namhafte Menge des neuen Zusatzes wird noch entfärbt.

Opium, Morphium.

§. 227. Die Versuche, das Morphium, als den wichtigsten Bestandtheil des Opiums, der Bürette zu unterwerfen, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Die desfallsigen Versuche sind von Kieffer angestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 103, S. 271) mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt, und zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten.

Bei dem Morphium sind es zwei Eigenschaften gewesen, auf welche sich die einzuschlagenden Methoden gründen sollten: seine Alkalität und seine Zerstörbarkeit durch oxydirende Körper.

Die Alkalität des Morphiums ist so schwach und sein Atomgewicht so hoch, dass von dieser Eigenschaft kein wesentlicher Nutzen gezogen werden konnte. Nach der Formel würde 1 CC. Normalsäure 0,303 Grm. krystallisirtes Morphium vorstellen, und ein ganzes Gramm Morphium würde nur 3,3 CC. Normalsäure darstellen. Bei einem dieserhalb angestellten Versuche wurde 0,1 Grm. Morphium in 10 CC. Normalsalzsäure

gelöst und dagegen 9,7 CC. Normalkali gebraucht, wonach 0,1 Grm. krystallisirtes Morphium = 0,3 CC. Normalsäure ist. Ebenso wurde 1 Grm. Morphium in 10 CC. Normalkleesäure gelöst, und 6,8 CC. Normalkali dagegen gebraucht, wonach 1 Grm. Morphium = 3,2 CC. Normalsäure zu stehen käme, was mit der Voraussetzung ziemlich stimmte. Es wäre aber dann die Morphiumbestimmung von allen alkalimetrischen Proben die am wenigsten genaue, weil das Atomgewicht das höchste ist, Uebrigens sieht man den Farbenwechsel mit kohlensäurefreiem Alkali ganz deutlich, und es wäre mit sehr fein getheilten und engen Büretten ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Einem anderen Gedanken, das Morphium in seinen neutralen Salzen durch seine Wirkung auf Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen, hat Kieffer keine weitere Folge gegeben, indem, wenn einmal das Morphium als ein reines Salz oder als solches rein dargestellt ist, seiner Wägung auch kein Hinderniss entgegensteht.

Eine andere Reihe von Methoden, das Morphium zu bestimmen, gründet sich auf dessen Oxydirbarkeit durch Sauerstoff abgebende Körper. Das Morphium entfärbt in saurer Lösung die Chamäleonlösung, anfangs rasch, gegen Ende immer langsamer, so dass man die Vollendung der Zersetzung gar nicht mehr beurtheilen kann.

Jodsäure wird von Morphium mit Ausscheidung von Jod zersetzt. Man kann jedoch das Jod mit keinem der bekannten Mittel bestimmen, weil alle reducirenden Körper auch aus der überschüssigen Jodsäure Jod ausscheiden. Nebenbei gesagt ist ein Gemenge von jodsaurem Kali, Schwefelsäure und Stärkelösung das empfindlichste Reagenz für alle reducirenden Wirkungen, indem schweflige Säure, unterschweflige Säure, sogar Salzsäure damit die blaue Jodstärkereaction hervorbringen.

Ein Agens, womit Kieffer eine Reihe von Versuchen anstellte, ist das Kaliumeisencyanid. Auch dieses Salz wird vom Morphium in seiner alkalischen Lösung zersetzt, und Kieffer glaubte zu finden, dass sich gleiche Atome beider Körper zersetzen und dass die Wirkung augenblicklich wäre. Wenn sich dieses bestätigte, so war darin eine Bestimmung des Morphiums durch Restanalyse gegeben, indem das Kaliumeisencyanid sehr leicht durch Jodkalium und Zinkvitriol in eine äquivalente Menge Jod übergeführt und dieses durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmt werden konnte. Meine Versuche gaben kein günstiges Resultat. Der Anfang der Zersetzung ist zwar augenblicklich, so dass man bald gebildetes Blutlaugensalz nachweisen kann, allein das Ende hängt von der Menge des zugesetzten Kaliumeisencyanids, der Zeit und Erwärmung ab. Vor allen Dingen mussten gleiche Mengen Morphium mit ungleicher Behandlung doch gleiche Resultate geben, wenn die Methode eine Zukunft haben sollte. Es wurde deshalb 1 Grm. krystallisirtes Morphium in verdünnter Kalilösung gelöst, dann mit Zehntel-Kaliumeisencyanidlösung (32,933 Grm. im Liter) versetzt, schwach mit Salzsäure übersättigt, Jod-

kalium und Zinkvitriol (oder auch Jodzink allein) zugesetzt und dann das freigewordene Jod mit einer $^2/_{10}$ unterschwefligsauren Natronlösung (24,8 Grm. im Liter, s. S. 242 u. 281), welches der Kaliumeisencyanidlösung an Volum äquivalent ist, bestimmt. Wurden die Cubikcentimeter unterschwefligsaure Natronlösung von den Cubikcentimetern der Kaliumeisencyanidlösung abgezogen, so erhielt man die Menge der durch das Morphium zersetzten Lösung des letzteren Salzes. Für 10 CC. obiger Morphiumlösung, welche genau 0,1 Grm. Morphium enthält, wurden die Zahlen 3,7; 4,5; 5,7 und bei Erwärmung sogar 13,1 und 15,3 erhalten. Gleich nach dem Zusatz des Kaliumeisencyanids konnte man durch Jodzink und Stärke die Gegenwart dieses Salzes selbst bei kleinen Zusätzen nachweisen; durch Stehenlassen oder Erwärmen verschwand die Reaction wieder. Nimmt man den Ueberschuss des Kaliumeisencyanids zu gross, so leidet die Genauigkeit schon darunter, dass es eine Restanalyse ist, und dennoch werden die Resultate nicht gleich, was die erste Bedingung der Richtigkeit wäre. Es müsste deshalb die Wirkung des Kaliumeisencyanids auf Morphium als unsicher aufgegeben werden.

Da sich der Salzsäuregehalt des salzsauren Morphiums sehr scharf durch Silberlösung bestimmen lässt, so wurde noch ein Versuch angestellt, durch Bestimmung des Chlors die Menge des Morphiums zu finden.

0,3 Grm. reines salzsaures Morphium erforderte bis zur Erscheinung der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds genau 8 CC. Zehntelsilberlösung. Diese sind $= 8 \times 0{,}003646 = 0{,}029168$ Grm. Salzsäure, und dies macht nach der Proportion:

$0{,}3 : 0{,}029168 = 100 : 9{,}722$ Proc. Salzsäure im salzsauren Morphium.

Die Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + ClH + 6\,Aq. = 375{,}46$ giebt $\frac{36{,}46 : 100}{375{,}46}$ $= 9{,}73$ Proc. Salzsäure, was mit der gefundenen Zahl sehr gut stimmt.

Es wurde nun 0,1 Grm. Morphium in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Porzellanschale bei milder Ofenwärme zur Trockne gebracht. Es blieb ein firnissartiger fester Körper zurück. Bei seiner Lösung in destillirtem Wasser zeigte er eine etwas saure Reaction. Es wurden ihm einige Tropfen einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron zugesetzt; und mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor gefällt. Es wurden gerade 5 CC. gebraucht.

0,2 Grm. Morphium in gleicher Art behandelt erforderten 9 CC. Zehntel-Silberlösung. Man ersieht daraus, dass die Resultate bei Weitem nicht so genau mit einander stimmen, als es die sehr scharfe Silbermethode zulässt. Der Grund davon liegt darin, dass es nicht thunlich, das Morphium durch Abdampfen in den Zustand des neutralen Salzes überzuführen. Die ungleiche Menge dabei bleibender Salzsäure hängt von der angewendeten Wärme ab. Auch geben die Zahlen ein zu starkes Resultat.

Nach der Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + 2\,Aq. = 303$ entspricht jedes Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung einem zehntausendtel Atom oder

0,0303 Grm. krystallisirtem Morphium. Der erste Versuch giebt 0,1515 Grm. Morphium statt 0,1 Grm., der zweite 0,2727 Grm. statt 0,2 Grm. Die deutlich saure Reaction des Rückstandes erklärt dies zur Genüge. Hätten die Zahlen unter sich gestimmt, so hätte sich ein empirisches Verhältniss feststellen lassen. Da aber dies so wenig, als das richtige atomistische Verhältniss eintraf, so musste die Sache fallen gelassen und bis auf bessere Zeiten zurückgelegt werden.

Seifen.

Bei Bestimmung der Zusammensetzung der Seifen kommt es wesentlich auf die Menge §. 228.

1. der Fettsäuren,
2. des Alkalis,
3. des Wassergehaltes und fremder Stoffe an.

Man schabe die Seife auf einem Querschnitt des Stückes, so dass man gleichviel von der etwas trockneren Rinde und dem feuchteren Inneren bekommt und wäge davon 10 Grm. ab. Man trockne dieselbe auf einer Papierkapsel, bis zwei hintereinander folgende Wägungen gleiches Gewicht geben, wobei man eine Temperatur von 110 bis 120° C. anwenden kann. Durch den Gewichtsverlust erhält man den Wassergehalt.

Man löse die Seife in einer Porzellanschale in destillirtem Wasser auf, dass sie eine ganz dünne Flüssigkeit gebe. Man lasse jetzt Normalsalpetersäure zuletzt tropfenweise zufliessen, bis die Flüssigkeit auf blaues Lackmuspapier einen schwachrothen Fleck macht. Dadurch ist die Menge des Alkalis direct bestimmt.

Die heisse Flüssigkeit lasse man eine Zeit lang kochen, bis die erst trübe Flüssigkeit durch Ausscheidung der Fettsäure-Kügelchen klar geworden ist, und lasse erkalten. Die Fettsäuren schwimmen obenauf, als eine feste Schicht. Man lasse die unterstehende Flüssigkeit in eine Porzellanschale fliessen und wasche mit kaltem Wasser ab. Die Fettsäuren schmelze man bei einer Temperatur von 110 bis 120° C. in der Porzellanschale, bis sie ganz klar erscheinen und keine Wasserdämpfe mehr ausgeben. Hat man die Schale vorher gewogen, so wäge man sie mit den Fettsäuren wieder, und erhält durch Abzug des Gewichtes der Schale die Menge der Fettsäuren.

Sehr zweckmässig ist es nach der Bestimmung des Alkalis der heissen Flüssigkeit eine gewogene Menge Wachs, etwa das Doppelte der Seife, zuzusetzen, durch Schmelzen die Fettsäuren zu vereinigen und dann erstarren zu lassen. Es lassen sich dann die Fettmassen zusammenhängend herausnehmen und in einer kleineren Schale durch Schmelzen bei 120° und Abzug des zugesetzten Wachses bestimmen.

Es genügt übrigens, ohne den Wassergehalt zu bestimmen, was auch am wenigsten sicher ist, weil das vollständige Austrocknen der Seifen schwerer ist, als es scheint, die gewogene Seife sogleich zu lösen, das Alkali mit Normalsäure, die Fettsäuren durch Ausscheidung zu bestimmen, und den Rest als Wasser und Unreinigkeiten zu berechnen.

Gewöhnlich ist über die Natur des Alkalis kein Zweifel. Man kann jedoch aus der salpetersauren Flüssigkeit, welche von den Fettsäuren abgegossen wurde, das Kali bestimmen. Man dampft die Flüssigkeit mit doppelt-weinsteinsaurem Natron im Wasserbade zur Trockne ein, und wäscht die zerriebene Masse mit kalt gesättigter Weinsteinlösung aus. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normal-Alkali (S. 144). Ist kein Kali vorhanden gewesen, so löst sich alles in der Weinsteinlösung auf.

Es kann nun noch die Frage gestellt werden, ob die Seife freies kohlensaures Natron enthalte. Um dies zu finden, löse man eine gewogene Menge (10 Grm.) Seife in starkem Weingeist. Löst Alles sich zu einer klaren Flüssigkeit, so ist kein kohlensaures Natron vorhanden gewesen. Bleibt ein Rest ungelöst, so bringt man denselben auf ein Filtrum, wäscht mit Weingeist aus, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt hält. Zuletzt setzt man ein anderes Glas unter und wäscht mit heissem Wasser aus. Die durchgelaufene Flüssigkeit mit Normalsäure gemessen giebt die Menge des kohlensauren Alkalis.

Gerbesäure, Tannin.

§. 229. Viele Pflanzen enthalten schwach saure Körper, welche die Eigenschaft mit einander gemein haben, thierische Häute zu gerben, d. h. sich damit in einer der Haut ähnlichen, aber nach dem Trocknen biegsamen und der Fäulniss in der Nässe widerstehenden Masse, dem Leder, zu vereinigen; sie werden deshalb Gerbesäure, Tannin, genannt. Sie haben einen herben zusammenziehenden Geschmack, röthen Lackmuspapier schwach und fällen Leim aus seinen Auflösungen. Diese Körper sind sehr unter einander verschieden, wenn sie in verschiedenen Pflanzen vorkommen. Sie geben mit vielen Metallsalzen Niederschläge und unter diesen ist der mit Eisenoxyd der bezeichnendste. Viele geben damit schwarze, andere grüne oder graue Niederschläge, und man hat eisenbläunenden und eisengrünenden Gerbstoff unterschieden, was jedoch nicht viel besagen will. Die Niederschläge müssen überhaupt in neutraler oder schwach alkalischer (durch doppelt kohlensaures Natron) Lösung beurtheilt werden.

Man hat eine grosse Menge Bestimmungsmethoden vorgeschlagen,

von denen aber keine einzige den Bedürfnissen entspricht. Ueberhaupt geben die Gerbesäuren mit einer sehr grossen Anzahl von Körpern, namentlich mit fast allen Metallsalzen, Niederschläge, die aber auch mit denselben Metallsalzen von anderen Körpern entstehen. Es müssen deshalb solche gewählt werden, welche mit denen mit Gerbesäure vorkommenden Stoffen keine Niederschläge geben.

Eine kritische Beurtheilung der bis jetzt in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden findet sich in Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie 7, 130, aber auch mit dem Ergebniss, dass keine Methode dem Bedürfnisse nach Genauigkeit und leichter Ausführbarkeit entspricht.

Eine eigenthümliche Schwierigkeit liegt darin, dass man keine reine Titersubstanz hat. Die eigentliche Gerbesäure, warum es sich handelt, ist die in der Eichenrinde enthaltene, und ob dieselbe mit jener aus den Galläpfeln gleich sei, ist nicht ermittelt, und auch schwer festzustellen, weil sich aus Eichenrinde kein Gerbestoff wie aus Galläpfeln darstellen lässt. Aber auch das aus Galläpfeln dargestellte Tannin ist nichts als der Verdampfungsrest eines ätherisch-weingeistigen Auszuges, und da in diesem Lösungsmittel auch Gallussäure löslich ist, und ein Trennungsmittel beider Körper nicht bekannt ist, so bleibt kein anderer Ausweg, als das nach guten Methoden dargestellte Tannin.

Die meisten empfohlenen Methoden sind später wieder von anderen Beobachtern verworfen worden, und wir können nur einen Bericht darüber geben:

1) Mit essigsaurem Eisenoxyd von Handtke *). Diese mit essigsaurem Natron schwach versetzte Lösung giebt mit Gerbesäure einen blauschwarzen Niederschlag, der in der Flüssigkeit unlöslich ist. Auf Filtrirpapier setzt er sich scharf ab und giebt einen farblosen Wasserkranz. Handtke beobachtet das Absetzen, welches erst bei einem gewissen Zusatze der Eisenlösung stattfinden soll. Die Operation ist sehr langweilig, weil man bei jedem Zusatz das Absetzen abwarten muss. Eine Betupfung mit Blutlaugensalz gab sehr ungleiche Zahlen; die zuerst als ungefärbt übergegangenen Tupfen zeigten nach einiger Zeit dennoch den blauen Strich.

2) Mit essigsaurem Kupferoxyd nach Fleck. Der Niederschlag ist sehr charakteristisch, von schmutzig brauner Farbe. Er ist löslich in Säuren, selbst in Essigsäure. Es soll die Gerbesäure durch eine gemessene Menge essigsaurer Kupferoxydlösung im Ueberschuss gefällt, filtrirt und im Filtrat der Ueberschuss des Kupfers durch Cyankalium zurückgemessen werden. Das geht bei reinem Tannin wohl an, aber wie schon E. Wolff bemerkte, nicht bei Eichenrinde und anderen gefärbten Gerbestoffen.

3) Mit Zinnchlorür, nach Risler-Beunat **). Der Niederschlag soll in graduirten Cylindern 12 Stunden absetzen gelassen und seinem Volum nach gemessen werden. Sehr unsicher, wie alle Sedimentirmethoden.

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 104. u. 3, 126. — **) Ebend. 2, 287.

4) Mit Brechweinstein nach Gerland *). Die gerbstoffhaltige Lösung wird mit Salmiak versetzt und mit einer auf Tannin titrirten Brechweinsteinlösung gefällt. Absetzenlassen und Erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht. Zeichen des Endes undeutlich.

5) Mit Leimlösung nach Fehling, oder Leim und Alaun nach Müller **).

6) Nach dem specifischen Gewicht der Lösung, welches nach Versuchen in einer Tabelle festgestellt ist. Von dem zu untersuchenden Stoffe wird mit einem bestimmten Gewicht Wasser ein Auszug gemacht, das specifische Gewicht desselben bestimmt, dann durch aufgeweichtes und abgepresstes Hautpulver der Gerbestoff aufgenommen, filtrirt und wieder das specifische Gewicht genommen. Die beiden specifischen Gewichte entsprechen nach der Tafel bestimmten Gehalten, und die Differenz beider Gehalte ist das Resultat. Nach Hammer.

7) Oxydation durch Chamäleonlösung nach Monier und Löwenthal***).

8) Durch Sauerstoffabsorption in alkalischer Lösung nach Mittentzwey †). Zu hohe Resultate.

9) Durch Zersetzung von Jodsäure bei Gegenwart von Blausäure nach Commaille ††). Sehr umständlich und für technische Zwecke unbrauchbar. Resultate schwankend.

10) Durch Fällung mit titrirter Cinchoninlösung von Rudolph Wagner †††).

Es existirt zur Stunde keine einzige befriedigende Methode der Gerbesäurebestimmung, insbesondere nicht für gefärbte Auszüge, wie doch die meisten von Eichenrinde, Knoppern, Catechu, Dividivi u. a. sind. Alle Fällungen mit Metallsalzen leiden an dem Vorwurf, dass in den Rohstoffen noch andere Körper, ausser der Gerbsäure, vorhanden sind, welche fällend auf diese Salze wirken. Fällt man einen concentrirten wässerigen Auszug von Eichenrinde mit Alkohol, so erhält man ein pectöses Gerinnsel, welches mehremal in dieser Weise gereinigt mit Kupfer-, Blei- und Eisenoxydsalzen dunkel gefärbte Niederschläge giebt. Ebenso wirkt die Gallussäure auf diese Metallsalze, während sie nicht gerbt. Es dürfte überhaupt schwierig sein, eine Methode zu erfinden, welche so ungleichartige Stoffe wie Tannin und Potasche mit gleicher Sicherheit bestimmt. Kritische Beurtheilungen der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden findet man von Gauhe (Fres. Zeitschr. 3. 122), von Hallwachs (ebend. 3, 231), von R. Wagner (ebend. 5,1), von Löwe (ebend. 4, 366), von Cech und von Ph. Büchner (ebend. 7, 130).

*) Fresen. Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 419. — **) Ebend. 3, 125 u. Dingl. 151, 69. — ***) Fresen. Zeitschr. 3, 122. — †) Ebend. 3, 484. — ††) Ebend. 3, 488. — †††) Ebend. 5,9 u. 7,71.

Untersuchung von Brunnen-, Quell- u. Flusswasser.

Das zur Untersuchung zu verwendende Wasser wird in Flaschen von bestimmtem Inhalt nach Cubikcentimetern graduirt abgefasst und zur Untersuchung verwendet. Die Marke der Flaschen muss im Halse derselben sich befinden. Alle Gewichte der Stoffe beziehen sich auf das Litermaass des Wassers. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes hat keinen Werth, indem dies im Allgemeinen sehr nahe dem des reinen Wassers steht und die Differenzen, wenn man nicht mit sehr grossen Mengen und sehr guten Wagen arbeitet, innerhalb der Beobachtungsfehler fallen. Die Bestimmung der Summe der Bestandtheile kann mit 500 CC. vorgenommen werden. §. 230.

Am besten dient dazu eine Platinschale von 3 bis $3^1/_4$ Zoll (80^{mm} bis 85^{mm}) Durchmesser, die bei dieser Grösse auf der feinsten analytischen Wage ausgewogen werden kann. Das Wasser misst man in einer enghalsigen 500 CC. Flasche ab, giesst davon etwas in die Schale und stürzt nun die Flasche in die Flüssigkeit um, natürlich unter der Bedingung, dass nichts verloren gehe. Vorher hat man sich bereits ein Gestell zurecht gemacht, wo die Platinschale auf einem Triangel über einer kleinen Flamme, die Halbliter-Flasche aber in einem anderen Triangel oder Ring darüber schwebt, so dass der Hals der Flasche abwärts gerichtet unter dem Wasser steht. Man zündet nun die Flamme an und beginnt die Verdampfung. Allmälig rückt man die schwebende Flasche so hoch, dass die Oberfläche des Wassers in der Schale möglichst hoch ohne Gefahr des Ueberfliessens steige. Die Verdampfung geht sehr rasch, indem die Halbliter-Flasche sich nach Maassgabe des Verdampfens ausleert. Wenn sie leer ist, spült man sie mit etwas destillirtem Wasser nach. Die vollständige Verdampfung muss nun ohne Sieden vor sich gehen. Man erreicht dies durch Entfernung der Flamme, oder dadurch, dass man gerade über der Flamme ein Drahtnetz von dichterem Gewebe und von der Grösse des Durchmessers der Schale anbringt. Nachdem alles eingedampft ist, beobachtet man, ob die rückständige Masse weiss ist, oder gelblich gefärbt von Eisenoxyd, oder gefärbt von humosen Stoffen. Bei einer vorläufigen Prüfung hat man untersucht, ob der feste Rückstand verdünntes Aetznatron gelb färbt oder nicht. Im letzteren Falle, der bei guten Trinkwassern immer eintritt, sind keine erheblichen Mengen Humus vorhanden. Man bestimmt nun das Gewicht der Schale mit dem Inhalt, wiederholt die Trocknung, bis zwei hintereinander folgende Wägungen dasselbe Resultat geben.

Den Rückstand kann man zur Bestimmung des Chlors (Kochsalzes) benutzen. Man löst in destillirtem Wasser auf und prüft die Lösung mit rothem Lackmuspapier. Wenn dasselbe gebläuet wird, so sind Spuren kohlensaurer Alkalien vorhanden, und dadurch die Gegenwart von Gyps ausgeschlossen. Dieser Fall möchte wohl der seltnere sein, allein in einigen Rheingegenden werden Trinkwasser genossen, die anderswo für vollkommene Mineralquellen gelten würden; so z. B. im Brohlthale in der Eifel. Im Falle das Lackmuspapier gebläuet wird, muss die Bestimmung des kohlensauren Natrons vorgenommen werden. Man filtrirt, wäscht aus, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen reiner Salzsäure bis zur sauren Reaction, dampft wieder in der Platinschale zur Trockne ein und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntelsilberlösung und mit chromsaurem Kali; der Chlorgehalt entspricht dem kohlensauren Natron und dem Kochsalz zusammen. Man dampft nun wieder 500 CC. Wasser in einer Porzellanschale zu einem kleinen Raume ab, setzt chromsaures Kali zu und titrirt den Chlorgehalt in der Schale selbst mit Zehntelsilberlösung. Zieht man die letztere Zahl von der ersteren ab, so entspricht der Rest dem kohlensauren Natron, die letzte Zahl allein aber dem Kochsalz. Wenn beide Mengen sehr klein sind, so ist es zweckmässig, den Versuch mit 1 Liter Wasser zu wiederholen.

Ist das Lackmuspapier nicht gebläuet worden, so ist kein kohlensaures Natron, wahrscheinlich aber Gyps vorhanden. Man titrirt nun den Chlorgehalt allein und berechnet ihn als Kochsalz.

Die übrigen Stoffe, welche in sehr kleiner Menge vorhanden sind und keine so scharfe Bestimmungen zulassen, werden aus grösseren Mengen Wasser bestimmt.

Man dampft in einer Porzellanschale 1 oder 2 Liter Wasser mit etwas Salzsäure zur Trockne ein, löst mit Salzsäure auf, und filtrirt von der Kieselerde ab, die nach Gewicht in bekannter Weise bestimmt wird. Das Filtrat fällt man mit Ammoniak, sondert das Eisenoxyd ab, und bestimmt dasselbe im geglühten Zustande nach Gewicht, oder man löst in Salzsäure und bestimmt titrimetrisch. Thonerde ist noch nicht in Lösung gefunden worden.

Das Filtrat von Eisenoxyd fällt man mit Kleesäure, und bestimmt den kleesauren Kalk, nachdem er ausgewaschen ist, entweder nach Glühen als kohlensauren Kalk, oder man titrirt ihn mit Chamäleonlösung nach Seite 183.

Das Filtrat vom kleesauren Kalke prüft man auf Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak und bestimmt dieselbe, falls sich ein Niederschlag bildet, in demselben in bekannter Weise.

Die Schwefelsäure des Gypses bestimmt man aus einer neuen Menge Wasser. Man dampft 1 Liter auf 200 bis 300 CC. mit Salzsäure ein, und fällt mit Chlorbaryum. Den Niederschlag muss man mindestens 24 Stunden stehen lassen, am besten in einem warmen Orte, und bestimmt ihn gewichtsanalytisch und berechnet ihn auf Gyps. Zieht man den der

Schwefelsäure entsprechenden Kalk von dessen Gesammtmenge ab, so erfährt man, ob noch kohlensaurer Kalk ausserdem vorhanden war.

War kohlensaures Natron vorhanden und zugleich Schwefelsäure, so wird diese auf schwefelsaures Natron berechnet, weil in diesem Falle kein Gyps vorhanden sein konnte.

Ob es der Mühe lohnt, auf Phosphorsäure, Kali und ähnliche selten vorkommende Stoffe zu untersuchen, muss dem Interesse der Einzelnen anheim gestellt bleiben.

Es ist jedoch wichtig, zu wissen, ob das Trinkwasser freien absorbirten Sauerstoff enthalte, oder ob es sich im Zustande der Moderung befinde. Dies geschieht durch Fällen von Eisenoxydulsalzen im Wasser mit Aetzkali, Wiederauflösen des Niederschlags und Bestimmung des noch rückständigen Eisenoxyduls. Während die Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sehr wenig Verwandtschaft zu Sauerstoff äussern, insbesondere wenn eine starke Säure (SO_3) vorwaltet, so nehmen sie den Sauerstoff im alkalischen Zustande sehr leicht auf. Das specielle Verfahren ist S. 211 beschrieben.

Die Kohlensäure giebt dem Trinkwasser die belebende Frische; ihre Bestimmung ist deshalb von Wichtigkeit.

Man fasse 1 Liter Wasser, fälle es mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction und lasse verschlossen an einem warmen Orte absetzen. Man zieht die grösste Menge der klaren Flüssigkeit mit einem Glasheber ab, bringt den Rest mit dem Niederschlag auf ein Filtrum, filtrirt unter Glasbedeckung und wascht mit heissem destillirtem Wasser aus; den Rückstand, welcher alle Kohlensäure enthält, kann man alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali, oder genauer durch Auflösen in Salzsäure, Verdampfen zur Trockne, Zusatz von Glaubersalz mit chromsaurem Kali und Zehntelsilberlösung bestimmen. Man berechnet die Kohlensäure nach Gewicht, und daraus nach Procenten vom Volum des Wassers bei normalem Barometerstand und dem Gefrierpunkte des Wassers (S. 490).

Vielfach steht der gelöste kohlensaure Kalk in einem bösen Rufe, als mache er das Wasser hart, unverdaulich und ungesund. Allein es kann wohl kein unbegründeteres Vorurtheil geben. Der Umstand, dass alle natürlichen Wasser auf der Erde diesen Bestandtheil enthalten, sollte zu dem Schlusse führen, dass alle trinkenden Wesen ihn vertragen können, weil alle unter dieser Bedingung entstanden und aufgewachsen sind. Man kann noch weiter gehen und den sauren kohlensauren Kalk als den wichtigsten und unentbehrlichsten Bestandtheil eines guten Trinkwassers erklären. Viele Mineralwasser, die sehr grosse Mengen desselben enthalten, werden als Heilmittel angewendet.

Die Analyse der Trinkwasser kann bei alledem nicht allein zur Beurtheilung ihrer Güte genügen, indem möglicher Weise organische Stoffe darin sein können, die sich bis jetzt den Untersuchungen ziemlich entzogen haben. Die Bestimmung des freien Sauerstoffs ist die einzige Probe,

die bis jetzt gegen diese Körper gerichtet werden konnte, allein es fehlen noch die Erfahrungen, dass die Anwesenheit von einer gewissen Menge absorbirten Sauerstoffs mit der Gegenwart von modernden Stoffen unverträglich sei.

Härte des Brunnenwassers.

§. 231. Die Clark'sche Methode, die Härte, d. h. den Kalkgehalt des Brunnenwassers zu bestimmen, besteht darin, dass man zu einem bestimmten Volum des zu untersuchenden Wassers eine titrirte Seifenlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln einen stehenbleibenden Schaum erzeugt.

Da es keine ganz reine Seife giebt, welche eine ganz bestimmte Zusammensetzung hat, so muss sich jeder seine Seifenlösung auf einen bestimmten Gehalt von Kalk stellen.

Am rationellsten ist Faisst's Angabe. Er bestimmt den Gehalt einer neutralen Chlorcalciumlösung an Kalk und löst so viel davon auf, dass auf 1000 CC. 0,120 wasserleerer Kalk kommen. Obwohl es näher gelegen hätte, nur 0,100 Grm. Kalk im Liter anzuwenden und dies mit 10° Härte zu bezeichnen, so wäre es unzweckmässig, von den Angaben von Faisst abzuweichen, weil sonst wieder mühsame Arbeiten nothwendig geworden wären, eine neue Tabelle auszuarbeiten, da die Angaben der Methode nicht proportional dem Kalkgehalt sind, also durch eine Tabelle corrigirt werden müssen. Als Seife wendet man eine aus reinem Natron und Oelsäure und durch kochendes Aussalzen bereitete Seife an.

Zuerst bereitet man eine stärkere Seifenlösung aus 10 Grm. getrockneter Seife, in Weingeist von 0,833 specif. Gewicht gelöst, filtrirt und verdünnt in einer Literflasche mit Weingeist zu 1000 CC.. Diese Lösung ist haltbar. Zu 200 CC. dieser Seifenlösung setze man erst 150 CC. Wasser, um den Weingeist auf 56° Tralles (48 Gewichts-Proc.) zu bringen, und dann noch so viel Weingeist von 56° Tralles, um $^1/_2$ Liter zu füllen. Von dieser Lösung sollen 45 CC. hinreichend sein, um in 100 CC. Wasser einen Gehalt von 0,012 Grm. Kalk zu fällen, welcher als der höchste vorkommende angesehen wird. Man bedient sich dieser verdünnten Lösung, um die mit halben Milligrammen Kalk in 100 CC. steigenden 24 Härtegrade des Brunnenwassers zu bestimmen, und wird dazu die in Dingler's polyt. Journal Bd. 125, S. 38 befindliche Tabelle gebraucht.

Man wendet gewöhnlich 100 CC. Wasser an, setzt aus einer Bürette die Seifenlösung zu, indem man zwischen jedem Zusatze etwa 20 Schüttelschläge giebt. So lange noch Kalk vorhanden ist, zerreisst der Schaum augenblicklich. Sobald eine kleine Menge Seife in Ueberschuss vorhan-

den ist, bildet sich ein dichter, zarter Schaum, welcher sich 4 bis 5 Minuten hält. Die Reaction soll nach Faisst so empfindlich sein, dass man bis auf einige Tropfen oder 0,1 CC. den Punkt der vollständigen Zersetzung bestimmen könne, was mir in dieser Art nicht gelungen ist.

Bei alledem gehört die Methode zu den unsicheren und schlechten. Clark wollte in der Seife eine allen gewöhnlichen Menschen zugängliche Substanz zur Messung der Härtegrade in die Hand geben. Der Umstand, dass bei zunehmendem Kalkgehalt immer kleinere Mengen Seifenlösung hinreichend sind, den stehenbleibenden Schaum zu erzeugen, ist erst später endeckt worden. Die Stellung der jedesmal vorhandenen Seife auf die Kalklösung von bekanntem Gehalt ist keine Arbeit, welche Anderen als Chemikern vom Fach gut zugänglich ist. Die ganze Methode rührt aus einer Zeit her, wo die Wirkung des Chamäleons auf Kleesäure noch unbekannt war. Jetzt haben wir in der Fällung des Kalkes mit kleesauren Salzen, Filtriren und Bestimmen der Kleesäure im Niederschlage ein so leichtes scharfes Mittel zur Bestimmung des Kalkes, dass man zu dem unsicheren kaum mehr seine Zuflucht nehmen wird.

Man messe 300 bis 500 CC. Wasser ab, füge kleesaures Ammoniak und etwas freies Ammoniak hinzu, stelle warm bis zum klaren Absetzen und sammle auf einem Filtrum, welches man ein wenig auswascht. Dann bringt man das ganze Filtrum mit Niederschlag in eine Flasche, setzt Schwefelsäure hinzu und misst die Kleesäure in bekannter Weise. Das Filtrum schadet nicht, denn die rosenrothe Endfarbe steht oft stundenlang unverändert mit den Fetzen des Filtrums. Man kann dieser Bestimmung eine ungeheure Schärfe geben, wenn man $^1/_{100}$ Chamäleonlösung mit 1,58 Grm. krystallisirten übermangansauren Kalis im Liter anwendet. Da die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgiebt, so oxydirt sie auch 5 At. Kleesäure und entspricht also 5 At. kohlensaurem Kalk. Diese wiegen $5 \times 50 = 250$. Ein CC. einer zehntel Lösung entspricht also 0,0250 und 1 CC. $^1/_{100}$ Lösung 0,0025 Grm. kohlensauren Kalkes.

300 CC. Brunnenwasser gaben kleesauren Kalk, welcher mit 36,4 CC. $^1/_{100}$ Mn_2O_7 gemessen war. Diese Menge entspricht $36,4 \times 0,0025 =$ 0,09125 Grm. kohlensaurem Kalk, oder 0,304 Grm. im Liter.

Bestimmung organischer Stoffe im Wasser.

§. 232.

Man hat zu diesem Zwecke vorzugsweise das übermangansaure Kali, aber in sehr verschiedener Weise benutzt.

Ursprünglich hat man dieses Salz in saurer Lösung angewendet, und die darüber vorhandene Literatur ist ziemlich reichhaltig *). Es finden sich hier Arbeiten von Forchhammer, Schrötter, Hervier, Mon-

*) Vgl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 246; 2, 425; 4, 462; 6, 252.

nier, Miller, Heintz und besonders von Kubel in einer besonderen Schrift: „Anleitung zur Untersuchung des Wassers", Braunschw., bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1866.

Das Verfahren von Kubel besteht darin, dass er von einer sehr verdünnten Chamäleonlösung dem kochenden und mit Schwefelsäure versetzten Wasser so viel zusetzt, bis die Flüssigkeit nach 5 Minuten langem Kochen noch roth bleibt. Nun fügt er von einer titrirten Kleesäurelösung so lange hinzu, bis die rothe Farbe verschwunden ist, und dann rückwärts wieder Chamäleon, bis lichtes Roth eintritt.

Hat nun die Kleesäure einen frischen Titer (z. B. Hundertstel mit 0,63 Grm. krystallisirten Säure auf 1 Liter), und ist auch das Chamäleon auf Kleesäure gestellt, so findet man nachher durch Addition der zwei Chamäleonmengen den Unterschied gegen die angewandte Kleesäure, und dieser Unterschied wird der Wirkung der organischen Substanz zugeschrieben. Kubel fand, wie auch früher Woods, dass 5 Theile organischer Substanz durch 1 Thl. übermangansaures Kali oxydirt werden. Kennt man also die zerstörten Milligramme von übermangansaurem Kali, so würden diese, mit 5 multiplicirt, die organische Substanz geben, was jedoch ein sehr unsicherer Begriff ist, und da wir die organische Substanz doch nicht benennen können, so ist es eben so gut und frei von Voraussetzungen, wenn wir den Werth in Milligrammen übermangansauren Kalis angeben.

Es muss hier nach ganz bestimmten Regeln gearbeitet werden, wenn man übereinstimmende Resultate erhalten will, was der Methode nicht zur Empfehlung dient. In der That geben saure Lösungen von übermangansaurem Kali anhaltend gekocht Sauerstoff ab, auch wenn kein organischer Körper vorhanden ist.

Auch ist bekannt, wie indifferent Uebermangansäure in saurer Lösung gegen viele organische Körper ist. Filtra schweben oft stundenlang in der schwach röthlichen Flüssigkeit von der Titrirung des kleesauren Kalkes. Ueberhaupt wirken nur wenige organische Körper, wie Harnsäure, Tannin, Pyrosäuren u. a., energisch auf freie Uebermangansäure, und dazu gehört denn auch die Humussäure, wenn man annehmen will, dass sie in Quellwassern vorhanden sei, was leichter ist, als es zu beweisen, selbst wenn sie etwas Chamäleon entfärben.

Aus diesem Grunde schien die Methode von Fr. Schulze in Rostock besser zu sein, nach welcher die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich geht. Die Einwirkung ist viel energischer, und die Flüssigkeit wird durch blosses Kochen nicht verändert, wenn keine organische Stoffe vorhanden sind. Im anderen Falle giebt sie Sauerstoff an diese ab und verwandelt sie in Kleesäure, und sie selbst geht in Mangansäure über. Es muss hierbei immer ein grosser Ueberschuss von übermangansaurem Kali vorhanden sein, so dass die Flüssigkeit niemals grün wird, sondern nur missfarbig von einem Gemenge von Grün und Roth. Nachdem die Flüssigkeit gekocht hat, giesst man sie in eine sehr verdünnte Schwefel-

säure, worin sich alles mit rother Farbe lösen soll, ohne einen Niederschlag zu geben, was aber nicht zutrifft. Die rothe Farbe nimmt man mit titrirter Kleesäure weg und geht dann mit der titrirten Chamäleonlösung auf rosenroth. Bei dem Ausgiessen der alkalischen Lösung in die freie Schwefelsäure wirkt auch die gebildete Kleesäure zersetzend auf die freie Uebermangansäure und zerstört einen Theil derselben. Den Rest nimmt man mit der titrirten Kleesäure weg und endlich diese ganz scharf mit Chamäleonlösung. Man hat also auch hier zwei Portionen von der letzteren zu addiren, und davon die zugesetzte Menge Kleesäure abzuziehen. Der Rest gegen den Titer der ganzen Menge giebt das Aequivalent der organischen Substanz in Milligrammen übermangansauren Kalis. Geht nicht.

Zur Bestimmung der Summe der organischen Bestandtheile empfiehlt Heintz*) das folgende Verfahren. Man dampfe das Wasser in einer geräumigen Platinschale in einer solchen Menge ein, dass ein Rückstand von 0,3 bis 0,6 Grm. Gewicht entsteht. Man dampft sorgfältig ab, so dass die Kochhitze niemals erreicht wird. Nachdem das Wasser verdunstet ist, trocknet man den Rückstand bei 150 bis 160° C., bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt. Hierauf wird die Summe der Bestandtheile bestimmt. Es dürfte diese Temperatur eher etwas hoch erscheinen, und ich ziehe das Verfahren vor, unter der Luftpumpe auszutrocknen. Man erhitze in einem Metallgefässe Sand, bis derselbe nach Umrühren an dem Thermometer 120° C. zeigt, setzt die Platinschale fest eingebettet hinein, und bringt das Ganze mit etwas concentrirter Schwefelsäure unter die Luftpumpe, indem man sogleich auspumpt. Nach dem Erkalten ist die Masse absolut trocken.

Zum Verbrennen der organischen Stoffe wird die Schale mit ihrem Deckel geschlossen und zum gelinden Glühen erhitzt und darin gehalten, bis die organische Substanz verbrannt ist, d. h. bis die Masse weiss geworden ist. Um dies sicherer zu bewirken, bringe ich einige Sauerstoffpillen in einem kleinen auf Triangel stehenden Platintiegel in die Platinschale. Diese Sauerstoffpillen bestehen aus einem Gemenge von Braunstein und chlorsaurem Kali, die mit etwas Wasser zu einem Teige geformt, platt gedrückt und noch feucht in würfelförmige Stücke zerschnitten werden. Nach dem Austrocknen bewahrt man sie unter ihrem Namen auf. Sie zersetzen sich, nachdem der Boden der Schale schon schwach glühend ist, und geben reichlich Sauerstoff aus, worin die organischen Körper verbrennen. Da der kleine Platin- oder Porzellantiegel nur mit seinem Triangel die Schale berührt, so kann man ihn ohne Verlust herausheben. Zur Vorsicht kann man die nach dem Verbrennen vorhandene Masse noch einmal mit kohlensaurem Ammoniak befeuchten, bis zum anfangenden Glühen erhitzen, und nach dem Erkalten zum zweitenmale wägen. Die von Heintz vorgeschlagene Bedeckung der Schale, um Verflüchtigung der Alkalisalze zu verhindern, ist jedenfalls sehr zweckmässig.

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 14.

Bier, Wein.

§. 233. Bei Untersuchung des Bieres werden allgemein nur zwei Bestimmungen nach Zahlen gemacht, nämlich des Alkoholgehaltes und des Malzextractes. Die Bestimmung des Alkohols geschieht allgemein durch Destillation und Bestimmung des Alkohols im Destillate nach dem specifischen Gewichte, und jene des Malzextractes geschah entweder durch Verdampfen des Bieres und Bestimmung des trockenen Rückstandes, oder durch Bestimmung des specifischen Gewichts des abgekochten und auf gleiches Volum und Temperatur gebrachten Bieres, wo dann der einem jeden specifischen Gewichte entsprechende Procentgehalt an Malzextract selbst durch eine Abdampfungsanalyse ermittelt war. Alle dazu nöthigen Daten und Tafeln finden sich in der Abhandlung über diesen Gegenstand in Otto's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe und rühren grösstentheils von Balling in Prag her. Es sind demnach die Destillation und die Abdampfung eigentlich die Fundamentalversuche, auf welchen die neueren Proben, namentlich die saccharometrische und die hallymetrische, beruhen. Man will nämlich den Alkoholgehalt durch eine Vergleichung des specifischen Gewichtes des unveränderten Bieres und des durch Kochen entgeisteten und auf dasselbe Volum zurückgeführten Bieres bestimmen, indem man schliesst, dass das frische Bier um eben so viel specifisch leichter als das dephlegmirte sein müsste, als ein alkoholhaltiges Wasser von demselben Alkoholgehalt des Bieres leichter ist als reines Wasser. Hierzu bemerkt Otto, dass diese Methode der Bestimmung in ihren Prämissen nicht völlig richtig, also auch im Resultate nicht völlig genau sei. In jedem Falle ist diese Methode eine Unterstellung oder petitio principii, und will man ihre Richtigkeit prüfen, so bleibt nichts übrig als auf Destillation und Eindampfung zurückzugehen.

Es scheint nun unter allen Umständen wünschenswerther, sich an die Fundamentalversuche selbst halten zu können, als an davon auf irgend welchem Wege abgeleitete Schlüsse und Tabellen.

Einen anderen Grund kann man für das neue Verfahren doch nicht angeben, als leichtere Ausführbarkeit. Was die Sicherheit der Resultate anbelangt, so verhält sie sich zur Destillationsmethode, wie das Radbarometer zum Heberbarometer. Die Destillation ist darum so missliebig geworden, weil das unvermeidliche Uebersteigen des Bieres diese Arbeit zur langweiligsten machte. Nachdem es mir gelungen ist, jedes noch so fermenthaltige Bier ohne Schwierigkeit einer raschen Destillation zu unterwerfen, schien es zweckgemäss, die Alkoholbestimmung wieder auf diese Grundlage zurückzuführen und dabei ein Verfahren zu ermitteln, welches nach Art einer Formel mit der leichtesten Mühe das sicherste Resultat erzielt. Ich schlage deshalb, an Stelle des in Otto's genann-

tem Werke, 4. Aufl., S. 138 beschriebenen speciellen Verfahrens das hiernach zu beschreibende vor.

Von Apparaten ist nothwendig eine gute Wage zu 150 Grm. und Grammengewichte und die bekannten gläsernen Röhrendestillirgeräthschaften. Die Anwendung von Grangewichten kann man nur missbilligen, weil sie meistens sehr ungenau sind, in jedem Falle aber die Ablesung und Addition der verschiedenen Stücke eine ganz überflüssige Mühe ist, die leicht einen Fehler herbeiführen kann. Wer sich mit Nürnberger Apothekergewichten behilft, möge lieber das Analysiren ganz bleiben lassen.

Vor Allem kommt es darauf an, ein sehr genaues 100 Grm. Gläschen zu haben; es muss einen langen und engen Hals haben und die Marke der 100 Grm. muss an den engen Theil des Halses kommen.

Dieses Gläschen wird in der folgenden Art graduirt. Man trocknet es aus und stellt es mit dem 100 Grm. Stück auf die rechte Seite der Wage, bringt es durch Schrote ins Gleichgewicht und macht sich ein Gegengewicht, welches so schwer ist, als das 100 Grm. Glas mit dem 100 Grm. Gewicht. Das Gegengewicht ist am besten ein Glas mit Glasstopfen, welches mit Schrot und zuletzt mit Rauschgold ins Gleichgewicht gebracht wird. Um den Stopfen unveränderlich zu befestigen, erwärmt man den Hals des Gläschens und setzt den Glasstopfen kalt in den erwärmten Hals. Durch Zusammenziehen des Halses beim Erkalten wird der Stopfen festgeklemmt, und kann nicht durch Zufall lose werden.

Man nehme nun das 100 Grm. Gewicht von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. in das Glas, indem man gegen Ende mit einer feinen Pipette oder einem eingetauchten Glasstabe einzelne Tropfen herausnimmt, bis das Gleichgewicht aufs Schärfste hergestellt ist. An die Stelle, wo der unterste Punkt mit der concaven Wasserfläche steht, mache man eine scharfe und zarte Marke, sei es mit einem Diamant oder mit einer neuen scharfen dreikantigen Feile. Man erhält so als Einheit des specifischen Gewichtes das absolute Gewicht von 100 Grm. Wasser bei 14° R. und zwar gerade von denselben 100 Grm., die man besitzt, da es wohl nicht so scharf zutreffen möchte, wenn man ein 100 Grm. Glas aus einer und den Gewichtssatz aus einer anderen Handlung beziehen wollte.

Dieses 100 Grm. Glas dient nun sowohl zum Abmessen der Flüssigkeiten, als zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Specielles Verfahren.

1. Alkoholbestimmung.

Man messe zweimal das 100 Grm. Gläschen bis an die Marke voll Bier, giesse jedesmal den Inhalt in eine Kochflasche von ungefähr 300 bis 400 CC. Inhalt, spüle jedesmal das Fläschchen nach, bringe in die Koch-

flasche 100 bis 200 Grm. trocknes Chlorcalcium und eine Messerspitze voll Tannin. Da das Aufschäumen des Bieres von seinem Klebergehalt herrührt, so wird es ganz vermieden, wenn man den Kleber in eine unlösliche Verbindung bringt. Dies geschieht durch das Tannin. Es entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag, der sich übrigens auch durch Kochen nicht absetzt und durch jedes Filter läuft. Man kann auch Galläpfelpulver anwenden, doch ist seine Wirkung nicht so sicher und plötzlich.

Man legt das 100 Grm. Gläschen als Vorlage vor und destillirt 100 CC., d. h. bis an die Marke ab. Diese 100 CC. Destillat enthalten den ganzen Alkoholgehalt, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe, indem der Nachlauf nach den 100 CC. krystallisirte Chromsäure mit gelber Farbe löste, ohne selbst beim Erhitzen die kleinste Menge davon zu zersetzen. Nachdem die Temperatur des Destillats genau auf 14° R. gebracht ist, setzt man das aussen trockne 100 Grm. Glas auf die Wage und legt Gewichte rechter Hand zu, bis Gleichgewicht eintritt. Die zugelegten Gewichte wiegt das Destillat weniger als die 100 Grm., welche auf der Wage gelegen hatten. Kann man bis Milligramme auswägen, so erhält man das specifische Gewicht mit 5 Decimalstellen, wovon 3 zuverlässig sind. Das erhaltene specifische Gewicht verwandelt man nach der Tabelle (Otto, a. a. O. S. 221) in Alkoholprocente nach Gewicht, wovon die Hälfte genommen wird, da man mit 200 CC. gearbeitet hat. Alkoholvolumprocente haben in wissenschaftlicher Untersuchung keinen Sinn und sind nur für Branntweinbrenner in der Welt. Es wäre sehr zu wünschen, wenn alle Volum-Aräometer und -Tabellen vollkommen aufgegeben würden, da die Wirkung des Weingeistes zum Verbrennen, zur Aether- oder Essigbereitung doch nur von seinem Gewichtsgehalt an Alkohol abhängig ist. Es würde dann auch das verwickeltste Kapitel der Physik, die Aräometrie des Weingeistes, einfacher werden.

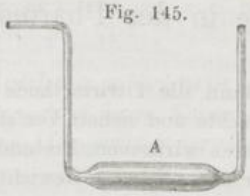
Wenn durch Destillation aller Weingeist übergetrieben und verdichtet ist, so ist diese Art der Bestimmung seines Gehaltes durch das specifische Gewicht die schärfste, welche existirt, und zugleich die einfachste. Es ist genau dieselbe, welcher sich Gilpin zur Aufstellung seiner Alkoholtafeln bedient hat. Dass man aber den Alkohol alle gewinne, kann man durch bekannte Verfahrungsarten erreichen. Das Kühlrohr muss mit einer langen Spitze in das auffangende 100 CC. Glas gehen, und die Oeffnung durch einen um die Glasröhre gehenden Kork mit einer dünnen Längskerbe, um die Luft herauszulassen, geschlossen sein. Luftdichter Schluss der Theile des Apparates und gute Abkühlung liegen in eines Jeden Macht.

2. Malzextract.

Zur Bestimmung des Malzextractes bedient man sich am besten der von A. Vogel angegebenen Methode. Man lässt 10 CC. Bier aus einer Pipette in den Austrocknungsapparat (Fig. 145) bei der organischen Analyse einlaufen, verbindet das eine Ende mit einem Aspirator (auslaufen-

der Gasometer) und das andere mit einer Chlorcalciumröhre. Dann senkt man den Apparat in kochendes Wasser und lässt die Luft darüberstreichen, bis zwei Wägungen nach einer Zeit von 5 Minuten Zwischenraum dieselbe Zahl geben. Hat man die leere Röhre vorher gewogen, so erhält man durch Abzug sogleich das Gewicht des Malzextractes. Die Austrocknung von 100 CC. Bier in einer offenen Schale ist eine sehr lange dauernde und unsichere Arbeit.

Fig. 145.



Austrocknung von Bier.

Man kann jedoch ein gutes Resultat erhalten, wenn man eine Luftpumpe zu Gebote hat. Man dampft die 100 CC. Bier im Wasserbade in einer tarirten Platin- oder Porzellanschale so weit ein, als es geht, setzt sie dann in ein Gefäss mit auf 120° C. geheizten Sand, und bringt beide rasch in das Vacuum der Luftpumpe. Die Masse bläht sich stark auf und lässt den Rest von Feuchtigkeit heraus. Ein zugleich eingesetztes Gefäss mit Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure nimmt das Wasser auf und vollendet das Austrocknen. Man wägt rasch und bedeckt nach dem Erkalten.

Auch kann man sich der Balling'schen Tafel bedienen.

Man messe 100 CC. Bier in der Flasche ab, giesse sie in ein Porzellanschälchen, erhitze dies, bis etwa ein Drittheil oder die Hälfte des Bieres verdampft ist, bringe die Lösung wieder in die 100 CC. Flasche, spüle die Schale mit destillirtem Wasser nach, welches das verdampfte ersetzen muss, und bringe so den letzten Rest des in der Schale befindlichen Extractes in die 100 CC. Flasche. Nachdem man diese auf 14° R. abgekühlt und strichvoll gemacht hat, bestimmt man das specifische Gewicht, indem man die Gewichte links legt, während rechts die gefüllte Flasche steht. Die hinzugelegten Gewichte zu den 100 Grm. addirt geben das specifische Gewicht mit der grössten Schärfe. Vor einem Saccharometer mit Spindel hat diese Bestimmung den Vorzug einer grösseren Schärfe, absoluter Sicherheit und dass man mit viel weniger Flüssigkeit zu arbeiten hat, als wenn man eine Spindel schwimmen lassen muss.

Zu dem gefundenen specif. Gewichte sucht man in der Tafel (Otto, a. a. O. S. 133) den Malzextractgehalt in Procenten.

Endlich kann man noch den Gehalt an Stärkezucker durch weinsteinsaures Kupferoxyd in alkalischer Lösung (S. 436) bestimmen.

Anwendung der Titrirmethode in der Pharmacie.

§. 234. Eine sehr ausgedehnte Anwendung kann die Titrirmethode in der Pharmacie finden, indem man durch sehr leichte und sichere Verfahrungsarten den Gehalt vieler Arzneimittel an ihren wirksamen Bestandtheilen ermitteln kann, was sonst nur mittelst sehr zeitraubender Gewichtsanalysen möglich war. Nicht nur, dass der Apotheker beim Ankaufe von Rohwaaren, Säuren, Alkalien, Salzen, sich der Stärke seiner Waare versichern kann, auch die von ihm selbst gefertigten Arzneimittel kann er auf ihren gleichbleibenden Gehalt prüfen. Wir wollen nur die wichtigsten Anwendungen aufführen und dabei der alphabetischen Ordnung der preussischen Pharmacopoe folgen. Wir nehmen an, dass man sich der Grammgewichte und der nach Cubikcentimetern getheilten Büretten bediene.

Zunächst kommen die Säuren.

Acetum concentratum soll nach Angabe der Pharmacopoe 29 Proc. Essigsäurehydrat gleich 24,6 Proc. wasserleerer Essigsäure enthalten. Wenn man 5,1 Grm. Acetum concentratum abwägt, so geben die bis zur blauen Färbung der Lackmustinctur verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali direct die Procente an wasserleerer Essigsäure. Wägt man 6 Grm. ab, so erhält man die Procente an Essigsäurehydrat. Da das specifische Gewicht des Acetum concentratum 1,038 ist, so sind $\frac{5,1}{1,038}$ oder 4,9 CC. gleich 5,1 Grm. Man kann also, statt 5,1 Grm. abzuwägen, in einer engen Pipette 4,9 CC. Acetum concentratum ablaufen lassen.

Wenn die Essigsäure Salzsäure enthält, so sättigt man sie mit reinem kohlensauren Natron und bestimmt den Salzsäuregehalt durch chromsaures Kali und Zehntel-Silberlösung. Diese Verunreinigung ist nicht unmöglich, wenn das kohlensaure Natron, woraus das essigsaure bereitet wurde, Kochsalz enthielt.

Acetum crudum. Die Stärke des rohen Essigs steht nach der unzweckmässigen Prüfung mit Kali carbonicum nicht recht fest. Wägt man 1 Grm. Kali carbonicum depur. ab, so müssen 16 CC. Essig die blaue Farbe der Lackmustinctur in der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit in Zwiebelroth verwandeln. Muss man mehr als 16 CC. nehmen, so ist der Essig zu schwach.

Acidum aceticum soll 84 bis 85 Proc. wasserleerer Essigsäure enthalten. Es müssen also 5,1 Grm., oder, da das specif. Gewicht 1,06 ist, $\frac{5,1}{1,06} = 4,81$ CC. dieser Essigsäure 84 bis 85 CC. Normalkali sättigen. Man wird finden, dass es fast nicht möglich ist, dieser Bedingung zu entsprechen.

Acidum hydrochloratum purum und ***crudum*** können sehr scharf durch Normalkali gemessen werden (S. 128).

Acidum hydrocyanatum wird auf seinen Gehalt sehr scharf nach S. 333 bestimmt.

Acidum nitricum purum, fumans und ***crudum*** können sehr scharf durch Normal-Kalilösung gemessen werden.

Das Atomgewicht der wasserleeren Salpetersäure ist 54. Es müssen also 5,4 Grm. abgewogen oder $\frac{5,4}{1,2} = 4,5$ CC. abgemessen werden und diese bei reiner Salpetersäure 27,6 CC. Normalkali sättigen.

Rohe und rauchende Salpetersäure verdünnt man mit warmem destillirten Wasser bis zum Farblosen und misst alsdann ihre Stärke mit Normalkali. Um das Volum von 5,4 Grm. der Säure zu erhalten, dividirt man 5,4 durch das specifische Gewicht der Säure.

Um den Chlorgehalt der käuflichen rohen Salpetersäure zu bestimmen, sättigt man mit reinem kohlensauren Natron oder mit doppelt kohlensaurem Natron und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung in bekannter Weise.

Acidum pyrolignosum crudum und ***rectificatum*** werden durch Antupfen von rothem Lackmuspapier geprüft (S. 137).

Acidum phosphoricum kann nicht durch Sättigung geprüft werden, da seine neutralen Salze alkalisch reagiren. Auch würde ein Gehalt von Salpetersäure dabei mit gemessen werden.

Acidum sulphuricum, verdünnt und concentrirt, kann sehr scharf mit Normalkali bestimmt werden. Von der reinen rectificirten Säure müssen 4 Grm. 81 CC. Normalkali sättigen. Bei der öligen Consistenz dieser Säure ist das Messen vom Volum nicht zulässig.

Aether aceticus kann nach S. 151 auf seinen wirklichen Gehalt an Aether geprüft werden.

Ammoniacum carbonicum kann auf seine ganze Zusammensetzung untersucht werden. Den Gehalt an Ammoniak bestimmt man mit Normalsäure, die Kohlensäure bestimmt man durch Fällen mit Chlorbaryum und Aetzammoniak, indem man den ausgewaschenen kohlensauren Baryt alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali bestimmt.

Aqua Amygdalarum amararum auf Blausäure nach Seite 336.

Aqua Calcariae nach S. 98.

Calcaria hypochlorosa nach S. 268.

Cuprum sulphuricum venale. Sein Gehalt an Eisenvitriol kann mit Chamäleon entdeckt und bestimmt werden.

Ferrum. Alle Eisenpräparate können mit grosser Leichtigkeit auf ihren Gehalt an Eisen geprüft werden. Diejenigen, welche organische Körper enthalten, wie *Extr. Ferri pomatum*, *Ferro-Kali tartaricum*, *Ferrum aceticum*, können mit Salpeter geglüht, dann in Salzsäure unter Kochen gelöst, mit Zink reducirt und der Eisengehalt bestimmt werden.

Ueber den Eisengehalt dieser Präparate existiren fast gar keine Angaben, weil man die Mühe der Analyse scheute. Diejenigen Präparate, welche nur Eisenoxydul enthalten sollen, wie *Ferrum sulphuricum*, *Ferrum chloratum*, können ohne Weiteres in saurer Lösung mit Chamäleon ausgemessen werden. Wenn sie mit Zink digerirt mehr Chamäleon zerstören, so haben sie auch Oxyd enthalten.

Diejenigen, welche nur Oxyd enthalten sollen, wie *Ferrum sesquichloratum*, dürfen für sich allein kein Chamäleon entfärben. Thun sie es dennoch, so entdeckt und bestimmt man einen Oxydulgehalt durch Chamäleon. Mit Zink digerirt geben sie den ganzen Eisengehalt. Diejenigen Präparate, welche beide Oxyde enthalten dürfen, wie *Ferrum hydricum*, *Ferrum phosphoricum*, geben allein in saurer Lösung den Oxydulgehalt, und nach vorheriger Behandlung mit Zink den ganzen Eisengehalt.

Iodum. Beim Ankauf von Jod kann man dessen Gehalt an reiner Substanz mit unterschwefligsaurem Natron nach S. 257 bestimmen.

Kali aceticum. Sein Chlorgehalt lässt sich durch Silberlösung bestimmen.

Kali carbonicum crudum und ***depuratum*** werden zweckmässig auf ihre Stärke alkalimetrisch geprüft.

Im ***Kali chloricum*** lässt sich der Gehalt an Chlorkalium mit Zehntel-Silberlösung bestimmen.

Kali hydricum fusum kann auf seinen Gehalt an ätzendem Kali durch Normalsäure, an kohlensaurem Kali durch Fällen mit Chlorbaryum und Bestimmen des ausgewaschenen kohlensauren Baryts mit Normalsalpetersäure, an Chlorkalium durch Sättigen mit Salpetersäure und Titriren mit Zehntel-Silberlösung geprüft werden.

Ebenso ***Liquor Kali hydrici*** und ***Liquor Natri hydrici.***

Im ***Kali nitricum*** kann der Gehalt an Chlornatrium mit Zehntel-Silberlösung bestimmt werden.

Liquor Ammoniaci carbonici und ***caustici*** werden mit Normalsäure gemessen.

Liquor Chlori kann mit arsenigsaurem Natron (nach S. 320) sehr genau ermittelt werden oder nach S. 265.

Im ***Natrum nitricum*** und ***sulphuricum*** kann der Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung leicht bestimmt werden.

Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii kann auf seinen Ammoniakgehalt mit Normalsäure untersucht werden.

In den Fruchtsaftsyrupen kann der Gehalt an gebildetem Traubenzucker durch alkalische Kupferlösung erkannt und bestimmt werden.

Tartarus crudus und ***depuratus*** kann auf seinen Gehalt an reinem Weinstein mit Normalkali untersucht werden.

Tinctura Iodi kann durch unterschwefligsaures Natron sehr genau auf seinen Jodgehalt geprüft werden.

Viele dieser Prüfungen können ohne Zeitverlust bei Revisionen vorgenommen werden, wobei sie nicht mehr Zeit kosten, als eine Bestimmung des specifischen Gewichtes, und eine ungleich tiefere Bedeutung haben. So unterliegt z. B die Jodtinctur bei der Revision gar keiner Prüfung, während ihre Titrirung auf den Jodgehalt in wenigen Augenblicken vollendet sein kann. Bei *Liquor Ammoniaci caustici* ist die übliche Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht befriedigend, da man durch Weingeistzusatz das gleiche specifische Gewicht bei weit geringerem Ammoniakgehalt erreichen kann. Eine alkalimetrische Prüfung giebt ein vollkommen richtiges Maass der Stärke.

Endlich ist auch noch zu bemerken, dass die Apotheker an vielen Orten, in kleineren Städten, die chemischen und wissenschaftlichen Rathgeber sind, und dass ihnen bei entsprechender Ausbildung die Analysen von Braunstein, Eisenerzen, Soda und Potasche gern übertragen werden. Zu den absolut nöthigen Apparaten gehört eine Literflasche, zwei Quetschhahnbüretten, eine Chamäleonbürette, eine in 10tel CC. getheilte Pipette von 10 bis 12 CC. Inhalt. Bei etwas besserer Ausstattung würde ein Mischcylinder, eine 300 CC. und eine 100 CC. Flasche hinzutreten. Mit diesen wenigen Apparaten lassen sich alle Arbeiten der Maassanalyse ausführen. In der That haben auch schon viele Apotheker sich in diesen Arbeiten ausgebildet, und neben dem Vortheil für die bessere Ausübung der Pharmacie noch erheblichen Gewinn aus wissenschaftlichen Untersuchungen geerntet.

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mit der Pipette.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines festen Körpers bedarf man zweier Zahlen, nämlich des Gewichtes des festen Körpers selbst, und des Gewichtes eines gleich grossen Volums Wasser. Offenbar würde dieser Bedingung auch genügt sein, wenn man das Volum des Wassers in Cubikcentimetern kännte, weil dies mit dem Gewichte in einem bekannten Zusammenhange steht. Der feste Körper, von dem wir vorläufig anneh- §. 235.

men wollen, dass er in destillirtem Wasser untersinke, wird in Grammen ausgewogen. Man nehme ein Becherglas (Fig. 146) mit geschliffenem Rand und setze es mit etwas Klebwachs auf einen festen, horizontal stehenden Tisch. Ueber den Rand des Glases lege man ein gerades Brettchen von Holz, an dem unten ein in eine Spitze auslaufender Messingdraht oder Messingblech befestigt ist. Diese Spitze schwärzt man, indem man sie mit Chlorplatin einreibt und dann leicht mit Talg befettet. Man giesse nun Wasser, gleichgültig, ob destillirt oder nicht, in das Glas und lasse zuletzt aus einer Pipette ganz langsam Wasser in das Glas einlaufen, bis die Wasserfläche den schwarzen Stift eben berührt. Man kann dies mit einer wunderbaren Schärfe thun; denn indem sich der helle Himmel auf der Oberfläche des Wassers spiegelt, erscheinen gegen diesen weissen Untergrund die schwarze Spitze und ihr im Wasser gespiegeltes Bild sehr scharf, so dass man den kleinsten Zwischenraum, der durch die Spiegelung doppelt so gross erscheint, wahrnimmt. Im Augenblick, wo das steigende Wasser die schwarze Spitze berührt, ist die glatte Oberfläche des Wassers gestört. Man hebt den Index ab und versenkt nun den gewogenen Körper in das Wasser, saugt mit einer leeren, aber eben befeuchteten und ausgelaufenen Pipette so viel Wasser aus, dass wenn man den Index wieder aufsetzt, die Oberfläche des Wassers denselben nicht berührt. Nun lässt man aus der Pipette Wasser tropfenweise einfliessen, bis wieder Berührung des Index stattfindet. Das in der Pipette zurückgebliebene Wasser ist nothwendig dem Volum des Körpers gleich. Man liest es einfach nach Cubikcentimetern und Zehntel oder Hundertstel derselben ab. Dividirt man die Anzahl der CC. Wasser in das Gewicht des Körpers, so hat man das specifische Gewicht bei der Temperatur der Graduirung der Pipette.

Fig. 146.

Specifisches Gewicht fester Körper.

Ein massiver Glasstopfen wog 44,64 Grm. Das von ihm beim Untersinken über die Mire erhobene Wasser betrug in fünf Versuchen 18,4; 18,35; 18,4; 18,4; 18,4 CC., also in der Mehrzahl 18,4 CC. Das specifische Gewicht durch Messung ist $\frac{44,64}{18,4} = 2,426$, durch Wägung 2,434.

Man kann auch das hydrostatische Problem, dass ein schwimmender Körper so viel Wasser verdrängt, als er selbst wiegt, leicht beweisen.

Man verfährt in derselben Art wie eben, nur dass man den Körper schwimmen lässt und den Index mehr an der Seite einsetzt.

Eine Glasflasche wog in der Luft 89,34 Grm. Das in der Pipette zurückbleibende Wasser, als sie schwamm, betrug 89,1 CC. Ein Porzellantiegel wog 44,3 Grm. Als er schwimmen gelassen wurde, blieben in der Pipette

1. 44,4 CC. Wasser
2. 44,41 „ „

zurück, also war das Problem vollkommen bewahrheitet.

Dass man das Volum von festen Körpern, etwa Edelsteinen, Goldstufen und anderen Dingen, ohne Wage bestimmen könne, ist schon aus dem Obigen klar.

Da die Dichtigkeit der Flüssigkeit, worin untergetaucht wird, keinen Einfluss auf diese Maassbestimmung hat, so kann man auch Weingeist oder Petroleum statt Wasser anwenden und das specifische Gewicht einer Menge Salze bestimmen, die in Wasser löslich sind. Man hat hier keine Correction für die Flüssigkeit zu machen, weil die Pipette für Wasser graduirt ist.

Die vorstehende in der ersten Auflage dieses Werkes zuerst mitgetheilte Methode hat Veranlassung gegeben zu einer grossen Menge von Modificationen, denen aber allen gemeinschaftlich die Idee zu Grunde liegt, das Volum des verdrängten Wassers durch Messen in Röhren zu bestimmen.

Gesetzt, man habe eine kleine Bürette, welche sehr genau in 10tel CC. eingetheilt ist. Man lasse das Wasser scharf bis an eine gewisse Stelle ablaufen. Wirft man nun einen festen Körper hinein, dessen absolutes Gewicht vorher bestimmt ist, so steigt das Wasser um ebensoviel als der Körper Volum einnimmt. Man kann also das Volum des Körpers in der Bürette ablesen. Natürlich lässt sich auch jede grössere Bürette zu diesem Zwecke gebrauchen. Die Methode hat den Einwurf, dass das durch Einsenken gestiegene Wasser eine andere Form der Oberfläche hat, als das durch Abfliessen geebnete. Durch etwas Umschwenken kann man den Meniscus auch herstellen.

Das Ablesen in einer in 10tel CC. getheilten Bürette wird nicht leicht über $^1/_{20}$ CC. gehen. Wenn diese Schärfe nicht genügt, kann man auch das Volum durch Wägen in folgender Art bestimmen. Eine kleine Glasröhre von der Weite einer Bürette versehe man mit Ausflussspitze und Quetschhahn. In der Mitte bringe man auf der Glasröhre einen einzigen sehr zarten, rund umlaufenden Diamantstrich an. Vor dem Versuche lasse man das Wasser bis an diesen Strich ablaufen. Man werfe nun den Körper in die Röhre, wodurch das Wasser über die Marke steigt. Nun lasse man mittelst des Quetschhahns das Wasser in ein kleines sehr genau gewogenes Gläschen abfliessen, bis es wieder an die Marke kommt. Das ausgeflossene Wasser, welches dem Volum des Körpers gleich ist, wird auf einer Wage genau ausgewogen, wo man dann bis in die Milli-

gramme oder $^1/_{1000}$ Cubikcentimeter Wasser gehen kann. Diese Wägung ist jedenfalls schärfer, als die Messung in der getheilten Röhre, die nur $^1/_{20}$ CC. zu schätzen zulässt.

Vielfach hat man das Princip zur Bestimmung des specif. Gewichtes der Kartoffel verwendet. Man habe ein cylindrisches Glasgefäss von 100 bis 120^{mm} Durchmesser, 150 bis 180^{mm} Höhe und mit einem Tubulus am Boden versehen. In diesen bringt man mit einem Korke einen messingenen Hahn an, oder eine Glasröhre mit Kautschukrohr, Quetschhahn und Ausflussspitze. Dies Glasgefäss stelle man auf eine feste horizontale Unterlage, dass die geschliffene Randfläche ganz horizontal liegt, etwa mit einer Luftblasennivelle. Nun lege man die Mire wie in Fig. 116 S. 672 auf, fülle mit Wasser bis nahe an die Mire, und lasse aus einer Bürette, deren lange Ausflussspitze bis ins Wasser eintaucht, um keine Wellen zu schlagen, das Wasser sanft einfliessen, bis die Oberfläche des Wassers an die Mire anspringt, was man ungemein scharf sieht. Aus diesem Grunde darf die Oberfläche des Wassers nicht bewegt werden, weil sonst die Wellenberge früher anschlagen. Man hebt nun die Mire ab und legt die in den Augen mit einem Pinsel befeuchtete und vorher gewogene Kartoffel ein. Man setzt die Mire wieder ein und lässt aus dem Hahn in eine sehr genaue Flasche 100, 200 oder 300 CC. ausfliessen, bis die Mire in der Luft schwebt. Nun lässt man Wasser aus der Bürette einfliessen, bis wiederum das Wasser an den Zeiger anspringt. Die ausgeflossene Menge Wasser, weniger der aus der Bürette eingeflossenen Menge giebt das Volum in CC. oder das Gewicht in Grammen Wasser an. Indem man dies ins absolute Gewicht dividirt, erhält man das specifische Gewicht.

Eine Kartoffel wog 171,77 Grm. In drei Versuchen verdrängte sie 155,3, 155,8, 156 CC. Wasser, und dies giebt die specif. Gewichte 1,106, 1,102, 1,101.

Um den Grad der Sicherheit des Einstellens mit der Mire beurtheilen zu können, wurde aus der Bürette Wasser einfliessen gelassen, bis es eben die Mire berührte. Nun liess man Wasser ausfliessen, goss das Wasser in die Bürette zurück, und liess wieder einfliessen bis zum Berühren.

Die Bürette zeigte 13,8, 13,6, 14, 13,8, 14, 14 CC. Die grösste Differenz beträgt 0,4 CC. Da die Oberfläche des Wassers ein Kreis von 108^{mm} war, so betrug die Oberfläche $54^2 \times 3{,}14 = 9156{,}24$ Quadratmillimeter.

0,4 CC. sind aber 400 Cubikmillimeter; es ist also die Höhe des in den Versuchen schwankenden Wassercylinders $\frac{400}{9156{,}24} = 0{,}043^{mm}$; also die ganze vorhandene Unsicherheit etwas mehr als 4 Hundertstel Millimeter.

Nun kann man aber mit Diamant nicht leicht einen Strich auf ein Glas machen, dessen Breite nicht $^1/_{10}$ Millimeter betrüge: folglich das Einstellen mit dem Zeiger ungleich schärfer als mit Strichen auf dem Glase.

Noch unsicherer, ja sogar fehlerhaft, ist das Verfahren, das verdrängte Wasser durch freiwilliges Ausfliessen zu messen. Setzt man in den Tubulus des Cylinders eine S-förmig gebogene Glasröhre, und lässt man beim ersten Anfüllen das Glas sich so weit ausleeren, als es diese Röhre mit sich bringt, so müsste nach dem Hineinwerfen der Kartoffel alles über die Ausflussöffnung erhobene Wasser ausfliessen. Dem ist aber nicht so. Die blosse capillare Adhäsion des letzten Tropfens an der Ausflussmündung hält das Ausfliessen gegen 8^{mm} Höhe zurück gegen jene, dass man einen feuchten Glasstab oder Bindfaden an die Ausflussmündung anlegt. Endlich ist bei abnehmender Höhe der drückenden Säule das tropfenweise Ausfliessen sehr langsam und dauert oft $^1/_4$ Stunde lang.

Es giebt deshalb kein Verfahren, welches nur annähernd dieselbe Schärfe gäbe, als das Anspringenlassen an die aufgelegte schwarze und mit Talg bestrichene Mire.

Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten mit maassanalytischen Apparaten.

Da diese Apparate auf absolutes Gewicht von destillirtem Wasser §. 236.
von 14° R. = 17,5° C. geaicht sind, so kann man sie auch zum Bestimmen des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten benutzen. Man muss aber dann unterscheiden, ob die Aichung auf „trocken“ oder auf „auslaufen“ gemacht ist. Die Flaschen von 250, 300, 500, 1000 Grm. Wasser sind trocken geaicht und man hat sie also nur zu tariren, dann bis an die Marke zu füllen und das absolute Gewicht des Inhaltes zu bestimmen, und dies durch die Aichung dividirt giebt das specifische Gewicht. Die grösseren Flaschen dienen passend bei Mineralwassern, Salzsoolen, Wein, Bier und ähnlichen Flüssigkeiten, die nicht weit von Wasser abstehen. Man thut in jedem Falle gut, seine Messflaschen einmal mit seinen eigenen Gewichten auf die Richtigkeit der Aiche zu probiren.

Die 100 CC.-Flasche ist auf Auslaufen geaicht und kann also gefüllt nicht verwendet werden. Doch würde eine solche Flasche wegen der runden Zahl und wegen der passenden Grösse des absoluten Gewichts hier den besten Dienst leisten. Besitzt man eine solche Flasche ohne Marke, so richtet man sie zu dieser Arbeit in folgender Weise ein.

Man setze die gereinigte und vollkommen getrocknete Flasche nebst 100 Grm. Gewicht auf die rechte Schale der analytischen Wage und bringe sie durch Schrote und zuletzt Sandkörner ins Gleichgewicht. Nun nehme man das Gewichtsstück herunter, und fülle die Flasche mit destillirtem Wasser von 14° R. bis wieder Einstehen stattfindet. Man mache nun die Marke an den Hals der Flasche mit einem Papierstreifchen, wor-

auf sich ein schmaler Strich befindet. Jetzt nehme man auch die Flasche hinweg, setze eine mit Glasstopfen versehene Flasche auf, die man mit Schroten und zuletzt mit Blechschnitzeln so lange beschwert, bis wiederum Gleichgewicht stattfindet. Diese Flasche ist nun die Tara von der bis an die Marke mit destillirtem Wasser gefüllten 100 Grm. Flasche.

Bei der Benutzung stellt man die Wage ins Gleichgewicht, füllt die leere Flasche mit der zu bestimmenden Flüssigkeit genau bis an die Marke, stellt dann die Flasche auf die eine Seite und die Tara auf die andere Seite der Wage, und bestimmt nun das Gewicht, um welches die Flüssigkeit mehr oder weniger wiegt, als dasselbe Volum Wasser. Diese Gewichtsmenge addirt man zu 100, wenn die Flüssigkeit mehr wiegt, oder zieht von 100 ab, wenn sie weniger wiegt. Diese Operation kann auf dem analytischen Wege geschehen, wovon wir annehmen, dass Milligramme darauf ausgewogen werden können. Gesetzt, man habe auf die Seite der Tara 13,578 Grm. zulegen müssen, so wiegt die Flüssigkeit $100 + 13{,}578 = 113{,}578$ Grm. und ihr specif. Gewicht ist 1,13578; oder man habe auf die Seite der Flasche 9,369 Grm. zulegen müssen, so wiegt die Flüssigkeit

$$\begin{array}{r} 100 \\ -\ 9{,}369 \\ \hline 90{,}631 \text{ Grm.} \end{array}$$

und ihr specifisches Gewicht ist 0,90631.

Man erhält so das specifische Gewicht auf 5 Decimeter, von denen 3 sicher sind. Es ist dies eine sehr vortreffliche Methode, das specifische Gewicht mit grosser Schärfe zu bestimmen, und diese hängt, ausser der Richtigkeit der Gewichte und der Aiche, wesentlich ab von der Enge des Halses der Flasche. Diese hat aber eine gewisse Grenze, weil sich Luft und Wasser im Halse ausweichen müssen. Ist die Weite unter 5 Millimeter, so hat das Eingiessen der Flüssigkeit, das nachherige Reinigen und Trocknen der Flasche besondere Schwierigkeiten. Um das zu vermeiden, hat man der Messflasche zwei Mündungen gegeben, durch deren eine die Flüssigkeit eintritt und durch die andere die Luft austritt. Man erinnere sich an Vohl's Schwänchen.

Dieselben Bedingungen leistet eine Pipette in noch vollkommneren Maasse, weil hier Eingang und Ausgang an verschiedenen Enden sind. Die Pipetten sind nun alle auf Ausfluss geaicht, weil man das Ausspülen vermeiden will, und das geht auch bei Titrirflüssigkeiten sehr gut, weil alle wässrig und sehr verdünnt sind.

Beim Bestimmen des specifischen Gewichts kommen aber Flüssigkeiten von sehr verschiedener Cohäsion vor, und man kann sich also nicht auf gleichmässiges Ausfliessen verlassen. Es müssen also solche Pipetten, die dazu dienen sollen, trocken geaicht werden. Nachdem eine solche Pipette von 50 oder 100 Grm. Wasser eine richtige Marke erhalten hat, versieht man sie am oberen Ende mit einem Kautschukrohr und Quetsch-

hahn, saugt die Flüssigkeit bis über die Marke ein und lässt mit Hülfe des Quetschhahns bis an die Marke ablaufen. So legt man sie auf die Wage und bestimmt das absolute Gewicht des ganzen Systems. Zieht man davon das vorher bestimmte absolute Gewicht der trocknen Pipette mit Quetschhahn ab, oder hat man eine richtige Tara, wie oben, auf die entgegengesetzte Schale gestellt, so erhält man das absolute Gewicht der Flüssigkeit, welches mit jenem des Wassers dividirt das specifische Gewicht der Flüssigkeit giebt.

Auf gewöhnlichen Wagen ist die Länge der Pipette unbequem. Man kann sie auch an dem Oehr des Quetschhahns aufhängen. Auch hat man ein auf die untere Spitze aufgeschliffenes Becherchen angesetzt, welches das Heraustreten einzelner Tropfen verhindert.

Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen Körper als Schwimmer, und der flüssigen durch Schwimmer.

§. 237. Ein fester Körper in einer Flüssigkeit von gleichem specifischen Gewichte sinkt weder zu Boden, noch schwimmt er mit Hervorragung, sondern er schwebt an jeder Stelle in vollkommener Ruhe. Wegen der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeit ist es übrigens sehr schwer, diese Bedingung hervorzubringen. Wenn man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit durch Zusetzen von concentrirter Salzlösung oder Wasser so lange verändert, bis der Körper schwebt, ohne zu steigen und zu sinken, so hat er das specifische Gewicht der Flüssigkeit, und man hat nur das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu bestimmen, was allenfalls mit Spindeln geschehen könnte, um das des festen Körpers ermittelt zu haben. Es ist dies eine der leichtesten Methoden, das specifische Gewicht der Kartoffeln zu bestimmen. Im reinen Wasser sinkt eine Kartoffel zu Boden. Löst man Kochsalz darin auf, oder mischt man gesättigte Kochsalzlösung hinzu, die bekanntlich das specifische Gewicht 1,205 hat, so tritt ein Punkt ein, wo die Kartoffel sich vom Boden erhebt und in der Flüssigkeit ruhig schwebt. Senkt man eine Spindel in die Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht anzeigt, so hat man das specifische Gewicht der Kartoffel ohne eine Wägung ermittelt. So lassen sich die specifischen Gewichte von fetten Oelen in Gemengen von Weingeist und Wasser bestimmen, im Ganzen aber nur sehr wenige feste Körper, deren specifisches Gewicht nicht hoch ist, und die in gesättigten Salzlösungen noch zum Schwimmen kommen.

Umgekehrt kann man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmen, wenn man es durch Zumischen von Wasser so lange verändert, bis ein Schwimmer von vorher ermitteltem specifischem Gewichte darin schwebt, ohne zu sinken und zu steigen. Von Oechsle in Pforzheim wurde dies Princip angewendet, um die zunehmende Dichtigkeit des eingekochten Zuckerklärsels durch aufsteigende hohle Messingkugeln zu ermitteln, und Friedrich Scheefer in Mainz hat dasselbe angewendet, um den Weingeistgehalt von Wein und Bier zu bestimmen. Gesetzt, man habe einen Wein abdestillirt, dass sein ganzer Weingeistgehalt im Destillate enthalten sei, bringe nun ein Glaskügelchen hinein, welches das specifische Gewicht eines 1procentigen Weingeistes habe, und verdünne nun so lange mit destillirtem Wasser, bis das anfangs unten liegende Glaskügelchen zu schweben anfängt, so enthält die Flüssigkeit 1 Procent Alkohol, und man hat nur ihr Volum abzulesen, um den ganzen Weingeist zu haben. Die Darstellung des Glaskügelchens ist allerdings sehr mühsam, es würde jedoch diese Mühe wohl verwendet sein, wenn das Verfahren nicht an einem anderen principiellen Fehler litte, dass man den Fehler multiplicirt. Denn gesetzt, man habe einen 12procentigen Wein abdestillirt, so macht man den Fehler des Kügelchens zwölfmal. Da nun doch die Destillation nicht vermieden werden kann, so erscheint das Verfahren viel weniger sicher, als das Mindergewicht von 100 CC. Destillat in einer genauen 100 CC. Flasche auf der Wage zu bestimmen. Ausserdem dauert das Stellen der Flüssigkeit durch Vermischen ungleich länger, als eine genaue Abwägung, die jedenfalls dieselbe Schärfe giebt, wie die nach demselben Verfahren bearbeiteten Tabellen.

Ebenso hat ein anderes Princip, das specifische Gewicht der Flüssigkeiten mit der Uhr zu bestimmen, keine Anwendung gestattet. Die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten ist nach der Theorie nur von der Druckhöhe, aber nicht von der Dichtigkeit der Flüssigkeit abhängig. Es müssen deshalb unter gleichen Verhältnissen in derselben Zeit von allen Flüssigkeiten gleiche Volumina ausfliessen. Es verhalten sich dann die specifischen Gewichte wie die absoluten Gewichte in gleicher Zeit ausgeflossener Mengen, und umgekehrt müssen sich die Auslaufszeiten für gleiche Gewichte umgekehrt wie die specifischen verhalten. Man hätte demnach nur die Auslaufszeiten für ein gleiches Gewicht Wasser und das einer anderen Flüssigkeit zu bestimmen, und durch Division der Auslaufszeit des Wassers in die Auslaufszeit der anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht der anderen Flüssigkeit zu bestimmen. Beim Versuche zeigte sich jedoch, dass die Cohäsion der verschiedenen Flüssigkeiten das Gesetz in sehr merkbarer Weise verdeckt, so wie denn auch die Auslaufszeiten für gleiche Volumina durchaus nicht gleich waren.

Ueber die Erfindung neuer maassanalytischer Methoden.

Wenn man für einen noch nicht unter die Bürette gebrachten Körper eine neue Bestimmungsmethode sucht, so muss man dabei nach einem gewissen Systeme verfahren, wenn man sich nicht vergebliche Arbeit machen will. Bei Bearbeitung des Lehrbuches der Titrirmethode habe ich häufig Gelegenheit gehabt, die dabei zu befolgenden Grundsätze kennen zu lernen, nachdem ich öfter durch planloses Verfahren auf weiten Umwegen zu keinem Resultate gekommen bin. §. 238.

1. Zuerst betrachtet man den Körper, ob er sich unter eine der grossen Gruppen der analytischen Methoden, der Alkalimetrie, Oxydationsanalyse oder Fällungsanalyse unterbringen lasse. Für Alkalimetrie wird nicht viel mehr übrig sein, nachdem die meisten Stoffe auf diesen Gesichtspunkt bereits ins Auge genommen sind.

Sodann betrachtet man sein Verhalten zu Sauerstoff und Chlor, und es legt sich dann die Frage vor, ob er zwei Oxydationsstufen oder Chloride habe, die leicht in einander übergehen. Die nächste Frage ist, ob seine niedrigste Oxydationsstufe Jodstärke entfärbt oder nicht, und man prüft dieselbe mit Jodlösung und Stärke. Spricht diese Probe nicht an, so prüft man sie in saurer Lösung mit Chamäleon, welches noch viele Körper oxydirt, auf welche Jod nicht mehr wirkt (Kleesäure, Eisenoxydul).

2. Das reichste Feld bieten noch die Fällungsanalysen. Man hat dabei ins Auge zu fassen, ob der Körper eine unlösliche Verbindung habe, und zu diesem Zwecke schlägt man Rose's analytische Chemie, ersten Theil, nach, worin die Reactionen aller Stoffe mit der grössten Zuverlässigkeit angegeben sind. Ferner consultirt man Gmelin's Chemie unter dem betreffenden Stoffe und Fresenius' analytische Chemie, worin man alle bekannten Verhältnisse und gute Gewichtsanalysen findet. Man betrachtet dabei jede Methode, ob sie sich nicht zu einer volumetrischen umwandeln lasse.

3. Hat man eine anscheinend passende Verbindung ins Auge gefasst, so prüft man zuerst, ob die Enderscheinung deutlich ist. Dazu kann man sich untitrirter Flüssigkeiten bedienen. Bei einer wirklichen Fällung ist zu beachten, ob sich der Niederschlag leicht absetzt, ob man das Aufhören der Fällung deutlich sehen kann, oder ob ein Ueberschuss des Fällungsmittels sich durch eine deutliche Erscheinung erkennen lasse und ob der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels merkbar löslich ist, wie phosphorsaures Eisenoxyd in essigsaurem Eisenoxyd. Am

günstigsten ist es, wenn man den Indicator in die Flüssigkeit selbst bringen kann. Die an der Einfallstelle auftretende Reaction mit dem Indicator muss durch Umschütteln wieder verschwinden (chromsaures Silberoxyd in Chlormetallen, Jodstärke in unterschwefligsaurem Natron etc.).

Ist dies nicht zulässig, so muss man prüfen, ob sich der Ueberschuss des Fällungsmittels in sehr kleinen Mengen durch eine Reaction, Tüpfeloperation, entdecken lasse.

Ferner hat man zu prüfen, ob Erwärmung oder Schütteln zur Abscheidung günstig wirken.

4. Wenn diese Bedingungen günstig ausfallen, so hat man zuerst zu prüfen, ob die Resultate constant sind. Man fasst mit einer Pipette 10 CC. des gelösten zu bestimmenden Körpers ab, und bestimmt die Menge des zu verbrauchenden Körpers, indem man diesen in eine Bürette bringt und die Enderscheinung hervorruft. Man wiederholt diesen Versuch mit denselben Flüssigkeiten und Röhren einigemal, um zu sehen, ob man immer dieselbe Zahl erhalte. Die Differenzen mehrerer Versuche dürfen höchstens um 1 bis 2 Procent schwanken. Sind die Zahlen sehr verschieden, so ist die Methode unbrauchbar.

5. Man hat nun ferner zu prüfen, ob die Resultate proportional sind. Man misst 10, 20, 30, 40 CC. der Flüssigkeit ab und bestimmt die Substanz aus derselben Bürette. Stehen die verbrauchten CC. in demselben Verhältnisse, wie die angewandten Stoffe, so ist auch dieser Punkt günstig erledigt.

6. Man hat dann zu prüfen, ob die Resultate bei Verdünnungen constant bleiben. Die Ausführung ergiebt sich von selbst. (Chamäleon giebt mit Eisen bei jeder Verdünnung gleiche Zahlen; Jodlösung gegen Zinnchlorür, Jodwasserstoff gegen Eisenoxydsalze nicht.)

7. Man hat zu prüfen, ob die Resultate systematisch richtig sind, d. h. ob die angewandten Mengen der sich fällenden Körper im Atomverhältnisse stehen. (Silber gegen Chlor, arsenige Säure gegen Jod sind systematisch richtig; Bleioxydsalze gegen chromsaure Salze nicht.) Im ersten Falle eignet sich die Methode zu einer systematischen, worin die titrirten Flüssigkeiten nach dem Atomgewicht hergestellt werden können.

Sind die Fällungen nicht systematisch richtig, so ist noch die Möglichkeit vorhanden, eine empirische titrirte Flüssigkeit darzustellen. Um dies zu ermitteln, stellt man sich $^1/_2$ Liter titrirter Zehntelflüssigkeit dar, indem man $^1/_{20}$ Atom des zu bestimmenden Körpers zu 500 CC. löst. Nun wägt man den zu bestimmenden Körper chemisch rein, ebenfalls im Atomgewicht, ab, z. B. $^1/_{100}$ Atom, löst ihn und bestimmt mit der titrirten Flüssigkeit. $^1/_{100}$ Atom des Körpers würde 100 CC. der titrirten Flüssigkeit verbrauchen. Hat man mehr verbraucht, so berechnet man die Menge des Fällungsmittels aus der Zusammensetzung, und erfährt dadurch das Verhältniss beider Körper zu einander. In diesem Falle hat es keinen Zweck, das System beizubehalten, und man berechnet nun

die Menge des fällenden Körpers, welche für 1 Grm. des zu bestimmenden genügt. Löst man die zehnfache Menge des fällenden Körpers zu 1 Liter, so wird der zu bestimmende zu 1 Grm. abgewogen, und die CC. sind nun Procente.

8. Es ist immer vorzuziehen, wenn der zu bestimmende Körper selbst gefällt wird. Bietet dieses aber keine deutliche Enderscheinung dar, so ist es oft möglich, den Körper mit einem zweiten zu fällen, der sich bestimmen lässt. So wird Kalk durch die mitgefällte Kleesäure mittelst Chamäleon, Phosphorsäure durch das mitgefällte Eisenoxyd bestimmt. Dabei ist vor Allem zu beachten, ob der Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat, ob er sich im Fällungsmittel nicht löst, ob Verdünnung oder Erwärmung auf die Zusammensetzung keinen Einfluss haben.

Zuweilen liegt die Handhabe zur Bestimmung noch entfernter. Der gefällte Körper kann mit einem dritten Körper behandelt eine Erscheinung geben, die zur Bestimmung geeignet ist. So giebt Zinkoxyd mit Kaliumeisencyanid einen Niederschlag von Zinkeisencyanid, der mit Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei macht, die selbst nun wieder mit unterschwefligsaurem Natron leicht bestimmt wird.

Die Sammlung und Mittheilung dieser Grundsätze bei Aufsuchung neuer maassanalytischer Methoden schien dadurch gerechtfertigt, weil sehr häufig Methoden auf einen oder zwei Versuche gestützt publicirt werden, die bei näherer Prüfung nicht stichhaltig sind, indem die Erfinder alle die Verhältnisse, welche durch Verdünnung, Erwärmung bedingt werden, gar nicht zum Gegenstand ihrer Untersuchung gemacht haben.

Anhang.

Einfacher Quetschhahn.

Zu Seite 8.

Man bringt in die am Ende der Bürette befestigte Kautschukröhre ein Stückchen eines massiven Glasstabes von derjenigen Weite, dass es die Röhre vollkommen schliesst. Die Länge dieses Glasstäbchens ist nicht grösser als die Breite eines Fingers, nämlich 4 Linien oder 8^{mm}. Das Ausflussrohr ist wie gewöhnlich noch unter dem Glasstab. Drückt man nun von vorn nach hinten mit Daumen und Zeigefinger, so bildet sich eine offene Rinne neben dem Glasstab und lässt Flüssigkeit austreten. Man probirt die Bürette mit reinem Wasser, ehe man sie gebraucht. Der schwarze Kautschuk, welcher mit messingenen Quetschhahnen oft in der Mitte zusammenklebt, ist zu dieser Form am besten. In Ermangelung eines Glasstäbchens kann man auch ein Stückchen Glasröhre, an beiden Enden zugeblasen anwenden. Diese Form des Schlusses hat den Vortheil, dass man die Bürette immer aus der Etagère herausheben kann.

Citronensäure.

Zu Seite 142.

Die käufliche Citronensäure hat die Formel $3\,C_4H_2O_4, 4\,HO$ oder $C_4H_2O_4, HO_{1\frac{1}{3}} = 70$; also 1 CC. Normalkali = 0,070 Grm. krystallisirte Citronensäure. Berechnen wir damit die Seite 142 aufgeführte Analyse, wonach 2 Grm. Citronensäure = 28,8 CC. Normalkali waren, so erhalten wir $28{,}8 \times 0{,}07 = 2{,}016$ Grm. krystallisirte Citronensäure, welches besser stimmt als die dort gefundene Zahl 1,9296. Es muss also die Zeile 58 so heissen:

58 a. Krystallisirte Citronensäure	$C_4H_2O_4, HO_{1\frac{1}{3}}$	70	0,7

Doppelt weinsaures Natron.

Zu Seite 142.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Normalkali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
58 b. Doppelt weinsaures Natron	$2(C_4H_2O_5), NaO + 3\,HO$	190	19 Grm.	0,19 Grm.

4 Grm. doppelt weinsaures Natron erforderten 21 CC. Normalkali. $21 \times 0{,}19$ geben 3,99 Grm. statt 4 Grm. Umgekehrt bestimmt man das Atomgewicht aus dieser Analyse. Womit muss man 21 multipliciren, um 4 Grm. zu erhalten. $21\,x = 4$; $x = {}^4/_{21} = 0{,}1904$, also das Atom $= 190{,}4$ statt 190.

Kalibestimmung.

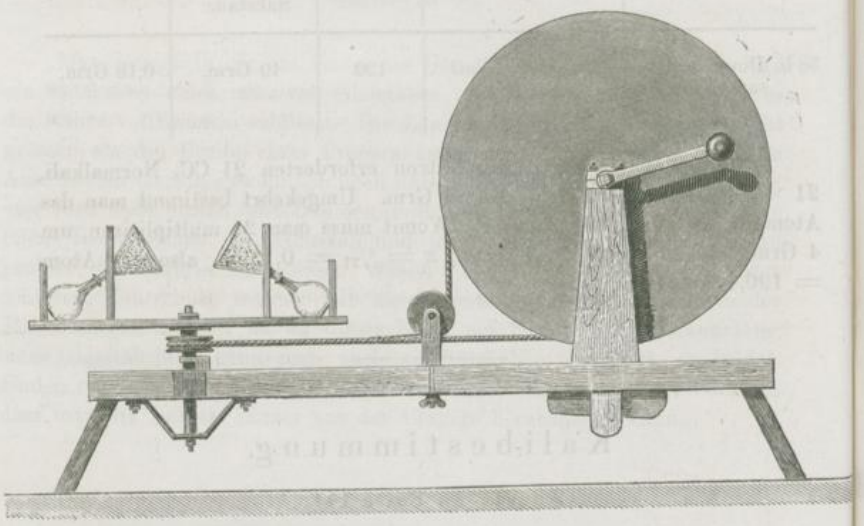
Zusatz zu Seite 144.

Ueber die Bestimmung des Kalis als Weinstein ist von Theodor Becker in Dingler's polyt. Journal (Bd. 183, 40) eine Mittheilung gemacht, worin derselbe diese (Seite 144) Methode als von Nöllner zuerst angegeben und mit wenigen Veränderungen in das Titrirbuch von mir aufgenommen bezeichnet. Ich belege das Datum meiner Bekanntmachung durch das Citat der Annalen der Pharmacie und Chemie, Bd. 119, Seite 123 aus dem Jahre 1861. Die früheren Bände dieser Annalen enthalten viele Arbeiten von Nöllner, aber keine über den vorliegenden Gegenstand. So lange mir nicht die frühere Mittheilung von Nöllner vorliegt, muss ich diese Angabe von Becker für irrthümlich halten.

Die abgekürzte Methode rührt von Dr. Frank her. Er löst das zu untersuchende Kalisalz, meistens Chlorkalium, in der genügenden Menge gesättigter Weinsteinlösung, fügt dann eine Lösung von doppelt weinsaurem Natron in gesättigter Weinsteinlösung hinzu, lässt verschlossen abkühlen, um die Ausscheidung des Weinsteins zu befördern, zieht die

überstehende Flüssigkeit mit Aspiration ab, und titrirt den ausgeschiedenen Weinstein mit normaler Kalilösung. Da sich der Weinstein erst in längerer Zeit absetzt, so wird wohl ein Stehen über Nacht angezeigt sein. Das Abziehen der Flüssigkeit verrichtet Frank mit einer kleinen Saugpumpe. Ebenso sicher und viel bequemer geschieht es durch einen gläsernen Heber, dessen Ausflussende mit einem Quetschhahne versehen ist; durch vorsichtiges Oeffnen kann man der Flüssigkeit jede Bewegung geben, so dass kein Theil des Niederschlags mit aufgesogen wird. Auch liesse sich der Niederschlag auf einem Filtrum sammeln, und nach dem Abfliessen mit einer kleinen Centrifugalmaschine (Fig. 147) trocken

Fig. 147.



Centrifugalmaschine.

schwingen und dann sogleich titriren. Das Bedürfniss einer abgekürzten Methode zur annähernden Bestimmung des Kalis bei der Stassfurter Kaliindustrie hat zu diesem Verfahren geführt, bei welchem die von mir vorgeschlagene Eindampfung der Trockne und Auswaschung mit Weinsteinlösung auf dem Filtrum umgangen wird. Auch in der abgekürzten Methode war der Weinstein mehremal mit gesättigter Weinsteinlösung ausgewaschen worden, die Trennung der Flüssigkeit aber durch Wegsaugen statt durch Filtriren bewirkt worden.

Die Methode lässt sich auch in der Art ausführen, dass man das Chlorkalium, fein gepulvert und abgewogen, unmittelbar in einer genügenden Menge der Lösung von saurem weinsauren Natron in gesättigter Weinsteinlösung abschüttelt, absetzen lässt und eine Nacht stehen lässt. Alsdann wird die Flüssigkeit abgezogen, mehreremal mit Weinsteinlösung ausgewaschen und dann heiss mit Normalkali und Lackmus titrirt.

1,962 Grm. Chlorkalium so behandelt erforderten 25,9 CC. Normalkali; dies mit 0,0746 ($^1/_{1000}$ At. Chlorkalium) multiplicirt giebt 1,932 Grm. Chlorkalium statt 1,962 Grm. 2 Grm. reines schwefelsaures Kali, fein zerrieben und mit doppelt weinsaurem Natron in einem Stöpselglase öfter geschüttelt, dann mit Weinsteinlösung abgewaschen, erforderten 23 CC. Normalkali $= 23 \times 0{,}0871 = 2{,}0033$ Grm. schwefelsaurem Kali statt 2 Grm.

Die Menge der zuzusetzenden weinsauren Natronlösung kann man für jedes Kalisalz vorher berechnen, indem man 10 CC. der weinsauren Natronlösung mit Normalkali titrirt. Sie muss dann etwas mehr betragen, als der aus dem Kalisalz möglicher Weise entstehende Weinstein, selbst wenn das Kalisalz chemisch rein wäre. 2 Grm. Chlorkalium würden im höchsten Falle $\frac{2}{0{,}0746} = 26{,}8$ CC. Normalkali erfordern. Man muss also wenigstens so viel der sauren weinsauren Natronlösung zusetzen, dass sie 26,8 bis 27 CC. Normalalkali sättigen, welches man einfür allemal für die vorhandene Lösung durch obigen Probeversuch feststellt.

Ein äusserlicher Uebelstand bei dieser Methode ist die Zersetzbarkeit der Weinsteinlösung durch Schimmelbildung. Wenn sie eine Zeitlang gestanden hat, so schwimmen ganze Wolken von einem Pilze darin herum. Diese Schimmelbildung wird durch die Abwesenheit jeder Spur Schwefelsäure sehr verhindert. Man setzt deshalb eine kleine Menge Chlorbaryum zu, wodurch die Schwefelsäure entfernt wird.

Anleitung

zum

Gebrauch der folgenden Tafel.

Die Tafel erleichtert die Berechnung, indem sie Multiplicationen in Additionen verwandelt.

Gesetzt, man habe zur Sättigung einer gewogenen Menge Pottasche 156,5 CC. Normalprobesäure verbraucht und wolle das dieser Menge entsprechende reine kohlensaure Kali berechnen. Wir finden kohlensaures Kali unter Nr. 10 der Tafel.

Darnach entsprechen

Normalprobeflüssigkeit		kohlens. Kali		
100	CC.	6,911	Grm.	(das Komma zwei Stellen rechts)
50	„	3,4555	„	(das Komma eine Stelle rechts)
6	„	0,41466	„	(das Komma unverändert)
0,5	„	0,034555	„	(das Komma eine Stelle links)
156,5	CC.	10,815715	Grm.	

Tabel

der Multipla der in der fünften Colonne in den Rubriken der Paragraphen enthaltenen Zahlen.

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit; Aq. bedeutet Atom Wasser.

Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Natrium	N	0,023	0,046	0,069	0,092	0,115	0,138	0,161	0,184	0,207
2	Natron, wasserleeres . .	N	0,031	0,062	0,093	0,124	0,155	0,186	0,217	0,248	0,279
3	Natronhydrat	N	0,040	0,080	0,120	0,160	0,200	0,240	0,280	0,320	0,360
4	Trockn. kohlens. Natron	N	0,053	0,106	0,159	0,212	0,265	0,318	0,371	0,424	0,477
5	Kryst. kohlens. Natr. (10 Aq).	N	0,143	0,286	0,429	0,572	0,715	0,858	1,001	1,144	1,287
6	Dopp. kohlens. Natr. (1 Aq.)	N	0,084	0,168	0,252	0,336	0,420	0,504	0,588	0,672	0,756
7	Kalium	N	0,03911	0,07822	0,11733	0,15644	0,19555	0,23466	0,27377	0,31288	0,35199
8	Kali	N	0,04711	0,09422	0,14133	0,18844	0,23555	0,28266	0,32977	0,37688	0,42399
9	Kalihydrat (1 Aq.) . .	N	0,05611	0,11222	0,16833	0,22444	0,28055	0,33666	0,39277	0,44888	0,50499
10	Kohlens. Kali, wasserleer	N	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199
11	Dopp. kohlens. Kali (1 Aq.)	N	0,10011	0,20022	0,30033	0,40044	0,50055	0,60066	0,70077	0,80088	0,90099
12	Ammoniak	N	0,017	0,034	0,051	0,068	0,085	0,102	0,119	0,136	0,153
13	Salmiak	N	0,05346	0,10692	0,16038	0,21384	0,26730	0,32076	0,37422	0,42768	0,48114
14	Calcium	N	0,020	0,040	0,060	0,080	0,100	0,120	0,140	0,160	0,180
15	Kalk	N	0,028	0,056	0,084	0,112	0,140	0,168	0,196	0,224	0,252
16	Kohlensaurer Kalk . .	N	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450
17	Chlorcalcium	N	0,05546	0,11092	0,16638	0,22184	0,27730	0,33276	0,38822	0,44368	0,49914
18	Kryst. Chlorcalcium (6 Aq.)	N	0,10946	0,21892	0,32838	0,43784	0,54730	0,65676	0,76622	0,87568	0,98514
19	Schwefelsaurer Kalk . .	N	0,068	0,136	0,204	0,272	0,340	0,408	0,476	0,544	0,612
20	Gyps (2 Aq.)	N	0,086	0,172	0,258	0,344	0,430	0,516	0,602	0,688	0,774
21	Salpetersaurer Kalk . .	N	0,082	0,164	0,246	0,328	0,410	0,492	0,574	0,656	0,738
22	Baryum	N	0,06859	0,13718	0,20577	0,27436	0,34295	0,41154	0,48013	0,54872	0,61731
23	Baryt	N	0,07659	0,15318	0,22977	0,30636	0,38295	0,45954	0,53613	0,61272	0,68931
24	Barythydrat (1 Aq.) . .	N	0,08559	0,17118	0,25677	0,34236	0,42795	0,51354	0,59913	0,68472	0,77031
25	Barytkrystalle (9 Aq.) .	N	0,15759	0,31518	0,47277	0,63036	0,78795	0,94554	1,10313	1,26072	1,41831
26	Kohlensaurer Baryt . .	N	0,09859	0,19718	0,29577	0,39436	0,49295	0,59154	0,69013	0,78872	0,88731
27	Chlorbaryum (wasserleer)	N	0,10405	0,20810	0,31215	0,41620	0,52025	0,62430	0,72835	0,83240	0,93645
28	Salpetersaurer Baryt . .	N	0,13059	0,26118	0,39177	0,52236	0,65295	0,78354	0,91413	1,04472	1,17531

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
29	Strontium	N	0,04367	0,08734	0,13101	0,17468	0,21835	0,26202	0,30569	0,34936	0,39303
30	Strontian	N	0,05167	0,10334	0,15501	0,20668	0,25835	0,31002	0,36169	0,41336	0,46503
31	Kohlensaurer Strontian .	N	0,07367	0,14734	0,22101	0,29468	0,36835	0,44202	0,51569	0,58936	0,66303
32	Chlorstrontium (wasserleer)	N	0,07913	0,15826	0,23739	0,31652	0,39565	0,47478	0,55391	0,63304	0,71217
33	Salpetersaurer Strontian	N	0,10567	0,21134	0,31701	0,42268	0,52835	0,63402	0,73969	0,84536	0,95103
34	Kohlenstoff	N	0,006	0,012	0,018	0,024	0,030	0,036	0,042	0,048	0,054
35	Kohlensäure	N	0,022	0,044	0,066	0,088	0,110	0,132	0,154	0,176	0,198
36	Zink	N	0,03253	0,06506	0,09759	0,13012	0,16265	0,19518	0,22771	0,26024	0,29277
37	Zinkoxyd	N	0,04053	0,08106	0,12159	0,16212	0,20265	0,24318	0,28371	0,32424	0,36477
38	Bittererde	N	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,44	0,16	0,18
39	Blei	N	0,10357	0,20714	0,31071	0,41428	0,51785	0,62142	0,72499	0,82856	0,93213
40	Bleioxyd	N	0,11157	0,22314	0,33471	0,44628	0,55785	0,66942	0,78099	0,89256	1,00413
41	Schwefelsaures Natron .	N	0,071	0,142	0,213	0,284	0,355	0,426	0,497	0,563	0,639
42	Glaubersalz (10 Aq.) . .	N	0,161	0,322	0,483	0,644	0,805	0,966	1,127	1,288	1,449
43	Schwefelsaures Kali . .	N	0,08711	0,1742	0,2613	0,3484	0,4355	0,5226	0,6097	0,6968	0,7839
44	Salzsäure	N	0,03646	0,07292	0,10938	0,14584	0,18230	0,21876	0,25522	0,29168	0,32814
45	Salpetersäure (wasserleer)	N	0,054	0,108	0,162	0,216	0,270	0,324	0,378	0,432	0,486
46	Schwefelsäure (wasserleer)	N	0,040	0,080	0,120	0,160	0,200	0,240	0,280	0,320	0,360
47	Schwefelsäurehydrat . .	N	0,049	0,098	0,147	0,196	0,245	0,294	0,343	0,392	0,441
48	Saur. schwefels. Kali (1 Aq.)	N	0,13611	0,27222	0,40833	0,54444	0,68055	0,81666	0,95277	1,08888	1,22499
49	Saur. schwefels. Natr. (1 Aq.)	N	0,120	0,240	0,360	0,480	0,600	0,270	0,840	0,960	1,080
50	1/3 At. Thonerde . . .	N	0,0196	0,0392	0,0588	0,0784	0,0980	0,1176	0,1372	0,1568	0,1764
51	1/3 At. Kalialaun (24 Aq.)	N	0,1818	0,3636	0,5454	0,7272	0,9090	1,0908	1,2726	1,4544	1,6362
52	Essigsäure	N	0,051	0,102	0,153	0,204	0,255	0,306	0,357	0,408	0,459
53	Eisessig	N	0,060	0,120	0,180	0,240	0,300	0,360	0,420	0,480	0,540
54	Weinsäure (wasserleer) .	N	0,066	0,132	0,198	0,264	0,330	0,396	0,462	0,528	0,594
55	Kryst. Weinsäure . . .	N	0,075	0,150	0,225	0,300	0,375	0,450	0,525	0,600	0,675
56	Weinstein (1 Aq.) . . .	N	0,18811	0,37622	0,56433	0,75244	0,94055	1,12866	1,31677	1,50488	1,59299
57	Citronensäure (wasserleer)	N	0,060	0,120	0,180	0,240	0,300	0,360	0,420	0,480	0,540
58	Kryst. Citronensäure (1 Aq.)	N	0,069	0,138	0,207	0,276	0,345	0,414	0,483	0,552	0,621

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz	Normal oder $^1/_{10}$ Normal.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
58a	Citronensäure ($1^1/_2$ Aq.)	N	0,07	0,14	0,21	0,28	0,35	0,42	0,49	0,56	0,63
58b	Doppelt weinsaures Natron	N	0,19	0,38	0,57	0,76	0,95	1,14	1,33	1,52	1,71
59	Kleesäure (wasserleer)	N	0,036	0,072	0,108	0,144	0,180	0,216	0,252	0,288	0,324
60	Kryst. Kleesäure (3 Aq.)	N	0,063	0,126	0,189	0,252	0,315	0,378	0,441	0,504	0,567
61	Kleesalz (3 Aq.)	N	0,14611	0,29222	0,43833	0,58444	0,73055	0,87666	1,02277	1,16888	1,31499
62	Vierf. kleesaur. Kali (3 Aq.)	N	0,21811	0,43622	0,65433	0,87244	1,09055	1,30866	1,52677	1,74488	1,96299
63	Essigäther	N	0,088	0,176	0,264	0,352	0,440	0,528	0,616	0,704	0,792
64	2 At. Eisen	$^1/_{10}$N	0,0056	0,0112	0,0168	0,0224	0,0280	0,0336	0,0392	0,0448	0,0504
65	2 At. Eisenoxydul	$^1/_{10}$N	0,0072	0,0144	0,0216	0,0288	0,0360	0,0432	0,0504	0,0576	0,0648
66	1 At. Eisenoxyd	$^1/_{10}$N	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
67	2 At. kohlens. Eisenoxydul	$^1/_{10}$N	0,0116	0,0232	0,0348	0,0164	0,0580	0,0696	0,0812	0,0928	0,1044
68	2 At. kryst. Eisenvitr. (7 Aq.)	$^1/_{10}$N	0,0278	0,0556	0,0834	0,1112	0,1390	0,1668	0,1946	0,2224	0,2502
69	Manganhyperoxyd	$^1/_{10}$N	0,004357	0,008714	0,013071	0,017428	0,021785	0,026142	0,030499	0,034856	0,039213
70	Freier Sauerstoff	$^1/_{10}$N	0,0008	0,0016	0,0024	0,0032	0,0040	0,0048	0,0056	0,0064	0,0072
71	Wasserleere Kleesäure	N	0,036	0,072	0,108	0,144	0,180	0,216	0,252	0,288	0,324
72	Kryst. Kleesäure	N	0,063	0,126	0,189	0,252	0,315	0,378	0,441	0,504	0,567
73	Indigo	N	0,07415	0,14830	0,22245	0,29660	0,37075	0,44490	0,51905	0,59320	0,66735
74	2 At. Kupfer	N	0,06336	0,12672	0,19008	0,25344	0,31680	0,38016	0,44352	0,50688	0,57024
75	1 At. Kupferoxydul	N	0,07136	0,14272	0,21408	0,28544	0,35680	0,42816	0,49952	0,57088	0,64224
76	2 At. Kupferoxyd	N	0,07936	0,15872	0,23808	0,31744	0,39680	0,47616	0,55552	0,63488	0,71424
77	2 At. tr. Kupfervitriol	N	0,15936	0,31872	0,47808	0,63744	0,79680	0,95616	1,11552	1,27488	1,43424
78	2 At. kr. Kupfervitr. (5 Aq.)	N	0,24936	0,49872	0,74808	0,99744	1,24680	1,49616	1,74552	1,99488	2,24424
79	2 At. Eisen	$^1/_{10}$N	0,0056	0,0112	0,0168	0,0224	0,0280	0,0336	0,0392	0,0448	0,0504
80	1 At. Eisenoxyd	$^1/_{10}$N	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
81	2 At. kryst. Eisenvitr. (7 Aq.)	$^1/_{10}$N	0,0278	0,0556	0,0834	0,1112	0,1390	0,1668	0,1946	0,2224	0,2502
82	2 At. kr. schwefels. Eisenoxydul-Ammon (6 Aq.)	$^1/_{10}$N	0,0392	0,0784	0,1176	0,1568	0,1960	0,2352	0,2744	0,3136	0,3528
83	2 At. Kupfer	$^1/_{10}$N	0,006336	0,012672	0,019008	0,025344	0,031680	0,038016	0,044352	0,050688	0,057024
84	1 At. Kupferoxydul	$^1/_{10}$N	0,007136	0,014272	0,021408	0,028544	0,035680	0,042816	0,049952	0,057088	0,064224
85	2 At. Kupferoxyd	$^1/_{10}$N	0,007936	0,015872	0,023808	0,031744	0,039680	0,047616	0,055552	0,063488	0,071424

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
86	2 At. tr. Kupfervitriol .	1/10N	0,015936	0,031872	0,047808	0,063744	0,079680	0,095616	0,111552	0,127488	0,143424
87	2 At. kr. Kupfervitr. (5 Aq.)	1/10N	0,024936	0,049872	0,074808	0,099744	0,124680	0,149616	0,174552	0,199488	0,224424
88	Jod	1/10N	0,0127	0,0254	0,0381	0,0508	0,0635	0,0762	0,0889	0,1016	0,1143
89	Jodkalium	1/10N	0,016611	0,033222	0,049833	0,066444	0,083055	0,099666	0,116277	0,132888	0,149499
90	1/6 At. Jod	1/10N	0,0021166	0,0042332	0,0063498	0,0084664	0,0105830	0,0126996	0,0148162	0,0169328	0,0190494
91	2 At. unterschwefl. Säure	1/10N	0,0096	0,0192	0,0288	0,0384	0,0480	0,0516	0,0672	0,0768	0,0864
92	2 At. unterschwefligsaur. Natron (5 Aq.)	1/10N	0,0248	0,0496	0,0744	0,0992	0,1240	0,1488	0,1736	0,1984	0,2232
93	Chlor	1/10N	0,003546	0,007092	0,010638	0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
94	Brom	1/10N	0,008	0,016	0,024	0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
95	1/2 At. Cyan	1/20N	0,0013	0,0026	0,0039	0,0052	0,0065	0,0078	0,0091	0,0104	0,0117
96	1/2 At. Cyankalium . .	1/10N	0,0032555	0,0065110	0,0097605	0,0130220	0,0162775	0,0195330	0,0227885	0,0260440	0,0292995
97	Schweflige Säure . . .	1/10N	0,0032	0,0064	0,0096	0,0128	0,0160	0,0192	0,0224	0,0256	0,0288
98	1/2 At. Antimon . . .	1/10N	0,0061	0,0122	0,0183	0,0244	0,0305	0,0366	0,0427	0,0488	0,0549
99	1/2 At. Antimonoxyd . .	1/10N	0,0073	0,0146	0,0219	0,0292	0,0365	0,0438	0,0511	0,0584	0,0657
100	Ferridcyankalium . .	1/10N	0,032933	0,065866	0,098799	0,131732	0,164665	0,197598	0,230531	0,263464	0,296397
101	2 At. Kupfer	1/10N	0,006336	0,012672	0,019008	0,025344	0,031686	0,038016	0,044352	0,050688	0,057024
102	2 At. Kupferoxyd . .	1/10N	0,007936	0,015872	0,023808	0,031744	0,039680	0,047616	0,055552	0,063488	0,071424
103	1/6 At. Chlorsäure . .	1/10N	0,0012577	0,0025154	0,0037731	0,0060308	0,0062885	0,0075462	0,0088039	0,0100616	0,0113193
104	1/6 At. chlorsaur. Kali .	1/10N	0,0020428	0,0040856	0,0061284	0,0081712	0,0102140	0,0122568	0,0142996	0,0163424	0,0183852
105	1/6 At. Jodsäure . . .	1/10N	0,002783	0,005566	0,008349	0,011132	0,013915	0,016698	0,019481	0,022264	0,025047
106	1/6 At. jodsaures Kali .	1/10N	0,003568	0,007176	0,010764	0,014352	0,017940	0,021528	0,025116	0,027704	0,032292
107	1/6 At. Bromsäure . .	1/10N	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012	0,014	0,016	0,018
108	1/6 At. bromsaures Kali .	1/10N	0,002785	0,005570	0,008355	0,011140	0,013925	0,016710	0,019495	0,022280	0,025065
109	2/3 At. Chrom	1/10N	0,0016746	0,0033492	0,0050238	0,0066984	0,0083730	0,0100476	0,0117222	0,0133968	0,0150714
110	1/3 At. Chromoxyd . .	1/10N	0,002549	0,005098	0,007647	0,010196	0,012745	0,015294	0,017843	0,020392	0,022941
111	2/3 At. einf. chroms. Kali	1/10N	0,00649	0,01298	0,01947	0,02596	0,03245	0,03894	0,04543	0,05192	0,05841
112	1/3 At. dopp. chroms. Kali	1/10N	0,004919	0,009838	0,014757	0,019676	0,024595	0,029514	0,034433	0,039352	0,044271
113	2 At. Kobalt	1/10N	0,005898	0,011796	0,017694	0,023592	0,029490	0,035388	0,041286	0,047184	0,053082
114	2 At. Kobaltoxydul . .	1/10N	0,007498	0,014996	0,022494	0,029992	0,039490	0,044988	0,052486	0,059984	0,067482

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz	Normal oder $^1/_{10}$ Normal.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
115	1 At. Kobaltoxyd . . .	$^1/_{10}$N	0,008298	0,016596	0,024894	0,033192	0,041490	0,049788	0,058086	0,066384	0,074682
116	2 At. Nickel	$^1/_{10}$N	0,0059	0,0118	0,0177	0,0236	0,0295	0,0354	0,0413	0,0472	0,0531
117	2 At. Nickeloxydul . .	$^1/_{10}$N	0,0075	0,0150	0,0225	0,0300	0,0375	0,0450	0,0525	0,0600	0,0675
118	1 At. Nickeloxyd . . .	$^1/_{10}$N	0,0083	0,0166	0,0249	0,0332	0,0415	0,0498	0,0581	0,0664	0,0747
119	3 At. Cer	$^1/_{10}$N	0,0138	0,0276	0,0414	0,0552	0,0690	0,0828	0,0966	0,1104	0,1242
120	3 At. Ceroxydul . . .	$^1/_{10}$N	0,0162	0,0324	0,0486	0,0648	0,0810	0,0972	0,1134	0,1296	0,1458
121	1 At. Ceroxydoxydul .	$^1/_{10}$N	0,0170	0,0340	0,0510	0,0680	0,0850	0,1020	0,1190	0,1360	0,1530
122	Chlor	$^1/_{10}$N	0,003546	0,007092	0,010638	0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
123	Bleichsalze als freies Chlor	$^1/_{10}$N	0,003546	0,007092	0,010638	0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
124	2 At. Cyan	$^1/_{10}$N	0,0052	0,0104	0,0156	0,0208	0,0260	0,0312	0,0364	0,0416	0,0468
125	2 At. Cyanwasserstoff .	$^1/_{10}$N	0,0054	0,0108	0,0162	0,0216	0,0270	0,0324	0,0378	0,0432	0,0486
126	2 At. Cyankalium . .	$^1/_{10}$N	0,013022	0,026044	0,039066	0,052088	0,065110	0,078132	0,091154	0,104176	0,117198
127	Chlor	$^1/_{10}$N	0,003546	0,007092	0,010638	0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
128	Chlorkalium	$^1/_{10}$N	0,007457	0,014914	0,022371	0,029828	0,037285	0,044742	0,052199	0,059656	0,067113
129	Chlornatrium	$^1/_{10}$N	0,005846	0,011692	0,017538	0,023384	0,029230	0,035076	0,040922	0,046768	0,052614
130	Chlorammonium . . .	$^1/_{10}$N	0,005346	0,010692	0,016038	0,021384	0,026730	0,032076	0,037422	0,042768	0,048114
131	Chlorsilber	$^1/_{10}$N	0,014343	0,028686	0,043029	0,057372	0,071715	0,086058	0,100401	0,114744	0,129087
132	Silber	$^1/_{10}$N	0,010797	0,021594	0,032391	0,043188	0,053985	0,064782	0,075579	0,086376	0,097173
133	Quecksilberoxydul . .	$^1/_{10}$N	0,0208	0,0416	0,0624	0,0832	0,1040	0,1248	0,1456	0,1664	0,1872
134	Wasserleere Schwefelsäure	$^1/_{10}$N	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020	0,024	0,028	0,032	0,036
135	Schwefelsäurehydrat . .	$^1/_{10}$N	0,0049	0,098	0,0147	0,0196	0,0245	0,0294	0,0343	0,0392	0,0441
136	Schwefels. Kali . . .	$^1/_{10}$N	0,008711	0,017422	0,026133	0,034844	0,043555	0,052266	0,060977	0,069688	0,078399
137	Schwefels. Natron . .	$^1/_{10}$N	0,0071	0,0142	0,0213	0,0284	0,0355	0,0426	0,0497	0,0568	0,0639
138	Blei	$^1/_{10}$N	0,010357	0,020714	0,031071	0,041428	0,051785	0,062142	0,072499	0,082856	0,093213
139	Bleioxyd	$^1/_{10}$N	0,011157	0,022314	0,033471	0,044628	0,055785	0,066942	0,078099	0,089256	0,100413
140	2 At. Jod	$^1/_{10}$N	0,0254	0,0508	0,0762	0,1016	0,1270	0,1524	0,1778	0,2032	0,2286
141	2 At. Jodkalium . . .	$^1/_{10}$N	0,033222	0,066444	0,099666	0,128888	0,161110	0,193332	0,225554	0,257776	0,290007
142	Schwefelwasserstoff . .	$^1/_{10}$N	0,0017	0,0034	0,0051	0,00068	0,0085	0,0102	0,0119	0,0136	0,0153

Vollständige Apparate zur Maassanalyse.

Die Bearbeitung des vorliegenden Werkes gab zu der Erfindung derjenigen Methoden Veranlassung, welche für sich richtige und unter einander stimmende Apparate zu construiren erlaubten. Sämmtliche Raumgrössen beziehen sich auf das Repsold'sche Kilogramm (S. 38) mit Berücksichtigung der Correctionsgrössen von Schuhmacher und Repsold, und zwar ist die Einheit des Raumes derjenige Raum, den ein Gramm des genannten Kilogramms destillirtes Wasser bei 14° R. oder 17,5° Cent. einnimmt. Dadurch stimmen alle Apparate mit einander überein. Es ist überall der Grundsatz festgehalten worden, die Instrumente durch diejenige Operation zu graduiren, mit der sie bei der Anwendung gebraucht werden. So werden die Büretten und Pipetten durch Auslaufenlassen, die 1000, 500, 300 CC. Flaschen durch Einfüllen, die 100 CC. Flaschen durch Auslaufen graduirt.

Die Pipetten sind auf Abstrich oder Antupfen graduirt (S. 30).

Die 100 CC. Flaschen, welche zum Brechen von 300 CC. Flüssigkeit bestimmt sind, lassen schief gehalten und mit Anstrich 100 CC. auslaufen. Der Kreisstrich im Halse ist entsprechend mit A (Ausgiessen) oder mit E (Eingiessen) bezeichnet. Erfahrungsmässig finden sich in einem Centner sehr guter Glasröhren kaum ein halbes Pfund derselben, die ganz calibrisch sind. Dadurch entsteht eine Ungleichheit der Längen der einzelnen Cubikcentimeter. Dieselbe ist bis jetzt nur in der Art berücksichtigt worden, dass man von 10 zu 10 CC. an den Röhren ablas, und dann diese Entfernung in 50 (für 5tel CC.) oder in 100 gleiche Theile (für 10tel CC.) eintheilte. Dadurch sind die einzelnen CC. jeder Abtheilung einander gleich, dagegen ungleich jedem CC. der folgenden Abtheilung. Darnach fällt 5 CC. genau in die Mitte zwischen 0 und 10, und 15 CC. genau in die Mitte zwischen 10 und 20 CC. Es ist aber einleuchtend, dass, wenn die Länge 0 bis 10 nicht gleich der Länge 10 bis 20 ist, dass dann auch nicht die Zahlen 5 und 15 in der Mitte liegen können. Wollte man auch von 5 zu 5 CC. ablesen, so bliebe derselbe Vorwurf für die einzelnen 5 CC. jeder Abtheilung bestehen. Es wurde, um dies zu beseitigen, eine Theilmaschine construirt, welche durch das

blosse Einstellen der Punkte 0, 10 und 20 CC. erlaubt, sämmtliche Unterabtheilungen richtig zu theilen, so dass bei einer stark conischen Röhre alle Entfernungen zweier Striche, selbst für 10tel CC., nach einer Seite hin proportional und richtig wachsen oder fallen. Während nach der allgemein üblichen Theilung nur die calibrischen Röhren richtig getheilt sein können, wird nach dieser Methode jede Röhre richtig getheilt hervorgehen. Andere, als in dem Verzeichniss aufgeführte Apparate werden nicht abgegeben, so wie auch keine titrirte Flüssigkeiten und reine Stoffe. Bestellungen an die Adresse des Verfassers in Bonn.

Dr. Mohr.

		Thlr.	Sgr.
1) Quetschhahnbüretten, mit Ausflussspitze und elastischer Klemme montirt, bis 59 CC.		1	10
Dieselben von 60 bis 69 CC.	in 5tel CC.	1	12½
Dieselben von 70 bis 79 CC.		1	15
Dieselben von 80 bis 89 CC.		1	17½
Dieselben von 90 bis 99 CC.		1	20
Dieselben von 100 bis 109 CC.		2	
Dieselben von 110 bis 129 CC.		2	5
Dieselben von 130 bis 150 CC.		2	10
Dieselben bis 35 CC.	in 10tel CC.	1	10
Dieselben von 36 bis 50 CC.		1	20
2) Quetschhahnbüretten zum Ab- und Zufluss (S. 15) mit 2 Quetschhähnen mit Kautschukrohr bis 60 CC.		2	10
bis 80 CC.		2	20
3) Chamäleonbüretten mit Holzfuss, innerem Ausflussrohr und Blaserohr (S. 21, Fig. 28) in 5tel CC. getheilt,			
bis 35 CC.		1	20
36 bis 59 CC.		2	—
60 bis 79 CC.		2	10
80 bis 100		2	15
Mit Blasekugel (S. 24, Fig. 30) in 5tel CC. getheilt,			
60 bis 79 CC.		2	15
80 bis 100 CC.		2	25
4) Handpipetten zu 10 bis 12 CC. in 10tel CC.		—	15
Dieselben von 13 bis 20 CC.		—	20
Dieselben unter 10 CC.		—	7½
Dieselben zu 1 CC. in 100tel CC.		—	15
5) Vollpipetten zu Abstrich graduirt mit Kreisstrich im Halse,			
zu 100 CC.		—	20
zu 50 CC.		—	15
zu 10 CC.		—	10

	Thlr.	Sgr.
6) Maassflaschen mit Kreisstrich im Halse,		
zu 1000 CC.	1	—
zu 500 CC.	—	20
zu 300 CC.	—	15
zu 250 CC.	—	15
zu 200 CC.	—	15
zu 100 CC.	—	10
7) Mischcylinder mit Glasstopfen (S. 41, Fig. 61) von 10 zu 10 CC.	2	—
8) Etagèren mit massiver, runder, dreifüssiger Porzellanplatte, eiserner Stange, zu 6 Büretten	2	15
9) Etagèren zu Pipetten (S. 34, Fig. 52)	1	15
10) Quetschhähne von Messing	—	4
„ von Horn	—	4
11) Kohlensäureverschluckungsröhre	—	4
12) Säurenachfliessröhre	—	4
13) „ montirt mit Quetschhahn	—	10
14) Vollständige Titrirapparate:		
1) Etagère mit Porzellanfuss	2	15
2) 4 Büretten zu 5tel, 2 zu 10tel CC.	8	20
3) 1 Chamäleonbürette mit Blaserohr	2	—
4) 1 Mischcylinder	2	—
5) 1 Flasche zu 1000, 500, 300, 2 zu 100 CC.	2	25
6) 1 Pipette zu 100, 50, 2 zu 10 CC.	1	25
7) 1 Pipette zu 10 bis 12 CC. in 10tel	—	15
	20	10
15) Detonationsröhren mit 2 eingeschmolzenen Platinspitzen, in 5tel CC. getheilt,		
zu 80 CC.	2	10
zu 100 CC.	2	25
16) Eine 100 CC. Flasche mit engem Halse, Kreisstrich im Halse für 100 Grm. dest. Wasser bei 14° R., Gegengewichtflasche = Flasche + 100 Grm., zur Bestimmung des specif. Gewichtes von Flüssigkeiten, mit 5 Decimalen	1	15
17) Aetherschüttelröhren für Apotheker, welche 100tel des Volums direct getheilt enthalten und $^1/_{200}$ abschätzen lassen, mit Holzfuss	—	25
Verpackung besonders, für vollständige Titrirapparate Nr. 14	1	—

Alphabetisches Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Verbesserungen.

Seite 44	Zeile	15	v. o.	statt 1,2 lies: 1,1.
„ 121	„	18	v. u.	statt desselben lies: derselben.
„ 144	„	10	v. u.	statt 2 At. lies: 3 At.
„ 300	„	6	v. u.	statt 0,04357 lies: 0,004357.
„ 304	„	20	v. u.	statt S_2O_3 lies: S_2O_2.
„ 414	„	6	v. u.	statt Baryt lies: Kali.
„ 493	„	4	v. o.	statt a lies: d.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Graham-Otto's

ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Vierte umgearbeitete Auflage.

5 Bände, in 9 Abtheilungen (Theilen). gr. 8. Satinirt. Velinpapier. Geh.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Stahlstichtafel.

Die vierte Auflage von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie erscheint in fünf Bänden, von denen

der erste, in zwei einzeln verkäuflichen Abtheilungen (Theilen), das Physikalische und Theoretische der Chemie, bearbeitet von den Herren Buff und Kopp, Professoren an den Universitäten Giessen und Heidelberg;

der zweite, in drei Abtheilungen (Theilen), die anorganische Chemie, bearbeitet von Herrn Medicinalrath Otto, Professor am Collegio Carolino zu Braunschweig;

der dritte, vierte und fünfte die organische Chemie, bearbeitet von Herrn Kolbe, Professor an der Universität Leipzig, enthält.

Jeder dieser Bände besteht unabhängig von den übrigen auch als selbständiges Werk.

Von dieser vierten Auflage des Gesammtwerkes sind ausgegeben:

der erste Band, in zwei einzeln verkäuflichen Abtheilungen, gleich vollständig (Preis der ersten Abtheilung 3 Thlr., der zweiten 2 Thlr.);

vom zweiten Bande, die erste Abtheilung complet in 13 Lieferungen, von der zweiten Abtheilung die erste bis neunte Lieferung, die dritte Abtheilung complet in 12 Lieferungen, jede Lieferung zum Preise von 15 Sgr.;

vom dritten bis fünften Bande erschienen bereits vollständig der dritte Band (Preis $5\frac{1}{2}$ Thlr.), der vierte Band (Preis 5 Thlr.) und vom fünften Bande die zweite Abtheilung, bearbeitet von Herrn Professor H. v. Fehling in Stuttgart (Preis $3\frac{1}{2}$ Thlr.). Die erste Abtheilung befindet sich unter der Presse.

Die typographische Räumlichkeit ist durch etwas engern Satz, bei ungemein klarem Schnitt der Typen und dem sorgfältigsten Drucke, wesentlich erweitert; auch ist die Zahl der Abbildungen sehr vermehrt worden. Doch bleibt der Preis der der früheren Auflagen, nämlich 1 Thlr. für jede Doppellieferung von 12 Bogen.

Jede Buchhandlung ist ausserdem in den Stand gesetzt, auf 6 auf einmal bezogene Exemplare ein Frei-Exemplar zu gewähren, was da, wo mehrere leicht für den Ankauf einer Anzahl Exemplare zusammentreten können, bei Lehranstalten, in pharmaceutischen und gewerblichen Kreisen, von Interesse sein dürfte.
